



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 310 795**

(51) Int. Cl.:

B01J 10/00 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

B01J 19/26 (2006.01)

C08G 65/337 (2006.01)

C07C 41/16 (2006.01)

C07C 43/15 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05027839 .9**

(96) Fecha de presentación : **20.12.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1685896**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **02.08.2006**

(54) Título: **Reacción reversible y reacción gas/líquido en un reactor de bucle.**

(30) Prioridad: **08.01.2005 DE 10 2005 001 076**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2009

(73) Titular/es: **Evonik Goldschmidt GmbH**
Goldschmidtstrasse 100
45127 Essen, DE

(72) Inventor/es: **Sellmann, Andreas;**
Cramers, Peter;
Kettenbach, Gerhard y
Zellmer, Volker

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 310 795 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

Reacción reversible y reacción gas/líquido en un reactor de bucle.

5 La invención se refiere a un proceso para la eterificación de polieteralcoholes de punto de ebullición elevado con realización simultánea de dos reacciones químicas sucesivas en un reactor de bucle, que presenta un eyector de chorro líquido y un sistema de condensación cerrado.

10 Los procesos químicos de producción, que comprenden dos o más reacciones químicas sucesivas, es decir que tienen lugar una tras otra, en los cuales una reacción consiste en una reacción reversible por ejemplo entre materias primas líquidas de punto de ebullición elevado y la reacción que transcurre después es una reacción controlada esencialmente por difusión, en la cual el producto intermedio líquido de la primera reacción se transforma con al menos una sustancia reaccionante gaseosa para dar el producto final, se realizan actualmente en escala industrial de tal manera que ambas reacciones están separadas una de otra espacial y/o temporalmente y/o por la técnica del proceso.

15 A modo de ejemplo, en una alquilación de polieteralcoholes en escala industrial según el método de Williamson en un primer paso (Esquema 1) se producen primeramente polieteralcoholato de sodio y metanol a partir de polieteralcohol y metanolato de sodio:



El equilibrio de reacción de esta reacción reversible está fuertemente desplazado hacia el lado de las materias primas y debe por tanto desplazarse hacia el lado de los productos por destilación eficaz del metanol formado. Sin embargo, esto no da buen resultado por completo, dado que por motivos técnicos de proceso en cuanto al vacío a emplear y debido a reacciones de transposición inducidas térmicamente a temperatura muy elevada, se ve limitado a temperaturas inferiores a 130°C. Un vacío inferior a 20 mbar puede realizarse técnicamente sólo con costes excesivamente altos. Adicionalmente, la reacción reversible requiere un gran exceso de metanolato de sodio. El metanolato de sodio puede emplearse en principio como solución metanólica o incluso en forma de polvo. En el caso de la utilización de solución metanólica, el disolvente metanol debe separarse lo más eficazmente posible al igual que el metanol formado en la reacción, a fin de desplazar el equilibrio de la reacción hacia el lado de los productos. Procesos de destilación eficientes y costosos tales como el empleo de evaporadores de capa delgada no entran en consideración para las cantidades de metanol aquí producidas. El metanolato de sodio se añade por tanto en muchos casos en forma de polvo, lo que sin embargo presupone la manipulación peligrosa de un polvo fuertemente higroscópico, autoinflamable y corrosivo.

En un segundo paso de la técnica anterior, la materia prima todavía presente, especialmente un exceso de metanolato de sodio que contiene polieteralcoholato de sodio en un reactor gas-líquido reacciona con cloruro de metilo gaseoso (Esquema 2):



El exceso de metanolato de sodio reacciona en este caso en una reacción secundaria indeseable para dar dimetiléter, que tiene que eliminarse como gas residual. El cloruro de metilo (MeCl) reacciona en proporciones equimolares con el metanolato de sodio empleado, es decir que un gran exceso de metanolato de sodio significa un gran consumo de cloruro de metilo (Esquema 3):



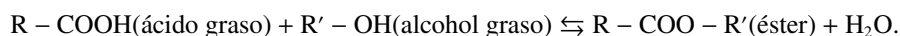
Un caso especial del proceso representado de la técnica anterior significa una formación de alcoholato según el Esquema 1, en el cual en lugar de metanolato de sodio se emplea hidróxido de sodio, NaOH .

