

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 091**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.08.2021 PCT/EP2021/073841**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2022 WO22083926**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2021 E 21769956 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2024 EP 4232500**

54 Título: **Procedimiento para la producción de poliéteralcoholes con bajo contenido de iones metálicos**

30 Prioridad:

20.10.2020 EP 20202793

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

19.11.2024

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

**LAUBER, MARKUS;
VYBIRAL, REINHARD;
BRAND, STEFAN;
WACHSEN, OLAF;
KLEMM, ELIAS y
LANGE, THOMAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 988 091 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de poliéteralcoholes con bajo contenido de iones metálicos

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de poliéteralcoholes con bajo contenido de iones metálicos que se lleva a cabo en reactores microestructurados. Los poliéteralcoholes pueden ser poliéterpolioles o también poliétermonooles. Estos se utilizan en diversos campos de aplicación, en particular como sustancias tensioactivas, detergentes y productos de limpieza, en la minería, en productos químicos para la construcción, como productos químicos para yacimientos petrolíferos, en el procesamiento de tejidos o cuero, como recubrimientos, como coadyuvantes de formulación para productos fitosanitarios, como cosméticos y productos para el cuidado personal, como coadyuvantes de formulación para la nutrición humana y animal, para pigmentos, para medicamentos o como aditivos para combustibles. Los poliéteralcoholes también se utilizan en la producción de poliuretanos.

10 Además de la producción en reactores discontinuos convencionales, también se conoce la producción de poliéteralcoholes de manera continua en reactores que contienen varias capas dispuestas paralelas entre sí que están microestructuradas. Los reactores microestructurados comprenden capilares en los que tiene lugar la reacción química.

15 El documento EP-A 1 586 372 describe un reactor microestructurado y su uso en un procedimiento para producir poliéteralcoholes mediante adición por apertura de anillo de óxidos de alquileo de cadena corta en presencia de un catalizador sólido, en donde el proceso químico tiene lugar en espacios formados por dos o más placas o capas esencialmente dispuestas en planos paralelos, y en donde el mezclado de reactantes tiene lugar individualmente de manera líquida monofásica en cada canal de reacción, hay previsto un dispositivo intercambiador de calor y el reactor está diseñado para presiones de hasta 800.000 hPa (800 bar) y temperaturas en el intervalo de 30 a 400 °C. De este modo, mediante altas presiones de óxido de alquileo puede aprovecharse óptimamente el potencial para alcanzar velocidades de reacción lo más altas posible y pueden producirse poliéteralcoholes de calidad uniforme y con bajo contenido de subproductos.

20 El documento DE-A 10 2010 039 090 expone un procedimiento para producir poliéteralcoholes mediante la reacción de los siguientes reactantes:

25 a) uno o más óxidos de alquileo y en su caso dióxido de carbono, así como

b) una o más sustancias iniciales con funcionalidad H, en presencia de un catalizador,

30 con la formación de una mezcla de reacción líquida, en una unidad de reacción (1), que se caracteriza por que la unidad de reacción (1) tiene partes internas (2) que forman numerosos canales de flujo microestructurados, que causan la división múltiple de la mezcla de reacción líquida en trayectorias de flujo parciales y la recombinación de las mismas en una disposición modificada, en donde la división múltiple y la recombinación se repite varias veces y en donde los canales de flujo microestructurados tienen una dimensión característica, que se define como la mayor distancia posible de cualquier partícula de la mezcla de reacción líquida a la pared de un canal de flujo más cercana a la partícula, en el intervalo de 20 a 10.000 µm, con lo que el perfil de flujo de la mezcla de reacción líquida a través de los canales de flujo microestructurados se aproxima a un flujo de pistón ideal.

35 El documento WO-2007/135154 expone un procedimiento para producir poliéterpolioles mediante la reacción de los siguientes reactantes:

a) uno o más óxidos de alquileo y en su caso dióxido de carbono, así como

b) una o más sustancias iniciales con funcionalidad H,

40 en presencia de un catalizador, en una unidad de reacción con varias capas A, B dispuestas paralelas entre sí, que están microestructuradas, de tal manera que cada capa presenta numerosos canales dispuestos paralelos entre sí, que forman una trayectoria de flujo continua desde un lado de la placa hasta el lado opuesto de la misma, que se caracteriza por que para los canales de las capas A se prevé un dispositivo distribuidor para la alimentación de los reactantes y el catalizador en un extremo de los mismos y un dispositivo colector para la mezcla de reacción en el otro extremo de los mismos.

