

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 392**

51 Int. Cl.:

B01J 14/00 (2006.01)
B01D 11/04 (2006.01)
C07C 17/16 (2006.01)
C07C 45/72 (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)
C11B 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2005 PCT/US2005/046630**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.08.2006 WO06083427**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2005 E 05857183 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 1827644**

54 Título: **Utilización de reactores de película de fibra para efectuar la extracción entre dos componentes inmiscibles**

30 Prioridad:

22.12.2004 US 639444 P

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

09.04.2019

73 Titular/es:

**CHEMTOR, LP (100.0%)
104 Inwood Drive
San Marcos, TX 78666, US**

72 Inventor/es:

MASSINGILL, JOHN LEE

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 708 392 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

Utilización de reactores de película de fibra para efectuar la extracción entre dos componentes inmiscibles.

5 **Solicitudes relacionadas**

La presente solicitud reivindica los derechos de prioridad con respecto a la solicitud provisional de Estados Unidos nº de serie 60/639.444, presentada el 22 de diciembre de 2004.

10 **Financiación gubernamental**

La presente invención se realizó con el apoyo del programa *Small Business Innovative Research* de la *National Science Foundation*, número de contrato DMI-0232067 y el programa *Small Business Innovative Research* del Department of Agriculture, número de contrato 2005-33610-15504.

15

Campo de la invención

La presente invención se refiere, en general, a reactores/contactores de fibra y, específicamente, a procedimientos que utilizan tales dispositivos para efectuar la separación y la reacción entre dos componentes de reacción inmiscibles utilizando catalizadores de transferencia de fase y codisolventes.

20

Antecedentes de la invención

La presente invención posibilita la reacción entre constituyentes de dos fluidos inmiscibles con el fin de producir productos finales deseables. Actualmente, esto se consigue mediante la realización de dispersiones de una fase en la otra, para generar pequeñas gotitas con una gran área de superficie, donde pueden tener lugar la transferencia de masa y reacción, tal como se describe en *Liquid-Liquid and Solid-Solid Systems*, en *Chemical Engineer's Handbook*, 21-1 - 21-29, 5ª ed., (Robert H. Perry & Cecil H. Chilton eds., McGraw-Hill 1973). Se utilizan dispersiones para lavar impurezas solubles en agua de corrientes de procedimiento orgánico, para neutralizar corrientes de procedimiento orgánico mediante la extracción de compuestos de ácido y base de corrientes de procedimiento orgánico, y efectuar reacciones químicas entre componentes de dos corrientes. Para las reacciones químicas, se utilizan frecuentemente catalizadores de transferencia de fase para mejorar la transferencia de masa a través de la superficie de contacto de las gotitas, tal como se describe en *Phase-Transfer Catalysis: Fundamentals, Applications, and Industrial Perspectives*, (Charles M. Starks, Charles L. Liotta, & Marc Halpern eds., Chapman & Hall 1994). También pueden utilizarse codisolventes para este fin.

25

30

35

La tecnología de catálisis de transferencia de fase (PTC) se utiliza en la fabricación comercial de más de 10 mil millones de dólares al año en productos químicos, incluyendo monómeros, aditivos, tensioactivos, polímeros, aromas y perfumes, productos petroquímicos, productos químicos agrícolas, tintes, caucho, productos farmacéuticos y explosivos. La tecnología de PTC se utiliza también en la prevención de la contaminación, el tratamiento de la contaminación y la eliminación o destrucción de impurezas en corrientes de desecho y de productos. La tecnología de PTC se utiliza en estas aplicaciones porque proporciona muchos beneficios atractivos, estando tales beneficios relacionados, principalmente, con la reducción del coste de fabricación de productos químicos orgánicos y la prevención de la contaminación. Los muchos logros, significativos y ventajosos, de rendimiento del procedimiento, que se obtienen de manera rutinaria utilizando PTC, incluyen el aumento de la productividad (aumento del rendimiento, reducción del tiempo del ciclo, reducción o consolidación de las operaciones unitarias y aumento de la eficiencia del volumen del reactor), la mejora del rendimiento medioambiental (eliminación, reducción o sustitución de disolventes y reducción de salidas sin producto), el aumento de la calidad (selectividad mejorada y variabilidad reducida), el aumento de la seguridad (procesos exotérmicos controlados y una menor utilización de materias primas peligrosas) y la reducción de los costes de fabricación (eliminación de operaciones unitarias de tratamiento final y utilización de materias primas alternativas). Con un listado tan largo de beneficios altamente deseables conseguidos en aplicaciones comerciales (normalmente los múltiples beneficios se consiguen en cada aplicación), no hay duda de que la tecnología de PTC se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones. La reducción de costes y la prevención de la contaminación son las dos fuerzas impulsoras más poderosas en la industria química actualmente, y coinciden precisamente con los puntos fuertes y los beneficios proporcionados por la PTC.

40

45

50

55

A pesar de estos grandes beneficios y el amplio alcance de aplicaciones, muchas empresas químicas aún no utilizan la tecnología de PTC. Probablemente, el desafío más difícil a conseguir en la fase de desarrollo de un proyecto de PTC es la separación. Específicamente, la separación de las fases puede ser difícil y requerir mucho tiempo ya que los catalizadores de PTC se parecen al jabón y son de manera interfacial activos, y la separación de los catalizadores después de que tenga lugar la reacción es necesaria para la pureza y calidad del producto.

60

El procesamiento de aceites vegetales incluye, normalmente, las siguientes etapas: 1) desgomado con ácido para eliminar fosfolípidos tales como la lecitina; 2) neutralización para eliminar ácidos grasos libres que pueden provocar rancidez en aceites procesados (en algunos procedimientos, el desgomado y la neutralización se

65

combinan); 3) lavado para eliminar fase cáustica residual y jabón en el aceite vegetal neutralizado (normalmente se recomienda un doble lavado); 4) blanqueamiento para eliminar cuerpos coloreados; y 5) desodorización. Además, muchos procedimientos en fábricas modernas son continuos y utilizan centrifugas para acelerar la sedimentación de las capas de aceite y agua en la neutralización cáustica y el posterior lavado debido a la formación de jabón por la reacción de ácidos grasos libres y fases cáusticas, como en la tecnología de PTC, mencionada anteriormente.

Las patentes US nº 3.754.377, 3.758.404, 3.839.487, 3.977.829 y 3.992.156 se refieren a métodos de efectuar transferencia de masa entre dos fluidos inmiscibles sin formar dispersiones.

La patente US nº 3.758.404 (concedida a Clonts) da a conocer un método para efectuar la transferencia de masa entre fases líquido-líquido inmiscibles, que fluyen paralelamente, incluyendo un conducto que presenta situado en su interior un haz de fibras alargadas. El haz de fibras se sitúa dentro del conducto en un nodo perforado que actúa también como punto de introducción para el primer líquido, el cual se deposita sobre y dentro del haz de fibras como una película. Un segundo líquido se dirige al interior del conducto y sobre el primer líquido depositado en las fibras. La gran área de contacto entre el primer y el segundo líquido proporciona una transferencia de masa eficiente entre ellos. El primer líquido depositado sobre las fibras se desplaza a lo largo de las fibras por el arrastre viscoso que se produce entre los dos fluidos que fluyen paralelamente. El primer líquido en forma de película, denominado algunas veces fase restringida, se desplaza a lo largo de las fibras y, finalmente, se deposita en un recipiente de recogida. El extremo aguas abajo del haz de fibras se extiende hacia fuera del conducto hasta el recipiente de recogida, con el objetivo de realizar un contacto directo del fluido con el fluido extraído del haz con el fin de evitar la dispersión entre las dos fases. De este modo, la transferencia de masa se efectúa de forma eficiente entre los dos líquidos inmiscibles, sin dispersión de un líquido en el otro.