55 Es sabido que el rendimiento de las reacciones descritas y reacciones comparables puede aumentarse por etapas de metilación conectadas una tras otra en varios reactores, en las cuales se añade en cada etapa de metilación un paso de destilación, en el cual el metanol se separa hasta una presión de 20 mbar a 120°C. El consumo de aparatos y técnica de proceso es sin embargo considerable.

60 En la técnica anterior se conocen adicionalmente reactores de bucle en los cuales, como se describe por ejemplo en el documento EP-A-0 419 419, un ciclo de gas y un ciclo de líquido están dispuestos ordenadamente alrededor del reactor y acoplados uno a otro en una tobera mezcladora-aspiradora de chorro que trabaja según el principio de Venturi (eyector de chorro líquido). Las toberas de mezcla aspiradoras de chorro poseen grandes superficies de intercambio de fase entre el gas de reacción y el líquido, con lo cual inevitablemente el gas de reacción alimentado en forma gaseosa se mezcla intensivamente y se hace circular en todo momento con el gas inerte opcionalmente presente. Tales reactores se emplean especialmente para la realización de reacciones gas-líquido, que se caracterizan por una velocidad de reacción muy alta y por tanto están determinadas sólo por la transferencia de materia de la fase gaseosa a la fase líquida, cuya cinética está controlada por tanto por difusión, véase por ejemplo el documento WO-A-98/17381.

ES 2 310 795 T3

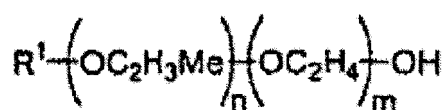
Adicionalmente, se sabe que reacciones reversibles de materiales de punto de ebullición elevado, en las cuales se forma una sustancia de punto de ebullición bajo, por ejemplo reacciones de esterificación en el campo de la química de las grasas, pueden transcurrir en los reactores de bucle arriba descritos con ciclo de gas cerrado. Reacciones de este tipo son por ejemplo:



Las materias primas ácido graso y alcohol graso, así como el éster formado son líquidos de punto de ebullición elevado. El agua se produce en las condiciones de proceso en forma de vapor, se separa por aspiración de la corriente de gas del reactor con ayuda del aspirador de chorro a través de un condensador, y se condensa continuamente, a fin de desplazar el equilibrio de la reacción hacia el lado deseado.

Ante este panorama, persistía el objetivo de desarrollar un proceso para la realización de dos reacciones químicas sucesivas en un reactor, a saber

un proceso para la eterificación de polieteralcoholes líquidos de punto de ebullición elevado, iniciados con alquilo o alqueniilo de la fórmula general (1)



en donde

R^1 significa un resto alquilo o alqueniilo que tiene hasta 5 átomos de carbono,

Me representa un resto metilo,

n y m significan en cada caso un número entero comprendido en el intervalo de 0 a 90, y la suma $n + m$ está comprendida en el intervalo de 5 a 90,

en un reactor de bucle, que comprende como reacción (I)

una desprotonización del polieteralcohol con un metanolato, etanolato o propanolato alcalino líquido de punto de ebullición elevado, opcionalmente en presencia de un disolvente de punto de ebullición bajo, en el cual se forma esencialmente un producto intermedio de polieteralcoholato alcalino de punto de ebullición elevado y al menos un alcohol de punto de ebullición bajo como producto secundario y, como reacción (II)

un acoplamiento de éter, en el cual el producto intermedio líquido de polieteralcoholato alcalino se transforma con un halogenuro de alquilo gaseoso en el producto final,

donde las reacciones (I) y (II) - opcionalmente después de una fase inicial - se dejan transcurrir simultáneamente y el reactor de bucle dispone de un ciclo gas-líquido acoplado a una tobera mezcladora-aspiradora de chorro, en el cual la fase líquida circulante se mezcla en la tobera mezcladora-aspiradora de chorro con el halogenuro de alquilo gaseoso de la reacción (II) de nueva aportación (6) y/o el aspirado por el aspirador de chorro de la cámara de reacción a través de un condensador (5), y se conduce para la reacción a través de un eyector de chorro líquido (2) a la cámara de reacción, condensándose y retirándose continuamente en el condensador el o los alcoholes de punto de ebullición bajo de la reacción (I) y opcionalmente el disolvente de punto de ebullición bajo durante toda la duración del proceso.