45 Sin embargo, los reactores microestructurados son estructuras muy difíciles. Ya durante la producción, las tolerancias son tales que, especialmente en sistemas de reacción con una viscosidad que aumenta notablemente con el tiempo de reacción, como es el caso de la producción de poliéteralcoholes, la pérdida de presión entre los distintos capilares conduce a una mala distribución de los flujos másicos. Esta problemática la presentan en detalle C. Amador *et al.* en *Chem. Eng. J.* 101 (2004) 1-3, páginas 379-390. La prevención de la mala distribución en la conexión de aparatos de tuberías en paralelo se intentó ya en los años 80. Se desarrollaron enfoques para promover una distribución uniforme de los flujos másicos también en sistemas con aumento de la viscosidad. Así como en la alimentación del reactor microestructurado deben tenerse en cuenta las pérdidas de presión de los distintos capilares, este efecto también se debe considerarse en la dosificación posterior.

Además, el procedimiento para la producción de poliéteralcoholes requiere presiones muy altas, lo que obliga a diseñar

el reactor para hasta varios cientos de miles de hPa (cientos de bar).

Hessel *et al.* describen que, mediante la aplicación de nuevas ventanas de proceso, puede lograrse un cambio en el control del proceso desde la cinética efectiva, común hoy en día, limitada por restricciones de la transferencia de calor y material, a la cinética intrínseca de la reacción. A este respecto, Hessel *et al.* definen la forma de dejar transcurrir las reacciones, que anteriormente se denominaba en general "condiciones de reacción drásticas", con el término "nueva ventana de proceso" [Hessel, V.: *Novel Process Windows - Gates to maximizing Process Intensification via Flow Chemistry*. En: *Chemical Engineering & Technology* 32 (2009), n.º 11, páginas 1655-1681. Illg, T., Löb, P., Hessel, V.: *Flow chemistry using milli- and microstructured reactors - From conventional to novel process windows*. En: *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 18 (2010), n.º 11, páginas 3707-3719. Hessel, V., Cortese, B., de Croon, M. H. J. M.: *Novel process windows - Concept, proposition and evaluation methodology, and intensified superheated processing*. En: *Chemical Engineering Science* 66 (2011), n.º 7, páginas 1426-1448]. Las nuevas ventanas de proceso ofrecen nuevas posibilidades para llevar a cabo procesos de reacción:

- reacciones químicas que con la tecnología de reacciones convencional no pueden controlarse y, por tanto, no pueden utilizarse

- rutas de reacción a temperaturas muy elevadas

- rutas de reacción a presión muy elevada

- rutas de reacción a concentraciones muy elevadas o sin disolventes

- integración de procesos para la optimización general de procedimientos químicos

- rutas de reacción en la zona de explosión o reacciones que se desarrollan térmicamente.

El objetivo de la aplicación de las nuevas ventanas de proceso es un desplazamiento del tiempo de reacción de muchas reacciones del intervalo de 100 s a 1.000 s a intervalos de segundos de un solo dígito. En sus publicaciones, Hessel *et al.* mencionan algunas iniciativas de la UE que tienen como objetivo hacer que la producción química sea más sostenible, rentable y flexible con la aplicación de las nuevas ventanas de proceso.

Los procedimientos conocidos y las aplicaciones de nuevas ventanas de proceso tienen todos en común el objetivo de acelerar la reacción aprovechando la cinética intrínseca y eliminando las restricciones del transporte de masa y calor. Los procedimientos conocidos y las aplicaciones de nuevas ventanas de proceso tienen también todos en común un procesamiento posterior de los productos producidos.