La patente US nº 3.754.377 (concedida a Clonts) proporciona un procedimiento de transferencia de masa gas-líquido que es similar al procedimiento de transferencia de masa líquido-líquido recientemente descrito. Esta patente enseña la utilización de un contactor de fibra para extraer componentes ácidos de gas natural e hidrocarburos ligeros con fases cáusticas acuosas.

Las patentes US nº 3.839.487 y 3.977.829 (ambas concedidas a Clonts) describen la utilización del dispositivo dado a conocer en las mismas para la alquilación de corrientes de parafina con corrientes de olefina utilizando ácido sulfúrico concentrado.

La patente US nº 3.992.156 (concedida a Clonts) proporciona mejoras mecánicas a contactores de fibra, tales como un método de soporte de las fibras para evitar una rotura prematura y la utilización de múltiples haces de fibras y tubos de distribución. Estos contactores de fibra han demostrado ser invenciones destacables al proporcionar transferencia de masa con altos niveles de eficiencia sin dispersión de un fluido en el otro en la extracción de impurezas ácidas problemáticas tales como compuestos fenólicos, de sulfuro de hidrógeno, CO₂ y mercaptanos procedentes de corrientes de procedimiento de refinerías de petróleo.

Además, la patente US nº 5.705.074 (concedida a Brient) enseña la utilización de contactores de fibra para eliminar compuestos fenólicos y otros materiales orgánicos solubles en agua procedentes de corrientes de desecho de refinería acuosas mediante un procedimiento de extracción. La patente US nº 5.997.731 (concedida a Saurez) enseña la utilización de contactores de fibra para neutralizar una disolución alcalina que contiene fenolatos, mercáptidos y sulfuros de sodio disueltos con un disolvente que contiene dióxido de carbono y recuperar valores de hidrocarburos procesables. La patente US nº 5.306.831 (concedida a Beshouri, *et al.*) enseña la utilización de contactores de fibra para eliminar impurezas de poliol solubles en agua en una mezcla de éster de sorbitano mediante el tratamiento de un éster de sorbitano que contiene poliol disuelto en una disolución que contiene un hidrocarburo y un disolvente orgánico polar con una disolución de una sal de haluro de metal acuosa.

Sumario de la invención

En una forma de realización que no forma parte de la invención reivindicada, se proporciona un procedimiento para realizar reacciones químicas en un reactor de conducto que comprende introducir corrientes que contienen especies reactivas próximas a un extremo aguas arriba de una pluralidad de fibras situadas longitudinalmente dentro del reactor de conducto, en el que una primera corriente constituye una fase sustancialmente restringida a la superficie de las fibras y una segunda corriente constituye una fase sustancialmente continua que está en contacto con y es sustancialmente inmiscible con la primera corriente, y mediante lo cual las sustancias reactivas en la fase restringida y las especies reactivas de la fase continua interaccionan para formar al menos una especie química nueva. Se utiliza un catalizador de transferencia de fase para facilitar la transferencia de masa. En una forma de realización, puede proporcionarse un recipiente de recogida para recibir la fase restringida y la fase continua, en el que la fase restringida comprende una capa en una primera porción del recipiente de recogida y la fase continua comprende una capa en una segunda porción en el recipiente de recogida, y la capa que comprende la fase continua y la capa que comprende la fase restringida se retiran por separado del recipiente de recogida. En formas de realización adicionales de la presente invención, el procedimiento de

reacción puede incluir codisolventes para aumentar la solubilidad de las especies químicas producidas mediante el procedimiento.

5 En otra forma de realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para realizar extracciones químicas tal como se reivindica en la reivindicación 1.

Breve descripción de los dibujos

10 Para una comprensión más completa de la presente invención, y de las ventajas de la misma, se hace a continuación referencia a las siguientes descripciones a partir de los dibujos adjuntos, en los cuales:

la figura 1 representa un ejemplo de la técnica anterior de un reactor de conducto útil con la presente invención;

15 la figura 2 representa un sistema de reactor de conducto de la presente invención;

la figura 3 representa un intercambiador de calor de carcasa y tubos para su incorporación en procedimientos de acuerdo con algunas formas de realización de la presente invención; y

20 la figura 4 ilustra una síntesis química de resina diepoxídica que puede conseguirse utilizando diversas formas de realización.

Descripción detallada de la invención

25 La presente divulgación se refiere a (1) un procedimiento nuevo y mejorado para efectuar reacciones químicas covalentes entre componentes de un primer fluido que se inicia por componente(s) de un segundo fluido, sustancialmente inmiscible, con el fin de producir un producto químico, (2) un procedimiento nuevo y mejorado para neutralizar y lavar productos de reacciones orgánicas y aceites y grasas vegetales antes de su procesamiento adicional, y (3) un procedimiento nuevo y mejorado para desgomar y neutralizar aceites vegetales. Algunas formas de realización de la presente invención utilizan reactores/contactores de fibra tal como se describe en las patentes US nº 3.754.377, 3.758.404 y 3.992.156, en las cuales se utilizan dos fluidos esencialmente inmiscibles con componentes reactivos en ellos, incluyendo una fase que humedece preferentemente las fibras del contactor (fase restringida), y, si es necesario, un catalizador de transferencia de fase o un disolvente que disuelve parcialmente un reactivo de la fase acuosa y lo lleva a la fase orgánica. Los aparatos de conducto descritos en la presente memoria que comprenden fibras pueden utilizarse como reactores y/o contactores/extractores, pero generalmente, por motivos de simplicidad, se denominarán reactores de conducto.

40 El reactor de conducto de fibras y las reacciones catalizadas por transferencia de fase se complementan entre sí extremadamente bien. Las principales ventajas del reactor de conducto para producir nuevos enlaces químicos covalentes por catálisis son: (1) los procedimientos son muy rápidos debido al excelente contacto de fase a fase, y (2) los subproductos se reducen en gran medida debido a que las dispersiones y las capas de emulsión prácticamente se eliminan. Dado que se eliminan las dispersiones, el tiempo de sedimentación para la coalescencia de las partículas dispersadas se elimina, reduciendo así el tiempo de procedimiento. Cuando uno de los reactivos (tales como epiclorhidrina o aceite vegetal) puede reaccionar también con agua, este tiempo de contacto más corto supondrá mejores rendimientos, reducción de subproductos, reducción de la contaminación y reducción de los costes para el procedimiento. Además, la eliminación de zonas y/o cubas de sedimentación reducirá el impacto del procedimiento y el coste y el tamaño del equipo del procedimiento.

50 El reactor de conducto y el procesamiento del aceite vegetal también se complementan entre sí extraordinariamente bien. Las principales ventajas del reactor de conducto para el desgomado, la neutralización, el lavado y/o el blanqueamiento de grasas, aceites vegetales y biodiésel son (1) desgomado, neutralización, lavado y blanqueamiento muy eficientes debido al excelente contacto de fase a fase, (2) separación rápida de las dos fases y (3) eliminación de dispersiones longevas provocadas por los jabones que se forman como resultado de fases cáusticas y agua que reaccionan con ácidos grasos. La utilización de codisolventes en la fase restringida es ventajosa debido a la poca solubilidad de gomas y sales de estearato en agua.