Por la combinación de ambas reacciones en el proceso correspondiente a la invención puede alcanzarse una conversión total aprox. 5 a 10% mayor, de tal modo que en la producción de polieteralcoholes alquilados el exceso de metanolato de sodio y por consiguiente también de cloruro de metilo, y la formación de dimetiléter como producto secundario por la reacción del exceso de metanolato de sodio con cloruro de metilo en el mismo orden de magnitud pueden mantenerse pequeños.

En particular, el proceso correspondiente a la invención puede realizarse de tal manera que se contempla una fase inicial, en la cual se carga en primer lugar el polieteralcohol líquido de punto de ebullición elevado, se añade metanolato, etanolato o propanolato alcalino, opcionalmente disuelto en un disolvente de punto de ebullición bajo, particularmente metanol, etanol o propanol, y se lleva a cabo la reacción (I) por condensación y retirada del/de los alcohol(es) de punto de ebullición bajo y opcionalmente el disolvente, sea en el ciclo cerrado del gas de condensación o por aspiración de los gases inertes mediante una instalación de vacío a través de un condensador hasta alcanzar los parámetros de destilación predeterminados técnicamente por el proceso y la instalación, por ejemplo hasta una conversión de 90 a 95% molar referida al polieteralcohol. Para el aumento de la eficiencia de la destilación puede realizarse al final de la destilación el "arrastré con nitrógeno" arriba descrito.

En este sentido, es preferible no sobrepasar un límite superior de temperatura de 120°C.

ES 2 310 795 T3

Por ejemplo, por el empleo de solución metanólica de metanolato de sodio al 30% se evita la manipulación peligrosa de metanolato de sodio en polvo. Adicionalmente, el disolvente metanol empleado puede servir como combustible de apoyo en la instalación de combustión del gas residual.

- 5 Por la reducción del exceso de metanolato de sodio en torno a un 60% frente a la técnica anterior, pueden reducirse en el proceso correspondiente a la invención el consumo necesario de materias primas y con ello la formación de dimetiléter.

10 Se han obtenido conversiones ideales, cuando la reacción se ha llevado a cabo hasta un índice de álcali residual inferior a 0,1 mg KOH/g. El índice de álcali residual es por tanto una medida de la conversión de los iones sodio del poliéter o alcoholato alcalino con cloruro de metilo, por tanto sólo para el grado de conversión de la reacción II. El mismo se determina por titulación con HCl 0,1 n frente a fenolftaleína como indicador, y por regla general se calcula en mg KOH/g (índice de álcali). En el caso de la conversión total de todos los grupos alcoholato, el índice de álcali sería 0 mg KOH/g. Decisivo para la conversión total en ambas reacciones es el resto de polieteralcohol. Dado que 15 la determinación del denominado índice de OH residual es analíticamente difícil, en lo que sigue se hace referencia siempre al índice de álcali residual.

Un reactor de bucle particularmente apropiado, que dispone de un ciclo gas-líquido conectable acoplado a una tobera mezcladora-aspiradora de chorro, es conocido *per se* en la técnica anterior, y se emplea por ejemplo para la 20 cuaternización de aminas con cloruro de metilo. La conducción de la reacción simultánea de una reacción rápida gas-líquido con una reacción reversible antepuesta con separación continua por destilación del producto secundario de punto de ebullición bajo no se conoce sin embargo hasta ahora en la técnica anterior.