Especialmente cuando se utilizan poliéteralcoholes para la producción de poliuretanos, un criterio de calidad esencial decisivo para la utilidad del producto final es un bajo contenido de iones metálicos en dicho producto final. En la producción de poliéteralcoholes se utilizan habitualmente hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos en concentraciones elevadas, de 100 a 50.000 ppm, con respecto al peso total de las materias primas, como catalizadores. Para poder garantizar un bajo contenido de iones metálicos en el producto final, a la producción de poliéteralcohol normalmente le sigue un procesamiento para eliminar estos catalizadores básicos. Los poliéteralcoholes se neutralizan y la sal o los hidróxidos metálicos se eliminan de dichos poliéteralcoholes. La neutralización suele realizarse con ácidos orgánicos o inorgánicos acuosos como, por ejemplo, CO₂, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido láctico, ácido acético o compuestos similares. A continuación, las sales formadas se precipitan y se separan por filtración o centrifugación o en la fase acuosa mediante intercambiadores de iones o dispositivos coalescentes. A la separación le sigue habitualmente un secado de los poliéteralcoholes, en donde el agua residual y las impurezas perturbadoras del poliéteralcohol, como sustancias olorosas, etc., se eliminan a temperaturas de entre 80 y 160 °C a una presión reducida de 5 a 500 hPa (5 a 500 mbar) y, en caso necesario, con la adición de un gas de barrido, como vapor de agua o nitrógeno. Este último paso de procesamiento, al igual que la eliminación de sustancias olorosas, suele utilizarse también para catalizadores que no tienen que eliminarse de la mezcla de reacción. Tales catalizadores son, por ejemplo, catalizadores de DMC o aminas, por ejemplo, imidazoles, dimetilcanolaminas u otros catalizadores que no contienen metales.

Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de poliéteralcoholes con catálisis metálica básica en un reactor de funcionamiento continuo que suponga una mejora con respecto a los procedimientos conocidos, de tal manera que se omita el procesamiento de los poliéteralcoholes para eliminar el catalizador metálico, que requiere gran coste y energía. Los productos así obtenidos deben poder utilizarse directamente para aplicaciones en el sector del poliuretano. Para ello debe observarse un límite superior del contenido metálico de 20 ppm. En ello, hay que compensar la baja velocidad de reacción causada por la baja concentración de catalizador necesaria.

Por tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir poliéteralcoholes mediante la reacción de uno o más óxidos de alquileno y una o más sustancias iniciales con funcionalidad H en un reactor de funcionamiento continuo que comprende canales de flujo, a una temperatura de 180 °C a 250 °C y una presión de 60.000 a 150.000 hPa (60 a 150 bar) en presencia de un catalizador metálico, en donde la concentración del catalizador, indicada como contenido metálico con respecto a la cantidad total de la mezcla de reacción compuesta por óxido de alquileno,

sustancia inicial con funcionalidad H y catalizador, no es superior a 20 ppm en peso, y el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en el reactor es de 15 a 120 minutos.

Como óxidos de alquileo, pueden considerarse todos los oxiranos. Preferentemente se utilizan óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de penteno, éter glicídico, óxido de hexeno y/u óxido de estireno, de con particular preferencia óxido de etileno, óxido de propileno y sus mezclas.

5

La sustancia inicial con funcionalidad H es un compuesto con al menos un átomo de hidrógeno activo con respecto a la alcoxilación. Como sustancia inicial con funcionalidad H se utilizan preferentemente alcoholes con una funcionalidad de 1 a 8, preferentemente de 2 a 8, con particular preferencia de 2 a 6, más preferentemente de 2 a 4. Por funcionalidad se entiende el número de grupos OH por mol de la sustancia inicial.

10

Las sustancias iniciales con funcionalidad H preferidas con una funcionalidad superior a 1 son, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritrol, sacarosa, glucosa, fructosa, manosa, sorbitol y derivados hidroxialquilados del ácido (met)acrílico, así como derivados alcoxilados de las sustancias iniciales con funcionalidad H mencionadas anteriormente hasta un peso molecular de aproximadamente 1.500 Da.

15

Como sustancia inicial con funcionalidad H también pueden utilizarse uno o más alcoholes con una funcionalidad de 1 de la fórmula general R-OH, en donde R es un resto alquilo, alqueno, arilo, aralquilo o alquilarilo con 1 a 60, preferentemente 1 a 24 átomos de carbono. Como restos alquilarilo se prefieren aquellos con grupos alquilo C₁ a C₁₅. Se prefieren particularmente, por ejemplo, metanol, butanol, hexanol, heptanol, octanol, decanol, undecanol, dodecanol o tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptadecanol, octadecanol, butenol, hexenol, heptenol, octenol, nonenol, decenol, undecenol, alcohol vinílico, alcohol alílico, geraniol, linalol, citronelol, fenol o nonilfenol.

20

Además, como iniciadores también pueden utilizarse aminas primarias y/o secundarias, así como tioles. También es posible la utilización de compuestos que contienen tanto grupos OH como grupos alilo o vinilo, por ejemplo, alcohol vinílico o (met)alílico y sus productos de eterificación con alcoholes polivalentes, que pueden servir como productos de partida en una polimerización radicalaria posterior.