60 Las fibras que pueden utilizarse en el reactor de conducto incluyen, pero no se limitan a, algodón, yute, seda, minerales tratados o no tratados, metales, aleaciones de metal, carbón tratado y no tratado, polímeros, mezclas de polímeros y combinaciones de los mismos. Los minerales tratados o no tratados adecuados incluyen, pero no se limitan a, vidrio, amianto, cerámica y combinaciones de los mismos. Los metales adecuados incluyen, pero no se limitan a, hierro, acero, níquel, cobre, latón, plomo, estaño, cinc, cobalto, titanio, wolframio, cromo-níquel, plata, aluminio, magnesio y aleaciones de los mismos. Los polímeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, polímeros hidrófilos, polímeros polares, copolímeros hidrófilos, copolímeros polares y combinaciones de los mismos, tales como polisacáridos, polipéptidos, poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), poliestireno funcionalizado (incluyendo, pero sin limitarse a, poliestireno sulfonado y poliestireno aminado), nailon,

polibencimidazol, polivinilidendinitrilo, poli(cloruro de vinilideno), poli(sulfuro de fenileno), polimelamina, poli(cloruro de vinilo), copolímeros de co-polietileno-ácido acrílico y de etileno-alcohol vinílico. Las fibras pueden tratarse para humedecerlas con fases preferidas y para protegerlas de la corrosión por las corrientes de procedimiento. Por ejemplo, las fibras de carbono pueden oxidarse para mejorar la humectabilidad en corrientes acuosas y los polímeros pueden presentar una humectabilidad mejorada en corrientes acuosas mediante la incorporación de una funcionalidad suficiente en el polímero, incluyendo, pero sin limitarse a, funcionalidades hidroxilo, amino, ácido o éter.

La fase restringida puede comprender cualquier líquido que humedezca las fibras, preferentemente a la fase continua, incluyendo, pero sin limitarse a, materiales tales como agua, disoluciones acuosas, agua y codisolventes, alcoholes, fenoles, aminas (incluyendo, pero sin limitarse a, poliaminas, etanolaminas y polietanolaminas), ácidos carboxílicos, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, ácido sulfúrico, líquidos iónicos (incluyendo, pero sin limitarse a, cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio, tetrafluoroborato de 1,2-dimetil-3-n-propilimidazolio, tetrafluoroborato de 1,2-dimetil-3-n-butilimidazolio y hexafluorofosfato de 1,2-dimetil-3-n-butilimidazolio), y similares.

Haciendo referencia a la figura 1, que representa el reactor de conducto dado a conocer en la patente US nº 3.977.829, un conducto 10 presenta en su interior un haz de fibras 12 alargadas que llenan el conducto 10 una parte de su longitud. Estas fibras 12 están sujetas a un tubo 14 en un nodo 16 perforado. El tubo 14 se extiende más allá de un extremo del conducto 10 y presenta asociada operativamente con el mismo una bomba dosificadora 18 que bombea un primer líquido de fase (restringida) a través del tubo 14 y sobre las fibras 12. Conectada funcionalmente al conducto 10 aguas arriba del nodo 16 está prevista una tubería de entrada 20 que presenta asociada operativamente con el mismo una bomba dosificadora 22. Esta bomba 22 suministra un segundo líquido de fase (continua) a través de la tubería de entrada 20 y dentro del conducto 10, donde se escurre entre las fibras 12 recubiertas restringidas. En el extremo aguas abajo del conducto 10 está previsto un separador por gravedad o tanque de sedimentación 24 dentro del cual puede extenderse el extremo aguas abajo de las fibras 12. Asociada funcionalmente con una parte superior del separador por gravedad 24 está prevista una línea de salida 26 para la salida de uno de los líquidos, y funcionalmente asociada con una parte inferior del separador por gravedad 24 está prevista una línea de salida 28 para la salida del otro líquido, estando controlado el nivel de una superficie de contacto 30 existente entre los dos líquidos por una válvula 32, asociada funcionalmente con una línea de salida 28 y adaptada para actuar en respuesta a un controlador del nivel de líquido indicado generalmente por el número 34.

En una forma de realización alternativa (no representada), puede utilizarse también una disposición invertida utilizando fibras organófilas con una fase restringida que es sustancialmente orgánica. Esta disposición puede utilizarse, por ejemplo, para la extracción de materiales orgánicos de agua con líquidos orgánicos restringidos a las fibras.

Durante el funcionamiento de un aparato tal como el representado en la figura 1, un líquido, tal como una disolución acuosa cáustica, se introduce a través del tubo 14 y sobre las fibras 12. Otro líquido, tal como epiclorhidrina que contiene resina clorhidrina (fase orgánica), se introduce en el conducto 10 a través de una tubería 20 de entrada y a través de espacios vacíos (no marcados) entre las fibras 12. Las fibras 12 se humedecerán mediante la disolución acuosa cáustica preferentemente a la mezcla orgánica. La disolución acuosa cáustica formará una película (no representada) sobre las fibras 12, donde la película se arrastrará aguas abajo a través del conducto 10 por el paso de la mezcla orgánica a través del mismo. Opcionalmente, puede utilizarse un catalizador de transferencia de fase para facilitar la transferencia de masa a través de la superficie de contacto entre las fases. Los catalizadores de transferencia de fase útiles para la reacción incluyen, pero no se limitan a, compuestos de amonio cuaternario, compuestos de fosfonio cuaternario, compuestos de sulfonio, éteres corona, poliglicoles y combinaciones de los mismos. Un experto en la materia relevante entendería la aplicabilidad de diversos catalizadores y las condiciones de reacción para obtener el producto deseado. El catalizador de transferencia de fase puede introducirse en el reactor de conducto en la fase restringida, la fase continua o ambas fases. Como consecuencia del movimiento relativo de la fase orgánica con respecto a la película cáustica acuosa sobre las fibras 12, se forma de manera continua un nuevo límite interfacial entre la fase orgánica y la disolución cáustica acuosa y, como resultado, se pone en contacto resina clorhidrina reciente con fase cáustica y el catalizador de transferencia de fase, provocando y acelerando así la reacción.

Ambas fases líquidas se descargarán en el separador 24, pero el volumen de la fase orgánica descargada será mayor porque la disolución cáustica acuosa se desplazará a una velocidad menor que la fase orgánica. En el separador 24, la disolución cáustica acuosa se recogerá en la porción inferior debido a que es más pesada (densa) que la fase orgánica. Aunque la forma de realización representada en la figura 1 describe una disposición en la que el extremo aguas abajo de las fibras 12 se extiende dentro del separador 24, la presente invención no está limitada así. En algunas formas de realización de la presente invención, el extremo aguas abajo de las fibras 12 dentro del separador 24 puede disponerse por encima, por debajo o en la superficie de contacto entre las fases líquidas dentro del separador 24, dependiendo de la densidad relativa de la fase restringida y la fase continua. Opcionalmente, para fases restringidas más densas, la superficie de contacto 30 dentro del separador 24 puede mantenerse a un nivel por encima del fondo del extremo aguas abajo de las fibras

12, de modo que la película cáustica acuosa más pesada puede recogerse directamente en el fondo del separador 24 sin que se disperse en la fase orgánica. Aunque la forma de realización de la presente invención dada a conocer anteriormente describe la utilización de una disolución cáustica como fase acuosa y epíclorhidrina que contiene resina clorhidrina como fase orgánica, este ejemplo es únicamente ilustrativo y la presente invención no está limitada así. Cualquier material adecuado que comprenda fases sustancialmente inmiscibles puede utilizarse para poner en práctica la presente invención.