Fig. 1 muestra un reactor de bucle de este tipo. El reactor dispone de una cámara de reacción y un ciclo de 25 circulación, que opera con una bomba de circulación 1 a través de un cambiador de calor. El líquido circulante se mezcla en el reactor de bucle indicado en una tobera mezcladora-aspiradora de chorro 2 con la materia prima gaseosa aspirada 6 y se recicla a la cámara de reacción. Existe además una comunicación obturable con una válvula 3 de la cámara de gas de la cámara de reacción con la abertura de aspiración de la tobera mezcladora-aspiradora de chorro 2, a través de la cual se aspira la fase gaseosa, se mezcla con la materia prima gaseosa 6 y la fase líquida circulante 30 y puede reciclarse a la cámara de reacción. En esta conexión puede conectarse a través de una válvula 4 un ciclo cerrado de gas con un refrigerador/cambiador de calor 5 y sendos puntos de extracción para destilado y gas residual. El cambiador de calor 5 puede operar en este caso por enfriamiento del gas aspirado por debajo del punto de ebullición como condensador 5. Por regulación de la temperatura de condensación se ajusta de este modo la proporción en que se condensan los componentes del gas residual.

35 Tales reactores de bucle presentan ventajas para la transformación de gases con líquidos en lo que respecta a seguridad de operación y calidad de los productos, dado que pueden evitarse eficazmente las heterogeneidades locales en lo que concierne a concentraciones y temperatura.

40 La tobera mezcladora-aspiradora de chorro (2) es una tobera mezcladora que trabaja según el principio de Venturi.

Ejemplos de realización

Ejemplo 1

45 En un dispositivo según la Fig. 1 con un reactor de bucle con 50 l de capacidad se cargaron inicialmente en la cámara de reacción 40 kg de un polieteralcohol de punto de ebullición elevado. En cuanto al polieteralcohol empleado se trataba de un poliéter iniciado con alqueno de la fórmula



donde

55 R^1 es un resto alqueno con 3 átomos C, y

n y

m representan 13 y 4 respectivamente.

60 Se añadieron a continuación dosificadamente al polieteralcohol 15 kg de solución de metanolato de sodio al 30% en metanol. En el ciclo cerrado de condensación, con la válvula 3 cerrada y la válvula 4 abierta se hicieron reaccionar las sustancias participantes en la reacción a 110°C según la reacción reversible I, separándose por condensación metanol en el condensador 5 en la proporción permitida por la temperatura de condensación de -15°C (fase inicial). Correspondientemente a la temperatura de condensación se ajustó una presión parcial de metanol en la fase gaseosa o 65 por el equilibrio de fases un contenido residual de metanol en la fase líquida que correspondía a un grado de conversión de la reacción reversible I en una magnitud de 90 a 95% molar. Una vez que por este procedimiento ya no se producía destilado alguno en el condensador 5, se cerraron las válvulas 8 y se abrió 7, y por medio de la instalación de vacío 9 se aplicó un vacío final inferior a 20 mbar. Con objeto de mejorar adicionalmente las condiciones de destilación para el

ES 2 310 795 T3

metanol, se añadió nitrógeno durante la destilación a vacío a través del aspirador de chorro 2 durante aproximadamente 15 minutos y con ello se redujo adicionalmente la presión parcial de metanol en la fase gaseosa.

A continuación se mezcló íntimamente el alcoholato con cloruro de metilo a través de la tobera mezcladora-aspiradora de chorro 2 con la fase líquida circulante, y se recicló a la cámara de reacción. La temperatura en la cámara de reacción era 110 a 130°C. De este modo tuvo lugar la síntesis de éteres de Williamson para dar el producto final deseado PEOCH₃, y cloruro de sodio según el Esquema de Reacción 2. El punto final de la reacción se determinó por el alcance de una meseta del índice de álcali.

El cloruro de sodio se mantenía inicialmente en forma finamente dispersada en el producto, que se condujo a un recipiente provisto de agitación, se homogeneizó con ácido fosfórico para la neutralización y se filtró a través de un filtro-prensa. Con el proceso se obtuvo, después de 15 min, un índice de álcali de aproximadamente 10 mg KOH/g (Fig. 3).