25

Como catalizadores pueden utilizarse preferentemente hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, preferentemente hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de cesio, así como otros catalizadores básicos, como alcoholatos alcalinos. Además de los catalizadores básicos solubles, también pueden utilizarse catalizadores básicos insolubles, como hidróxido de magnesio o hidrotalcita.

30

La concentración de los catalizadores indicada como contenido metálico para hidróxidos y alcoholatos de metales alcalinos en el procedimiento según la invención se halla preferentemente en el intervalo de 1 a 50 ppm, en particular de 5 a 30 ppm, con particular preferencia de 5 a 20 ppm, con respecto al peso total de la mezcla de reacción. "Indicada como contenido metálico" significa que al calcular la concentración del catalizador sólo se tiene en cuenta el peso del metal contenido en el catalizador, pero no el peso, por ejemplo, de los hidróxidos o alcoholatos.

El procedimiento se realiza de tal manera que la presión en los canales de flujo esté en el intervalo de 60.000 a 150.000 hPa (60 a 150 bar), en particular de 80.000 a 120.000 hPa (80 a 120 bar).

35

El procedimiento se realiza de tal manera que la temperatura en los canales de flujo esté en el intervalo de 180 a 250 °C, en particular de 190 a 230 °C.

El procedimiento se lleva a cabo de tal manera que el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en los canales de flujo sea de entre 15 y 120 minutos, preferentemente de entre 20 y 100 minutos.

40

Como reactante es igualmente posible utilizar solo un óxido de alquileo o también más óxidos de alquileo. En este caso se considera tanto una adición en bloques, en donde los óxidos de alquileo se añaden individualmente uno tras otro, como una adición estadística, en donde los óxidos de alquileo se dosifican conjuntamente. También son posibles formas mixtas, en donde se incorporan a la cadena de poliéter tanto bloques como secciones estadísticas. Los reactantes se utilizan preferentemente en una relación de 1 a 300 equivalentes de uno o más óxidos de alquileo por equivalente de una o más sustancias iniciales con funcionalidad H.

45

Preferentemente, una parte o la totalidad de los reactantes y en su caso el catalizador se premezclan fuera de los canales de flujo del reactor, en donde se garantiza que la temperatura durante el premezclado es inferior a la temperatura de la reacción posterior. La temperatura y la presión durante el mezclado también deben elegirse de manera que la mezcla sea líquida.

50

Como mezclador dispuesto fuera del reactor se utiliza preferentemente un mezclador microestructurado, en donde se premezclan una parte o la totalidad de los reactantes y en su caso el catalizador. Los mezcladores microestructurados comprenden capilares en los que tiene lugar el mezclado. Para ello son adecuados, por ejemplo, mezcladores de difusión laminar, mezcladores de multilaminación, micromezcladores con paredes estructuradas o mezcladores de división y recombinación.

En los mezcladores de difusión laminar, el mezclado de flujos parciales del fluido, desplegado en una microestructura

5 en numerosas láminas de flujo de tamaño microscópico con un espesor en el intervalo de 10 a 2.000 μm , o también de 20 a 1.000 μm o también de 40 a 500 μm , se produce exclusivamente por difusión molecular perpendicular a la dirección principal del flujo. Un diseño aproximado del mezclador puede realizarse utilizando el número de Fourier $Fo = \tau/\tau_D$. Si el tiempo de permanencia τ es al menos del orden de magnitud del tiempo de difusión τ_D para el mezclado transversal, es decir, el número de Fourier tiene al menos el valor 1, se consigue un mezclado molecular casi completo a la salida del mezclador.

10 Los mezcladores de difusión laminar pueden diseñarse como simples mezcladores en T o en Y o como mezcladores denominados de multilaminación. En un mezclador en T o Y, los dos flujos parciales por mezclar se alimentan a un solo canal a través de una disposición en forma de T o Y. El factor decisivo para la trayectoria de difusión transversal SD_{diff} es el ancho del canal δ_k . Para anchos de canal típicos de entre 100 μm y 1 mm, los tiempos de mezclado para gases resultan muy breves, de menos de 100 ms, mientras que para líquidos son del orden de minutos. Al mezclar líquidos, como en caso del presente procedimiento, resulta ventajoso facilitar adicionalmente el proceso de mezclado, por ejemplo, mediante un mezclado cruzado inducido por el flujo.