El reactor de conducto puede utilizarse con fases restringidas de densidad menor que la fase continua. Puesto que las fases líquidas salen del reactor de conducto separadas y la fase restringida sigue las fibras, la presente invención puede utilizarse incluso cuando las fases son muy similares en densidad.

La figura 2 representa un sistema de reactor de conducto útil en la puesta en práctica de la presente invención. En funcionamiento, las fibras sujetas en los reactores 1 y 2 se humedecen mediante la fase restringida ("entrada de fase cáustica") antes de que comience la fase móvil ("entrada de fase orgánica"). La figura 2 representa cómo pueden utilizarse reactores de múltiples fibras para aumentar la eficiencia de utilización de reactivos y para aumentar la conversión de reactivos esencialmente mediante la alimentación de los líquidos a contracorriente a través de la secuencia de reactor. La salida de fase continua del reactor 1 ("salida de fase orgánica") se introduce en el reactor 2 ("entrada de fase orgánica") y se procesan adicionalmente de ese modo. La salida de fase restringida del reactor 2 se introduce en el reactor 1 ("entrada de fase cáustica") mientras que la salida de fase restringida del reactor 1 se descarta como deshecho (o alternativamente se introduce en otro reactor aguas arriba del reactor 1 (no representado)). En la figura 2, las fases cáustica y orgánica se representan como fluyendo paralelamente a través de cada reactor individual, pero las fases cáustica y orgánica fluyen a contracorriente a través de la secuencia de reactor. Evidentemente, puede utilizarse fase cáustica reciente con cada reactor si se desea.

La figura 3 representa un intercambiador de calor de carcasa y tubos convencional. Combinando este diseño con el reactor de conducto se produce un diseño de reactor de conducto (no representado) adaptado para manejar reacciones exotérmicas que necesitan enfriarse y reacciones endotérmicas que necesitan calentarse. Puede apreciarse que la modificación de la entrada de los tubos del intercambiador de calor ("entrada de tubo") para duplicar las entradas mostradas en la figura 1 haría que cada tubo en el intercambiador actuara como un reactor de fibra controlado térmicamente (no representado). El extremo de salida del intercambiador de calor ("salida de tubo") puede modificarse para funcionar como un separador (no representado) para recoger la fase acuosa en el fondo cercano al extremo de las fibras (no representado) y permitir que la fase orgánica salga de la parte superior de la sección de separador. La introducción de un medio de intercambio de calor en el intercambiador (por medio de la "entrada de carcasa") y el flujo de salida del mismo (por medio de la "salida de carcasa") permite añadir o eliminar energía térmica de los tubos del intercambiador. Mientras que la figura 3 describe un intercambiador de calor de flujo a contracorriente, también podría utilizarse una disposición paralela conjuntamente con la presente invención. Además, aunque se muestran deflectores en el lado de la carcasa del intercambiador en la figura 3, la invención no está limitada así y puede utilizarse un intercambiador de calor sin deflectores.

La figura 4 describe la síntesis química de resina diepoxídica a partir de epíclorhidrina y bisfenol A (BPA). Tal como se ilustra en la misma, se combinan epíclorhidrina y BPA en presencia de un material básico para producir una mezcla de productos intermedios de resina, resina diepoxídica y epíclorhidrina en exceso (no representado). Aunque los productos de reacción principales se describen en la figura 4, no se muestran subproductos minoritarios adicionales normalmente producidos. Se utiliza un gran exceso de epíclorhidrina para minimizar la formación de productos de peso molecular mayor. Los materiales básicos útiles para la reacción incluyen, pero no se limitan a, compuestos básicos tales como aminas (incluyendo, pero sin limitarse a, etanolaminas, poliaminas y polietanolaminas), hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos, cloruros, fosfatos y combinaciones de los mismos. Estos materiales básicos pueden comprender cationes, incluyendo, pero sin limitarse a, litio, sodio, potasio, calcio, complejos cuaternarios y combinaciones de los mismos. Los productos intermedios de resina, resina de diclorhidrina y resina de monoepoxi-monoclorhidrina (que se denominan en la presente memoria conjuntamente "resina clorhidrina"), se convierten en la resina diepoxídica (resina de poliglicidil éter) mediante la exposición posterior a una base acuosa y un catalizador de transferencia de fase en el reactor de conducto descrito en la figura 1. Aunque la reacción representada en la figura 4 utiliza epíclorhidrina y BPA, cualquier epihalohidrina adecuada y cualquier alcohol polihídrico adecuado pueden utilizarse para producir resinas de poliglicidil éter de acuerdo con la presente invención. Un alcohol polihídrico adecuado es fenol-novolaca, (bisfenol F) (disponible de Dow Deutschland GmbH & Co., Schwabach, Alemania).

La reacción de epíclorhidrina descrita anteriormente es un ejemplo de una reacción química que podría obtenerse utilizando los procedimientos que comprende la presente forma de realización. Otras reacciones adecuadas incluyen, pero no se limitan a, O-alquilación (eterificación); N-alquilación; C-alquilación; alquilación quiral; S-alquilación; esterificación; transesterificación; desplazamiento (por ejemplo, con cianuro, hidróxido, fluoruro, tiocianato, cianato, yoduro, sulfuro, sulfito, azida, nitrito o nitrato); otras sustituciones nucleófilas alifáticas y aromáticas; oxidación; hidrólisis; epoxidación y epoxidación quiral; adición de Michael; condensación aldólica; condensación de Wittig; condensación de Darzens; reacciones de carbenos; tiofosforilación; reducción;

carbonilación; cocatálisis de metales de transición; reacciones de HCl/HBr/HOCl/H₂SO₄; y síntesis de polímeros o modificación de polímeros. En un aspecto, un haluro orgánico (R-X) y un ácido orgánico (R'-H) pueden acoplarse por el procedimiento descrito en la presente memoria para producir un producto acoplado (R-R'), en el que R-X y R'-H pueden encontrarse en la misma molécula o en moléculas diferentes. En una forma de realización de este tipo, el ácido orgánico (R'H) puede comprender un ácido carbónico, tal como un ciclopentadieno, un acetoacetato o un acetileno, o el ácido orgánico puede comprender ácidos carboxílicos; ácidos tiocarboxílicos; fenoles, alcoholes, tioles, aminas, etanolaminas, y similares. En otro aspecto, pueden hacerse reaccionar agua, alcoholes, ácidos carboxílicos, ácidos inorgánicos, tioles, aminas, o similares con un epóxido para formar un glicol o un glicol sustituido tal como, pero sin limitarse a, un alcohol de alquil éter, un alcohol de alquil tioéter, un alcohol de éster y un aminoalcohol, un éster de fosfato o un éster de borato.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para demostrar unas formas de realización particulares. En los ejemplos proporcionados, todas las condiciones de temperatura y presión deben considerarse como ambiente a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la utilización de un reactor de conducto que comprende un tubo de acero inoxidable de 12" x 1/4" que contiene aproximadamente 100,000 fibras de vidrio.