Ejemplo Comparativo

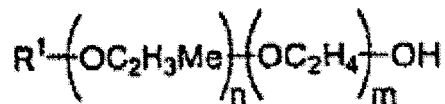
El proceso se condujo análogamente al Ejemplo 1 con la diferencia de que, durante la reacción de metilación, es decir después de la fase inicial, se había eludido el condensador en el ciclo de gas cerrado por cierre de la válvula 4 y apertura de la válvula 3. El punto final de la reacción se determinó por el alcance de una meseta en el índice de álcali. Después de 20 min, se obtuvo un índice de álcali de aproximadamente 16 mg KOH/g (Fig. 3).

Por el procedimiento correspondiente a la invención empleado en el Ejemplo 1 pudieron obtenerse conversiones totales de polieteralcohol (PEOH) en poliéter metilado (PE-OCH₃) de 90 hasta prácticamente 100%. Según la técnica anterior, los grados de metilación habituales son aproximadamente 80 a 90%.

Las Figs. 2 y 3 muestran la eficacia de la transformación de polieteralcoholato líquido con cloruro de metilo gaseoso en el reactor de bucle con aspirador de chorro. El cloruro de metilo reacciona en este sistema tan rápidamente que el "hold-up" o presión parcial del cloruro de metilo en la fase gaseosa es extremadamente bajo (Fig. 2) y por interrupción de la dosificación de cloruro de metilo, el "hold-up" del cloruro de metilo reacciona por completo muy rápidamente (en menos de 5 minutos) en comparación con un reactor agitado (Fig. 3).

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la eterificación de polieteralcoholes líquidos de punto de ebullición elevado, iniciados con alquilo o alqueniilo de la fórmula general (I)



en donde

R^1 significa un resto alquilo o alqueniilo que tiene hasta 5 átomos de carbono,

Me representa un resto metilo,

n y m significan en cada caso un número entero comprendido en el intervalo de 0 a 90, y la suma n + m está comprendida en el intervalo de 5 a 90,

en un reactor de bucle, que comprende como reacción (I)

una desprotonización del polieteralcohol con un metanolato, etanolato o propanolato alcalino líquido de punto de ebullición elevado, opcionalmente en presencia de un disolvente de punto de ebullición bajo, en el cual se forma esencialmente un producto intermedio de polieteralcoholato alcalino de punto de ebullición elevado y al menos un alcohol de punto de ebullición bajo como producto secundario y

como reacción (II) un acoplamiento de éter, en el cual el producto intermedio líquido de polieteralcoholato alcalino se transforma con un halogenuro de alquilo gaseoso en el producto final,

caracterizado porque las reacciones (I) y (II) - opcionalmente después de una fase inicial - se dejan transcurrir simultáneamente y el reactor de bucle dispone de un ciclo gas-líquido acoplado a una tobera mezcladora-aspiradora de chorro, en el cual la fase líquida circulante se mezcla en la tobera mezcladora-aspiradora de chorro con el halogenuro de alquilo gaseoso de la reacción (II) de nueva aportación (6) y/o el aspirado por el aspirador de chorro de la cámara de reacción a través de un condensador (5), y se conduce para la reacción a través de un eyector de chorro líquido (2) a la cámara de reacción, condensándose y retirándose continuamente en el condensador el o los alcoholes de punto de ebullición bajo de la reacción (I) y opcionalmente el disolvente de punto de ebullición bajo durante toda la duración del proceso.

2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se contempla una fase inicial, en la cual se carga en primer lugar el polieteralcohol líquido de punto de ebullición elevado, se añade metanolato, etanolato o propanolato alcalino, disuelto opcionalmente en un disolvente de punto de ebullición bajo, particularmente metanol, etanol o propanol y se lleva a cabo la reacción (I) por condensación y retirada del/de los alcohol(es) de punto de ebullición bajo y opcionalmente el disolvente, sea en el ciclo cerrado del gas de condensación o por aspiración de los gases inertes por medio de una instalación de vacío a través de un condensador hasta que se alcanzan los parámetros predeterminados técnicamente por el proceso y la instalación.