15 En el caso de mezcladores de multilaminación, los flujos parciales por mezclar se separan geoméricamente en un distribuidor en numerosos hilos de flujo que luego se alimentan alternativamente en láminas a la sección de mezcla a la salida del distribuidor. Para líquidos, con los mezcladores de multilaminación clásicos pueden alcanzarse tiempos de mezcla del orden de segundos. Dado que en algunas aplicaciones esto no es suficiente (por ejemplo, en reacciones rápidas), el principio básico se perfeccionó para volver a concentrar adicionalmente las láminas de flujo de manera geométrica o hidrodinámica. En el caso de la concentración geométrica, esto se produce mediante un estrechamiento
20 en la sección de mezcla, y en el caso de la concentración hidrodinámica, mediante dos flujos laterales que fluyen perpendicularmente al flujo principal y de este modo comprimen aún más las láminas de flujo. Mediante la concentración descrita pueden alcanzarse dimensiones laterales de las láminas de flujo de unos pocos micrómetros, de modo que pueden mezclarse incluso líquidos en un tiempo de algunas decenas de ms.

25 Los micromezcladores con paredes estructuradas tienen dispuestas estructuras secundarias en las paredes del canal, por ejemplo, estrías o nervaduras, en un ángulo determinado con respecto a la dirección principal del flujo, preferentemente de 45° o 90°.

30 Los mezcladores de división y recombinación se caracterizan por etapas de separación y combinación recurrente de flujos. En cada una de estas etapas, el número de láminas se duplica sucesivamente, con lo que el espesor de la lámina y la trayectoria de difusión se reducen a la mitad. El tiempo de permanencia en la etapa de procedimiento del premezclado se halla preferentemente en el intervalo de 1 a 300 segundos.

Los reactantes premezclados se alimentan a un reactor que contiene preferentemente varias capas paralelas, superpuestas de forma alterna y microestructuradas, de canales de reacción y canales de atemperado, de modo que cada capa tiene numerosos canales dispuestos paralelos entre sí, que forman una trayectoria de flujo continua desde un lado de la capa hasta el lado opuesto de la misma.

35 Por capa se entiende aquí una unidad estructural plana, en general bidimensional, es decir, una unidad estructural cuyo espesor es despreciablemente pequeño en relación con su superficie. Preferentemente se trata aquí de una placa esencialmente plana.

40 Las capas, en particular las placas, en el reactor y el mezclador están microestructuradas, ya que presentan canales a través de los cuales fluye la mezcla de reacción (los denominados canales de reacción) o el medio caloportador (los denominados canales de atemperado). Por el término microestructurado se entiende, como es habitual, que el diámetro hidráulico medio de los canales es < 1 mm.

45 En una forma de realización, el reactor puede comprender capas A y capas B. En este caso se disponen, alternando con las capas A, a través de las cuales fluye la mezcla de reacción, capas B, a las que se alimenta por un lado un medio caloportador que se retira por el otro lado. En este caso, es posible que la disposición alternante de las capas A y B esté diseñada de tal manera que a cada capa A le siga una capa B, que a cada dos capas A sucesivas le siga una capa B o que a cada dos capas B sucesivas, le siga una capa A.

Las capas A contienen los canales de flujo del reactor. Las formas de realización aquí descritas para la capa A se aplican al diseño del reactor en general, incluso si no comprende capas A y B, sino solo capas A.

50 Después de premezclar una parte o la totalidad de los reactantes, la mezcla así obtenida y en su caso reactantes adicionales no mezclados con ella se alimentan a los canales de las capas A por un lado de los mismos y la mezcla de reacción se retira por el otro lado de los mismos.

Según la invención, para los canales de las capas A se prevé un dispositivo distribuidor para la alimentación de los reactantes y el catalizador en un extremo de los mismos y un dispositivo colector para la mezcla de reacción en el otro extremo de los mismos.

55 En una forma realización, los dispositivos distribuidor y colector están diseñados respectivamente como una cámara dispuesta fuera o dentro del apilamiento de las capas A, B. En este caso, las paredes de la cámara pueden ser rectas o,

por ejemplo, curvadas en semicírculo. Lo esencial es que la forma geométrica de la cámara sea adecuada para conformar el flujo y la pérdida de presión de tal manera que se logre un flujo uniforme a través de todos los canales posteriores.

5 En una forma de realización, los dispositivos distribuidor y colector están dispuestos respectivamente dentro del apilamiento de las capas A, B, de modo que los canales de cada capa A dispuestos paralelos entre sí tienen en la zona de cada uno de los dos extremos de los mismos un canal transversal que conecta los canales dispuestos paralelos entre sí, y todos los canales transversales dentro del apilamiento de las capas A, B están conectados por un canal colector dispuesto esencialmente perpendicular al plano de las capas A, B. A estos canales se les aplica el mismo principio de distribución uniforme establecido en el párrafo anterior.