Las pruebas se realizaron con aproximadamente 100,000 fibras de vidrio de 17 pulgadas de longitud en un tubo de acero inoxidable de diámetro interno (D.I.) de 1/4 de pulgada. El volumen de líquido de este reactor era de aproximadamente 2.9 ml. Se bombearon dos líquidos a través de este tubo, siendo la fase restringida en las fibras de vidrio una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 23% en peso. La fase continua era una mezcla de epiclorhidrina y resina clorhidrina (obtenida mediante la reacción de epiclorhidrina y bisfenol A (BPA) en una razón molar 10:1 a 70°C durante 24 horas), e incluía hidróxido de tetrabutilamonio al 0.2% utilizado como iniciador de acoplamiento y catalizador de transferencia de fase. La velocidad de flujo cáustico era de 0.5 ml/min. La tabla 1 muestra los datos de velocidad de flujo, estequiometría, conversión y tiempo de contacto obtenidos utilizando el reactor mencionado anteriormente para el cierre de anillo catalizado por transferencia de fase de resina clorhidrina a resina diepoxídica.

Tabla 1

Flujo orgánico (ml/min)	NaOH:BPA	% de conversión	Tiempo de contacto, (min)
Inicio	0	51.0	0
16	0.55	68.3	0.18
8	1.10	69.9	0.34
4	2.20	70.9	0.64
2	4.39	71.8	1.16
1	8.79	77.7	1.93
0.5	17.58	96.3	2.9

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la utilización de un reactor de conducto que comprende un tubo de acero inoxidable de 36" x 1/2" con aproximadamente 570,000 fibras de vidrio.

Las pruebas se realizaron con aproximadamente 570,000 fibras de vidrio 40 pulgadas de longitud en un tubo de acero inoxidable de D.I. de 1/2 pulgada. El volumen de líquido de este reactor era de aproximadamente 35 ml. Se bombearon dos líquidos a través de este tubo siendo la fase restringida sobre las fibras de vidrio una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 23% en peso. La fase continua era una mezcla de epiclorhidrina y resina clorhidrina (obtenida mediante la reacción de epiclorhidrina y bisfenol A en una razón molar de 10:1 a 70°C durante 24 horas), con catalizador de transferencia de fase y acoplamiento de hidróxido de tetrabutilamonio al 0.1%. Se introdujo la disolución en el extremo aguas arriba de las fibras de vidrio a de aproximadamente 12 a aproximadamente 60 ml por hora. Se introdujo la fase orgánica en el conducto y fluyó por las fibras a velocidades que variaban entre aproximadamente 30 y aproximadamente 3540 ml por hora. Tras haber pasado a través del reactor de fibras, se analizó la fase orgánica separada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) para determinar el contenido en resina y clorhidrina y los resultados se muestran como porcentaje de conversión en resina diepoxídica tal como se enumera en la tabla 2.

Tabla 2

Serie	Flujo orgánico (ml/h)	Flujo acuoso (ml/h)	% de PTC	% de conversión	Tiempo de contacto (min)
1	30	30	0.1	95.7	35
2	60	30	0.1	94.7	23
3	120	30	0.1	92.9	12.8
4	240	30	0.1	87.9	7.1
5	480	30	0.1	77.3	3.76
6	210	30	0.1	98.45	23.3
7	330	30	0.1	99.09	5.8
8	950	30	0.1	96.60	2.1
9	480	30	0.1	98.08	4.1
10	2010	30	0.1	88.2	1.0
11	1290	30	0.1	92.2	1.6
12	2480	30	0.1	82.2	0.8
13	3540	30	0.1	79.4	0.6
14	2940	30	0.1	82.7	0.7
15	1830	60	0.1	90.1	1.1
16	1800	40	0.1	92.8	1.14
17	1800	20	0.1	90.8	1.15
18	1200	12	0.1	90.7	1.7
19	240	12	1.0	98.5	8.3

Ejemplo 3

5

Este ejemplo ilustra la utilización de un reactor de conducto que comprende un tubo de acero inoxidable de 12" x 1/2" con 570,000 fibras de vidrio aproximadamente.

10

Las pruebas se realizaron con aproximadamente 570,000 fibras de vidrio de 16 pulgadas de longitud en un tubo de acero inoxidable de 12" diámetro externo (D.O.) x 1/2 pulgada de D.I. El volumen de líquido de este reactor era de aproximadamente 18 ml. Se bombearon dos líquidos a través de este tubo siendo la fase restringida sobre las fibras de vidrio una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 23% en peso que contenía catalizador de transferencia de fase de hidróxido de tetrabutilamonio al 2%. La fase continua era una mezcla de alcohol bencílico y bromuro de bencilo (razón molar 1:1) en igual peso de tolueno. Se introdujo la disolución cáustica en el extremo aguas arriba de las fibras de vidrio a 60 ml/h. Se introdujo la fase orgánica en el conducto y fluyó por las fibras a una velocidad de 270 ml/h. El reactor se mantuvo a 75°C. Tras pasar a través del reactor de fibras, la fase orgánica se separó limpiamente de la fase acuosa y se analizó por cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM). Los datos, presentados a continuación en la tabla 3, indican aproximadamente 70% de conversión de alcohol bencílico en bencil éter en un tiempo de reacción de 3.25 minutos, sin necesidad de tiempo de sedimentación.

20

Tabla 3

Componente	Concentración relativa (CG-EM)
Bromuro de bencilo	10
Alcohol bencílico	17
Bencil éter	72

Ejemplo 4

25

30

Se utilizó el mismo reactor de conducto utilizado en el ejemplo 3 anterior en este experimento. Se bombearon dos líquidos a través del reactor siendo la fase restringida sobre las fibras de vidrio una disolución acuosa que comprendía aproximadamente el 94% de metanol, el 4% de hidróxido de sodio y el 2% de agua. La fase continua era aceite de soja. Se introdujo la disolución cáustica metanólica en el extremo aguas arriba de las fibras de vidrio a 60 ml/h. Se introdujo el aceite de soja en el conducto y fluyó por las fibras a una velocidad de 270 ml/h. El reactor se mantuvo a 60°C. Tras pasar a través del reactor de fibras, la fase orgánica se separó limpiamente de la fase acuosa y se analizó por cromatografía de gases (CG). Los datos, mostrados en la tabla 4 a continuación, indican aproximadamente el 67% de conversión de aceite vegetal en éster alquílico de ácido graso (biodiésel) en un tiempo de reacción de 5 minutos, sin necesidad de tiempo de sedimentación.

35

Tabla 4

Componente	Concentración relativa (porcentaje de área de CG)
Aceite de soja	33
Biodiésel	67

Ejemplo 5

5 Se utilizó el mismo reactor de conducto utilizado en el ejemplo 3 anterior en este experimento. Se bombearon dos líquidos a través del reactor siendo la fase restringida sobre las fibras de vidrio una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 5%. La fase continua era aceite de soja desgomado comercial que contenía ácido graso libre (FFA) al 0.13% (disponible de Archer Daniels Midland Company, Decatur, IL) disuelto al 30% en peso en hexano. Esta micela simulada se neutralizó a medida que se hizo fluir la disolución cáustica al 5% a través del reactor a una velocidad de 1 ml/min. Los resultados de la neutralización, mostrados en la tabla 5 a continuación, indican que se obtuvieron concentraciones de FFA más de diez veces más bajas que la especificación de FFA al 0.05% para aceite de soja comercial. Esta reducción excepcional de FFA se obtuvo en de 1 a 3 minutos con una separación excelente e inmediata de las fases. Sin embargo, la presión del reactor aumentó con el tiempo, indicando que estaban acumulándose sólidos en el reactor, restringiendo de ese modo el flujo (es decir, taponamiento del reactor).