3. Proceso según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque no se sobrepasa un límite de temperatura de 120°C.

4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo hasta un índice de álcali residual inferior a 0,1 mg KOH/g.

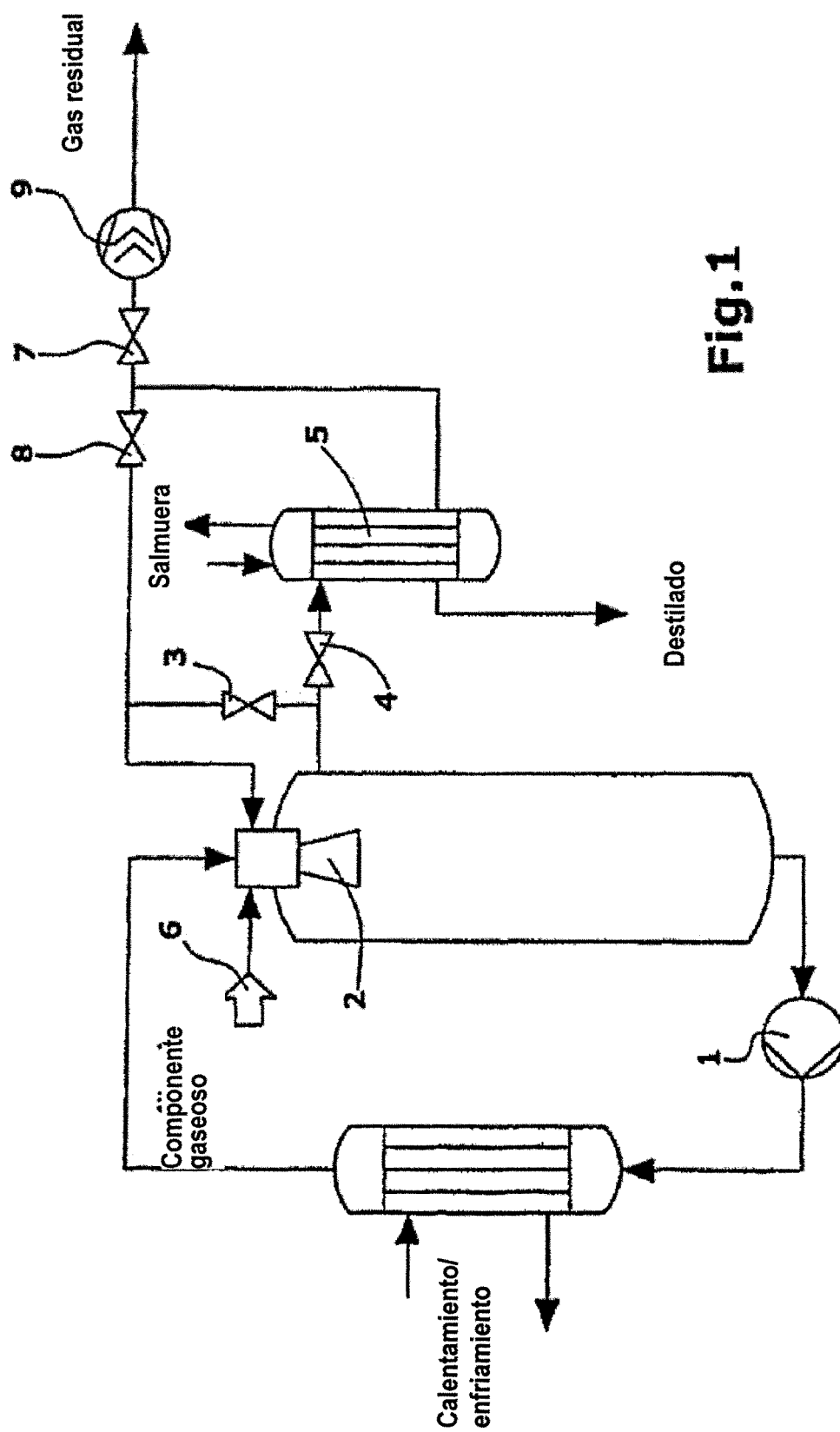


Fig.1

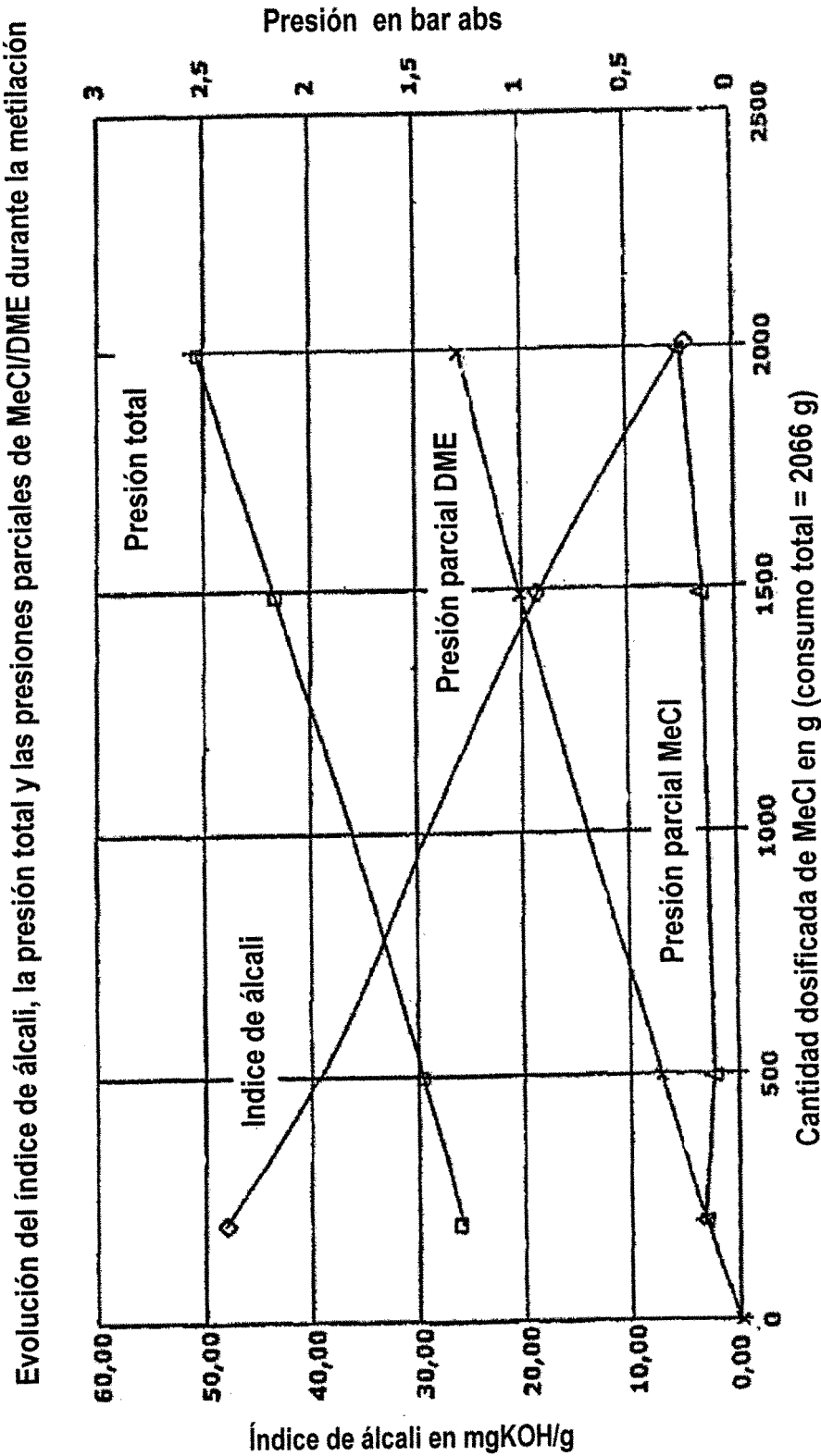


Fig.2

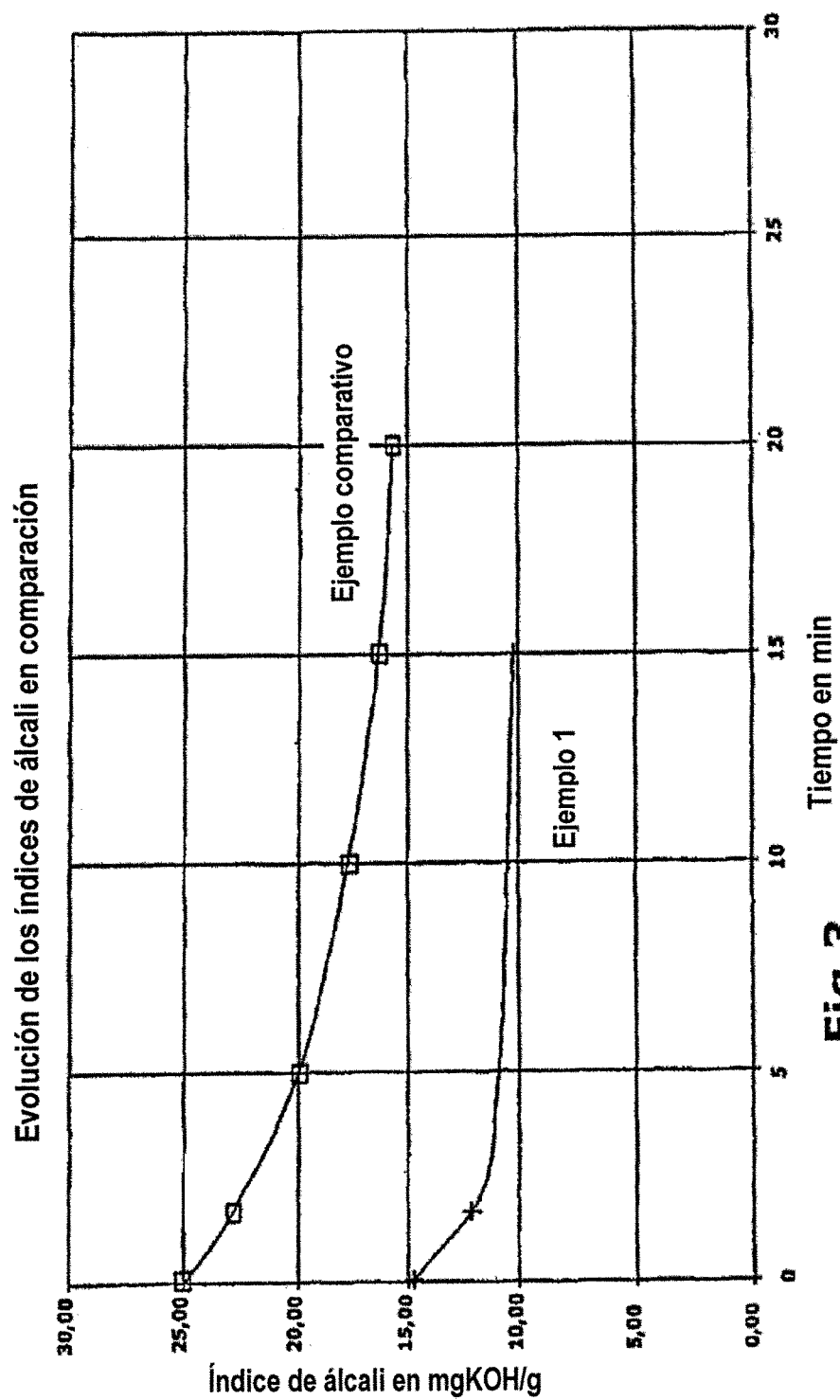


Fig.3