10 En una forma de realización, también se prevén para las capas B, a través de cuyos canales fluye el medio caloportador, dispositivos distribuidores y colectores equivalentes a los dispositivos distribuidores y colectores para las capas A.

15 Es ventajoso realizar el procedimiento de tal manera que a lo largo de los canales de cada capa A se recorra un perfil de temperatura, en donde por cada capa se prevean dos o más zonas de calentamiento o enfriamiento, cada una con al menos un dispositivo distribuidor y colector por cada zona de calentamiento o de enfriamiento de las capas B para el atemperado correspondiente de la mezcla de reacción en los canales de las capas A.

20 El procedimiento según la invención se caracteriza en particular por evitar o minimizar el procesamiento de los poliéteralcoholes producidos, en el sentido de eliminar el catalizador y neutralizar y eliminar sustancias olorosas. De este modo puede prescindirse, por ejemplo, de la eliminación de los iones de metales alcalinos o alcalinotérreos, porque los estrictos requisitos que deben satisfacer los poliéteralcoholes utilizados, por ejemplo, en el sector del automóvil y del poliuretano, con respecto al contenido de iones metálicos ya se cumplen con la materia prima.

Ejemplos de realización

25 Para los ejemplos de realización se construyó un aparato de flujo de funcionamiento continuo (figura 1). Aquí la instalación de ensayo está diseñada para 100.000 hPa (100 bar) (presión absoluta) para garantizar que el óxido de etileno permanezca líquido en el reactor incluso a temperaturas de hasta 220 °C. Para el estudio de las reacciones, se utilizó un reactor de flujo tubular simple. El reactor de flujo tubular consistió en un tubo de acero inoxidable con un diámetro exterior de 3 mm y un diámetro interior de 1,6 mm (Swagelok, de 50 m de longitud, con el que puede alcanzarse un volumen interior de 100 ml).

30 La instalación de ensayo tiene 2 recipientes de presión (Büchi, presión nominal 15.000 hPa (15 bar) absolutos, véase la figura 1) con un volumen de 500 ml para el suministro de OE y DEG. Ambos recipientes pueden presurizarse con nitrógeno de una línea doméstica (10.000 hPa (10 bar)) para proporcionar suficiente presión previa para dos bombas de HPLC y evitar la desgasificación del OE por los movimientos de carrera de los pistones. Si se forman burbujas en el pistón de la bomba de HPLC, existe la posibilidad de que la bomba deje de impulsar líquido. Para lavar la bomba de OE, el recipiente de presión de DEG también puede conectarse a esta bomba. Para lavar las bombas también hay disponibles dos recipientes adicionales a presión normal, cada uno con un volumen de un litro.

35 Después de las bombas, los dos flujos de sustancias se mezclan en un mezclador interdigital (Ehrfeld Mikrotechnik) y luego se conducen al reactor. Después del reactor el flujo de producto se enfría mediante un intercambiador de calor (Ehrfeld Mikrotechnik). Un regulador de presión (serie KPB, Swagelok) permite ajustar la presión de la instalación hasta 137.000 hPa (137 bar). Tres sensores de presión (Keller, en módulos de Ehrfeld Mikrotechnik) permiten recoger y registrar la presión delante del reactor, delante del intercambiador de calor y delante del regulador de presión de la instalación de ensayo.

40 Para proteger la instalación, hay válvulas de alivio de presión (Swagelok) instaladas respectivamente delante del reactor y delante del regulador de presión que están ajustadas a 120.000 hPa (120 bar) absolutos. De este modo se garantiza que, en caso de un bloqueo en el reactor o en la zona del regulador de presión, sea posible aliviar la presión de la instalación, incluso si falla la desconexión automática de las bombas de HPLC (presión máxima 120.000 hPa (120 bar)). La temperatura del reactor se mantiene mediante un baño calefactor regulado en el que dicho reactor está sumergido. Para recoger y registrar la temperatura del flujo de producto, hay instalados módulos de termoelementos Pt-100 (Ehrfeld Mikrotechnik) respectivamente delante y detrás del intercambiador de calor.