Tabla 5

Serie	Velocidad de flujo orgánico (ml/min)	FFA residual (%)	Tiempo de contacto (min)	Tiempo hasta observación de taponamiento
1	4.5	0.0018	3.3	1 día
2	9	0.0020	1.8	6-8 h
3	12	0.0027	1.4	3-4 h
4	16	0.0026	1.1	<1 h

Ejemplo 6

25 Se utilizó el mismo reactor de conducto utilizado en el ejemplo 3 anterior en este experimento. Se bombearon dos líquidos a través del reactor siendo la fase restringida sobre las fibras de vidrio una disolución de hidróxido de sodio acuosa etanólica. La razón de etanol:agua se varió de desde aproximadamente 1:9 hasta aproximadamente 9:1. La fase continua utilizada fue aceite de soja disuelto al 30-95% en peso de hexano. El aceite de soja utilizado fue aceite de soja vendido al por menor contaminado con desde aproximadamente FFA al 1% hasta aproximadamente FFA al 16%. El etanol se incluyó para evitar el taponamiento del reactor, provocado por sales orgánicas (carboxilatos de sodio) formadas y precipitadas durante la reacción. El reactor se mantuvo a 25°C o 70°C para aumentar la solubilidad de las sales de carboxilato de sodio. La presión del reactor permaneció baja a razones de etanol:agua en, o por encima de, aproximadamente 3:7. Los resultados se muestran a continuación en la tabla 6. Las series realizadas utilizando codisolvente de etanol al 10% y al 20% (no mostrado en la tabla 6) dieron aumentos de presión, indicando solo una solubilidad parcial de carboxilatos de sodio a estos altos niveles de ácidos grasos libres. Durante la serie 8, que utilizó una concentración de corriente cáustica alta y de FFA alta, se observaron sólidos, pero el reactor no se taponó.

Tabla 6

Serie	Temp. (°C)	NaOH (%)	EtOH (%)	Flujo acuoso (ml/min)	Flujo orgánico (ml/min)	% de aceite en micela	% de FFA en aceite	% de FFA en efluente	Razón de NaOH:FFA	% de eliminación de FFA	Tiempo de contacto (min)
1	25	1	30	3	3	30	1.67	0.01	19.56	97.88	3.00
2	25	1	30	1	9	30	1.67	0.01	2.17	98.48	1.80
3	25	0.58	60	1	16	30	1.00	0.01	1.10	99.18	1.06
4	70	1	60	1	8	95	1.00	0.28	1.20	71.99	2.00
5	70	0.95	60	1	8	90	1.00	0.01	1.20	98.60	2.00
6	70	0.95	60	1	8	85	1.00	0.00	1.27	99.80	2.00
7	25	10	90	1	9	30	16.67	0.05	1.97	99.07	1.80
8	25	12.5	90	1	16	30	16.67	0.01	1.40	99.87	1.06

Ejemplo 7

40 Se utilizó el mismo reactor de conducto utilizado en el ejemplo 3 en este experimento. Se bombearon dos líquidos a través del reactor siendo la fase restringida sobre las fibras de vidrio etanol acuoso que contenía

hidróxido de sodio a aproximadamente el 1.73%. La razón de etanol:agua utilizada en las series 1 y 2 fue de 3:2, y en la serie 2 se utilizó etanol al 95%. La fase continua utilizada fue aceite de soja puro que contenía ácidos grasos libres a aproximadamente el 1%. El reactor se mantuvo a aproximadamente 70°C. La presión del reactor varió de desde aproximadamente 150 psig hasta aproximadamente 500 psig con un flujo de aceite de aproximadamente 4 ml/min a aproximadamente 8 ml/min, proporcionando un tiempo de contacto de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 3.6 minutos en el reactor. El contactor de fibra proporcionó aproximadamente el 90% de eliminación de FFA en este lapso de tiempo. El contenido en FFA del aceite de salida era de aproximadamente el 0.1%. Los resultados se muestran en la tabla 7. Se necesitaría presumiblemente un tiempo de contacto más prolongado para obtener el nivel de FFA inferior a <0.05% en estas condiciones de reacción, que producen un entorno de fluido viscoso en el reactor.

Tabla 7

Serie	NaOH (%)	EtOH (%)	Flujo acuoso (ml/min)	Flujo orgánico, (ml/min)	Razón de NaOH:FFA	Eliminación de FFA (%)	Tiempo de contacto (min)
1	1.73	60	1	4	3.28	90.2	3.6
2	1.73	60	1	8	1.64	87.7	2.0
3	1	95	1	4	1.73	77.9	3.6

15 Ejemplo 8

Se utilizó el mismo reactor de conducto utilizado en el ejemplo 3 en este experimento. Se bombearon dos líquidos a través del reactor siendo agua la fase restringida sobre las fibras de vidrio y la fase orgánica combustible comprendiendo biodiésel comercial (disponible de Archer Daniels Midland Company, Decatur, IL). Las fases se separaron de forma rápida y fácil tras 1 minuto de tiempo de contacto con presión mínima, demostrando de ese modo características de lavado excelentes, tal como se muestra en la tabla 8 a continuación.

Tabla 8

Velocidad de flujo de biodiésel (ml/min)	Velocidad de flujo de H ₂ O (ml/min)	Presión (PSIG)	Observaciones
8	1	0	Claro con buena separación
12	1	0	Claro con buena separación
16	1	0	Claro con buena separación
16	0.5	5-8	Claro con buena separación