Ejemplo 1:

Sustrato: dietilenglicol (DEG)

50 Catalizador: solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 %.

Concentración de catalizador: 0,0155 % (% en peso con respecto a DEG)

Velocidad de dosificación de DEG + catalizador: 0,64 ml/min; velocidad de dosificación de OE: 2,03 ml/min

Temperatura del reactor: 210 °C

ES 2 988 091 T3

Presión: 95.000 hPa (95 bar) absolutos

Tiempo de permanencia: 45 min

Ejemplo 2:

Sustrato: dietilenglicol (DEG)

5 Catalizador: solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 %.

Concentración de catalizador: 0,0155 % (% en peso con respecto a DEG)

Velocidad de dosificación de DEG + catalizador: 0,82 ml/min; velocidad de dosificación de OE: 2,6 ml/min

Temperatura del reactor: 220 °C

Presión: 95.000 hPa (95 bar) absolutos

10 Tiempo de permanencia: 35 min

Ejemplo 3:

Sustrato: dietilenglicol (DEG)

Catalizador: solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 %.

Concentración de catalizador: 0,0155 % (% en peso con respecto a DEG)

15 Velocidad de dosificación de DEG + catalizador: 1,15 ml/min; velocidad de dosificación de OE: 3,65 ml/min

Temperatura del reactor: 230 °C

Presión: 95.000 hPa (95 bar) absolutos

Tiempo de permanencia: 25 min

Ejemplo 4:

20 Sustrato: dietilenglicol (DEG)

Catalizador: solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 %.

Concentración de catalizador: 0,0155 % (% en peso con respecto a DEG)

Velocidad de dosificación de DEG + catalizador: 1,15 ml/min; velocidad de dosificación de OE: 3,64 ml/min

Temperatura del reactor: 220 °C

25 Presión: 95.000 hPa (95 bar) absolutos

Tiempo de permanencia: 25 min

Ejemplo 5:

Sustrato: dietilenglicol (DEG)

Catalizador: solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 %.

30 Concentración de catalizador: 0,0155 % (% en peso con respecto a DEG)

Velocidad de dosificación de DEG + catalizador: 0,64 ml/min; velocidad de dosificación de OE: 2,03 ml/min

Temperatura del reactor: 220 °C

Presión: 95.000 hPa (95 bar) absolutos

Tiempo de permanencia: 45 min

35

ES 2 988 091 T3

Ejemplo 6:

Sustrato: dietilenglicol (DEG)

Catalizador: solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 %.

Concentración de catalizador: 0,0155 % (% en peso con respecto a DEG)

5 Velocidad de dosificación de DEG + catalizador: 0,48 ml/min; velocidad de dosificación de OE: 1,52 ml/min

Temperatura del reactor: 220 °C

Presión: 95.000 hPa (95 bar) absolutos

Tiempo de permanencia: 45 min

Ejemplo 7:

10 Sustrato: dietilenglicol (DEG)

Catalizador: solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 %.

Concentración de catalizador: 0,155 % (% en peso con respecto a DEG)

Velocidad de dosificación de DEG + catalizador: 1,15 ml/min; velocidad de dosificación de OE: 3,64 ml/min

Temperatura del reactor: 180 °C

15 Presión: 95.000 hPa (95 bar) absolutos

Tiempo de permanencia: 25 min

Ejemplo	Temperatura T/°C	Tiempo de permanencia τ/min	NaOH (al 50 %) [% en peso con respecto a DEG]	Contenido metálico [ppm]	Sodio en el producto [ppm]	Óxido de etileno en el producto [ppm]
1	210	45	0,0155	44,6	13	1.000
2	220	35	0,0155	44,6	21	23
3	230	25	0,0155	44,6	14	2.000
4	220	25	0,0155	44,6	21	8.000
5	220	45	0,0155	44,6	12	1
6	220	60	0,0155	44,6	12	< 0,5
7 (C)	180	25	0,155	446	120	200

20 El contenido de OE en el producto indica lo completa que es la reacción. Preferentemente, después de la reacción debe haber la menor cantidad posible o nada de OE, ya que es tóxico/explosivo y en concentraciones altas en su caso debe eliminarse. Además, se desea una conversión completa para que la estequiometría sea correcta y se consigan contenidos bajos de iones metálicos con respecto a la masa del producto final.