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para realizar extracciones químicas en un extractor de conducto que contiene fibras, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- 5 (a) introducir una primera corriente que contiene una especie reactiva próxima a un extremo aguas arriba de una pluralidad de fibras situadas longitudinalmente dentro del extractor de conducto, en el que
- 10 (i) la primera corriente constituye una fase sustancialmente restringida a la superficie de las fibras
- (ii) la primera corriente comprende una composición seleccionada de entre el grupo que consiste en:
- (A) una disolución acuosa que contiene un codisolvente orgánico; y
- 15 (B) un disolvente orgánico; y
- (iii) el extremo de las fibras opuesto al extremo aguas arriba de las mismas constituye un extremo aguas abajo de las mismas y está dispuesto próximo a un recipiente de recogida;
- 20 (b) introducir una segunda corriente que comprende aceite o grasa vegetal que contiene una especie extraíble en el extractor de conducto próximo al extremo aguas arriba de la pluralidad de fibras en el mismo sentido de flujo que la primera corriente, en el que la segunda corriente constituye una fase sustancialmente continua que está en contacto y es sustancialmente inmisible con la primera corriente, a una velocidad de flujo, temperatura y presión mediante las cuales la especie reactiva en la fase restringida y la especie extraíble de la fase continua interactúan para efectuar la extracción de por lo menos algo de la especie extraíble de la fase continua en la fase restringida;
- 25 (c) recibir la fase restringida y la fase continua en el recipiente de recogida, en el que
- 30 (i) la fase restringida comprende una capa en una primera parte del recipiente de recogida y
- (ii) la fase continua comprende una capa en una segunda parte en el recipiente de recogida; y
- (d) retirar por separado del recipiente de recogida la capa que comprende la fase continua y la capa que comprende la fase restringida.
- 35 2. Procedimiento de extracción según la reivindicación 1, en el que las fibras son fibras hidrófilas que comprenden unos materiales seleccionados de entre el grupo que consiste en minerales tratados o no tratados, metales, aleaciones metálicas, carbono tratado o no tratado, polímeros y mezclas de polímeros.
- 40 3. Procedimiento de extracción según la reivindicación 1, que comprende además tratar la capa retirada por separado que comprende la fase continua, en el que la etapa de tratar la capa retirada por separado que comprende la fase continua comprende introducir dicha capa en un segundo reactor de conducto que contiene fibras y realizar un procedimiento seleccionado de entre el grupo que consiste en:
- 45 (a) lavar dicha capa para eliminar los subproductos y/o contaminantes; y
- (b) poner en contacto dicha capa con una fase restringida para efectuar una reacción química o extracción.
- 50 4. Procedimiento de extracción según la reivindicación 3, en el que la primera corriente comprende una capa que comprende una fase restringida retirada por separado de un recipiente de recogida que se asocia funcionalmente con el segundo reactor de conducto.
- 55 5. Procedimiento extracción según la reivindicación 1, en el que el reactor de conducto comprende una pluralidad de conductos que contienen fibras, y en el que el reactor de conducto comprende además unos medios de transferencia de calor asociados funcionalmente con la pluralidad de conductos que contienen fibras, pudiendo así la energía térmica transferirse a o desde la pluralidad de conductos que contienen fibras durante el procedimiento de extracción.
- 60 6. Procedimiento de extracción según la reivindicación 1, en el que la primera corriente comprende una composición seleccionada de entre el grupo que consiste en:
- (a) alcoholes acuosos;
- (b) alcoholes;
- (c) aminas;
- 65 (d) ácidos carboxílicos,

- (e) fenoles; y
- (f) líquidos iónicos.

5 7. Procedimiento de extracción según la reivindicación 1, en el que el disolvente o codisolvente orgánico se selecciona de entre el grupo que consiste en metanol, etanol, propanoles, butanoles y combinaciones de los mismos.

10 8. Procedimiento de extracción según la reivindicación 1, en el que la primera corriente es una disolución acuosa que comprende un material básico, en el que la especie extraíble son ácidos grasos libres, y en el que la especie reactiva reacciona con la especie extraíble para formar unas sales de ácidos grasos libres.

9. Procedimiento de extracción según la reivindicación 1, en el que la primera corriente comprende un alcohol y un ácido y en el que la especie extraíble es goma de fosfolípido.

FIG. 1
(Técnica anterior)

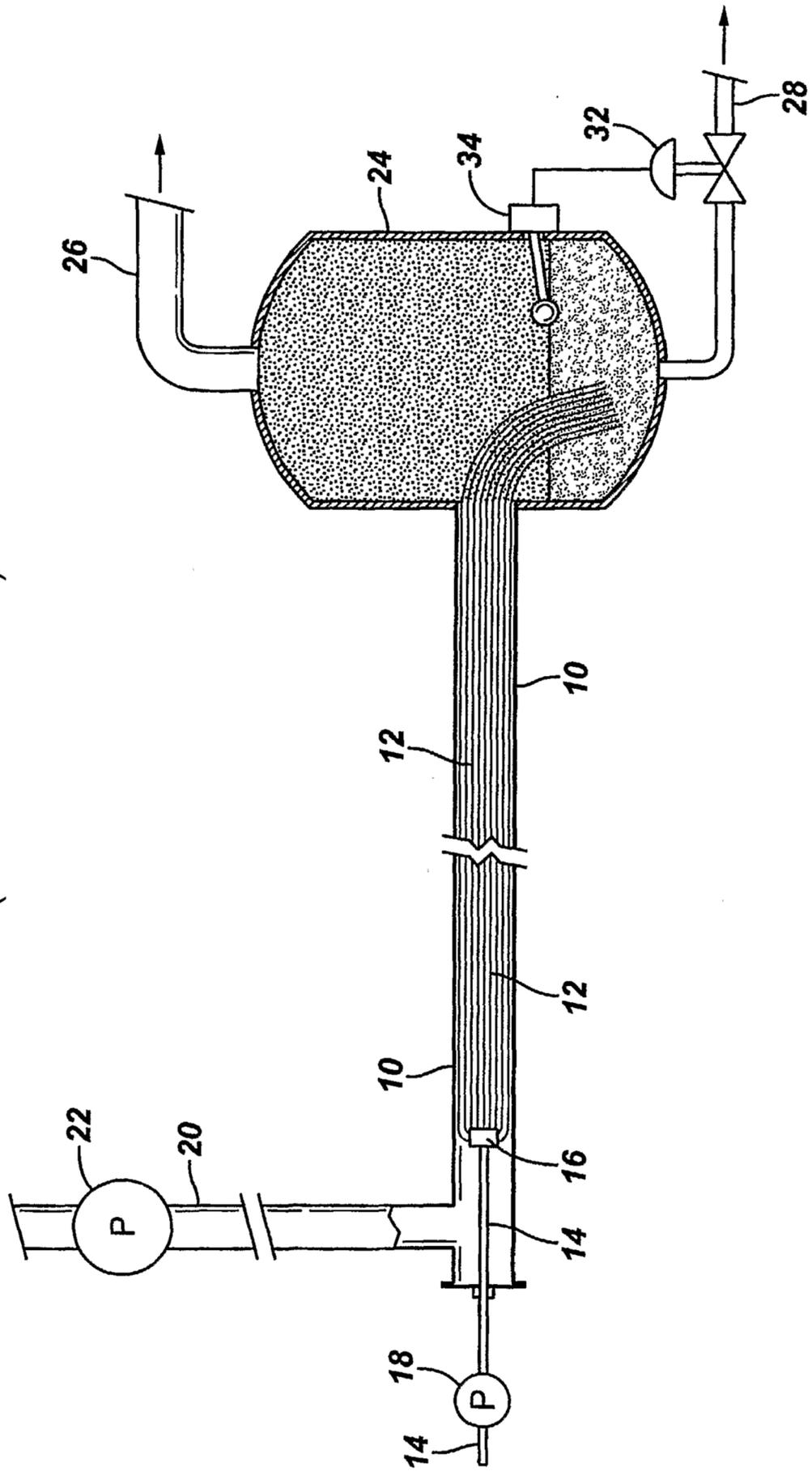


FIG. 2

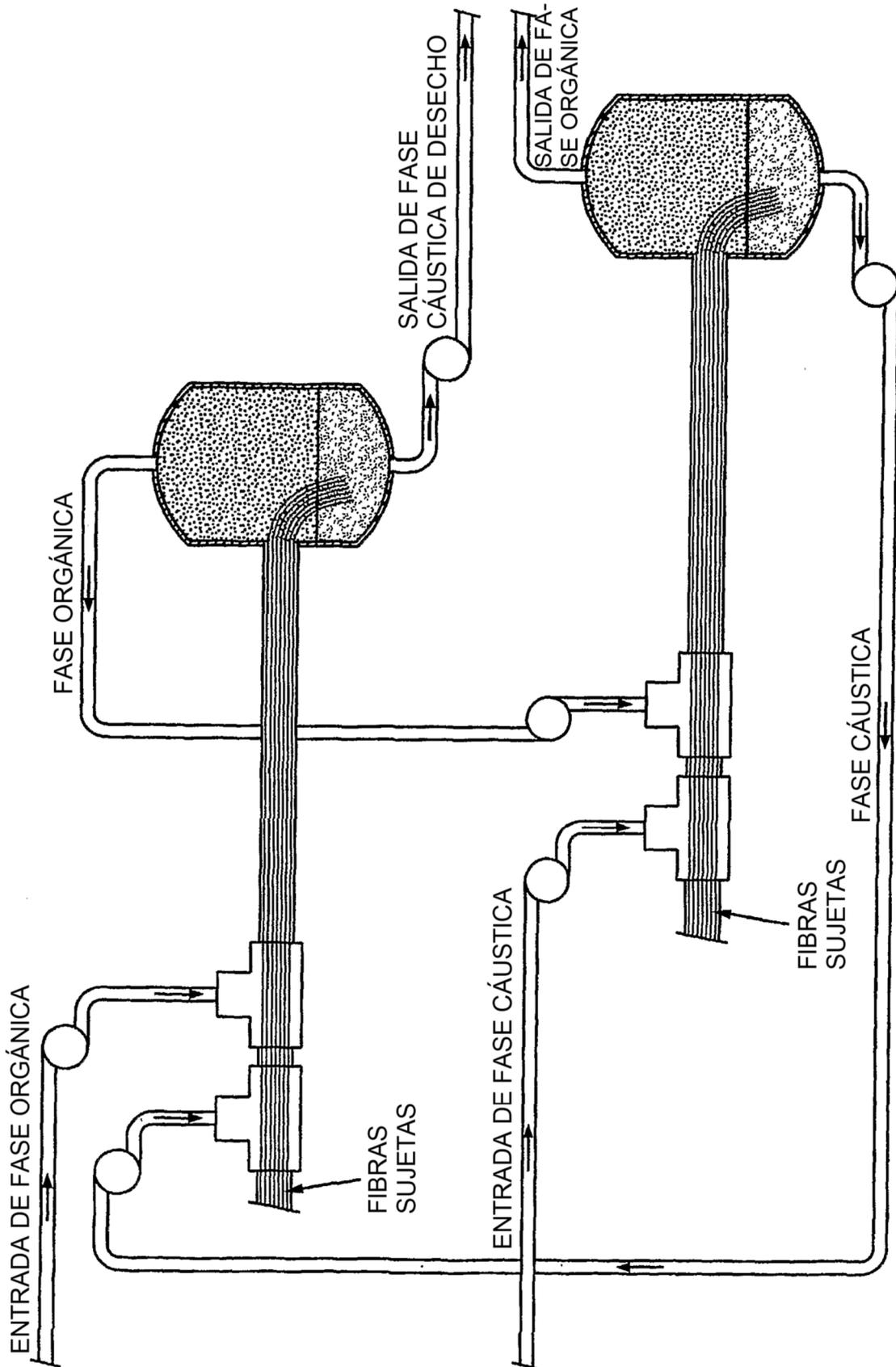


FIG. 3

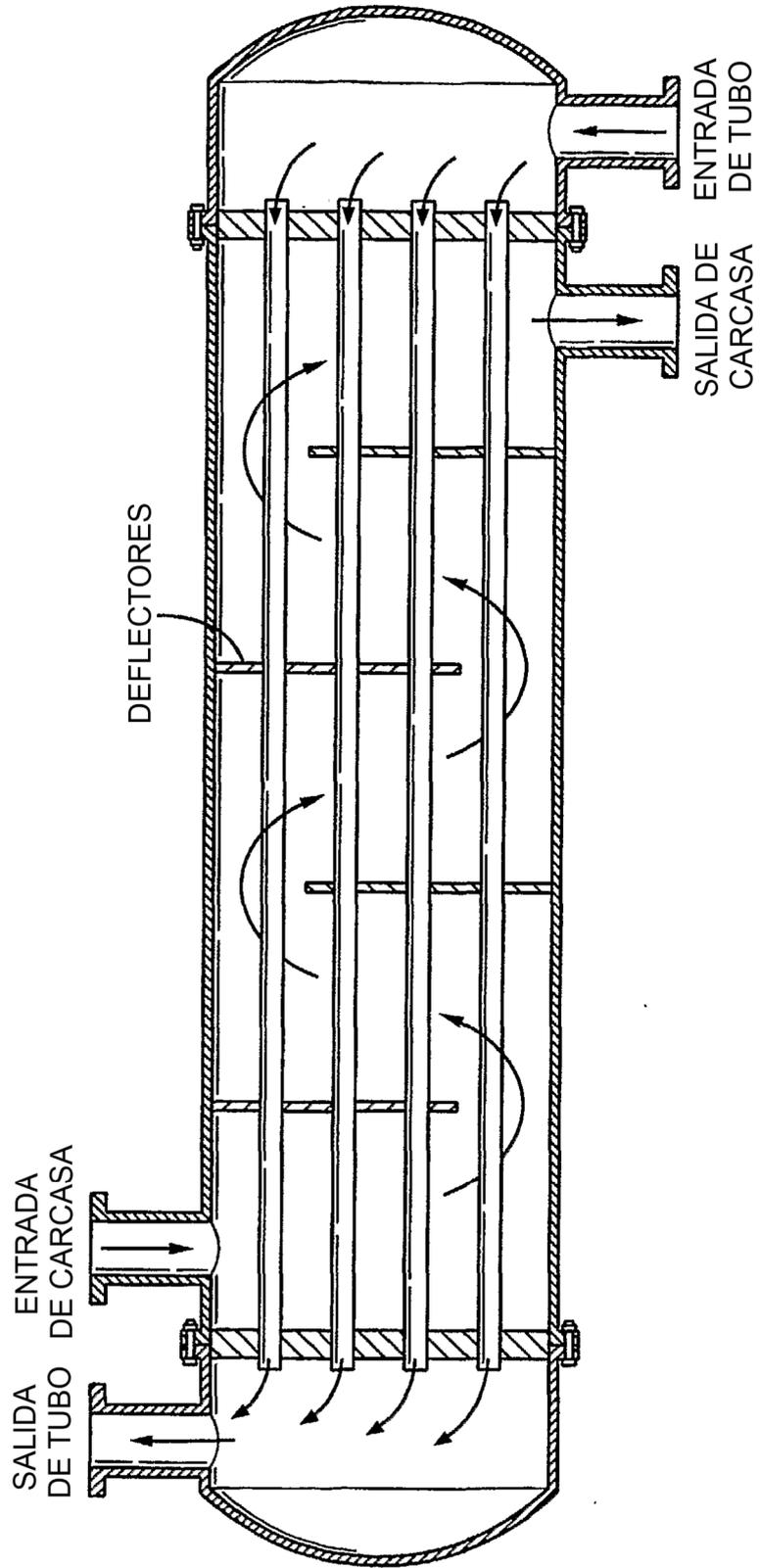


FIG. 4