25 Tiempos de residencia breves, < 600 s, conducen a una reacción incompleta y tendrían como consecuencia la descarga de óxido de etileno sin reaccionar del reactor. Este resultado se ha obtenido experimentalmente. El óxido de etileno es un gas tóxico/explosivo. Por razones de seguridad, no debe realizarse un ensayo semejante. Debido a que la reacción es incompleta y al reactante gaseoso óxido de etileno, tampoco sería posible una evaluación analítica significativa del ensayo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producir poliéteralcoholes mediante la reacción de uno o más óxidos de alquileo con una o más sustancias iniciales con funcionalidad H en un reactor de funcionamiento continuo que comprende canales de flujo, a una temperatura de 180 °C a 250 °C y una presión de 60.000 a 150.000 hPa (60 a 150 bar), en presencia de un catalizador básico con contenido metálico, en donde la concentración del catalizador, indicada como contenido metálico con respecto a la cantidad total de la mezcla de reacción compuesta por óxido de alquileo, sustancia inicial con funcionalidad H y catalizador, no es superior a 50 ppm en peso y el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en el reactor es de 15 a 120 minutos.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde como catalizador se utilizan hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, preferentemente de sodio o potasio.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la concentración del catalizador indicada como contenido metálico es de 1 a 50 ppm, en particular de 5 a 30 ppm, con particular preferencia de 5 a 20 ppm.
- 15 4. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la suma de las concentraciones de iones Na e iones K en el poliéteralcohol es como máximo de 30 ppm, preferentemente como máximo de 20 ppm, con particular preferencia de 10 ppm.
5. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el reactor contiene varias capas paralelas, superpuestas de forma alterna y microestructuradas, de canales de reacción y canales de atemperado.
6. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la presión y la temperatura se eligen de manera que la mezcla de reacción permanezca líquida en todo momento.
- 20 7. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en el reactor es de entre 20 y 100 minutos.
8. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en donde se recorre un perfil de temperatura a lo largo del eje de flujo del reactor y el reactor comprende dos o más zonas de calentamiento o enfriamiento con al menos un dispositivo distribuidor y al menos un dispositivo colector por cada zona de calentamiento o enfriamiento.
- 25 9. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el óxido de alquileo se selecciona de entre óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de penteno, éter glicídico, óxido de hexeno y óxido de estireno, preferentemente óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de los mismos.
10. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la sustancia inicial con funcionalidad H comprende un alcohol con una funcionalidad de 1 a 8.
- 30 11. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la sustancia inicial con funcionalidad H es un alcoxilato que contiene unidades de óxido de etileno y unidades de óxido de propileno.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en donde las unidades de óxido de etileno y las unidades de óxido de propileno están dispuestas en bloques.
- 35 13. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la sustancia inicial con funcionalidad H comprende un alcohol con una funcionalidad de 1, que corresponde a la fórmula general R-OH, en donde R es un resto alquilo, alquenoilo, arilo, aralquilo o alquilarilo con 1 a 60, preferentemente 1 a 24 átomos de carbono.
- 40 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en donde la sustancia inicial con funcionalidad H se selecciona de entre metanol, butanol, hexanol, heptanol, octanol, decanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptadecanol, octadecanol, butenol, hexenol, heptenol, octenol, nonenol, decenol, undecenol, alcohol vinílico, alcohol alílico, geraniol, linalol, citronelol, fenol y nonilfenol.
15. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la sustancia inicial con funcionalidad H contiene uno o más alcoholes con una funcionalidad de 2 a 8, con particular preferencia de 2 a 6, más preferentemente de 2 a 4, en particular de 2 a 3.
- 45 16. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 10 y 15, en donde la sustancia inicial con funcionalidad H comprende uno o más alcoholes seleccionados de entre etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sacarosa, glucosa, fructosa, manosa, sorbitol, derivados hidroxialquilados del ácido (met)acrílico, así como derivados alcoxilados de las sustancias iniciales con funcionalidad H antes mencionadas hasta un peso molecular de 1.500 Da, preferentemente etilenglicol, propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol.
- 50 17. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 16, en donde el reactor está precedido por un mezclador.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, en donde el mezclador es un mezclador microestructurado dispuesto fuera del reactor.
19. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 18, en donde como catalizador se utilizan catalizadores básicos.
- 5 20. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 19, en donde el catalizador comprende un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo y/o un alcoholato alcalino.
21. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 20, en donde el catalizador se selecciona de entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de cesio.
- 10 22. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 21, en donde el catalizador está presente en una concentración de 5 a 30 ppm, con particular preferencia de 5 a 20 ppm, con respecto al peso total de la mezcla de reacción.

Figuras: Figura 1 Diagrama de flujo del procedimiento de la instalación de ensayo

