

Cas 97.

124.145

PATENTE ESPAÑOLA  
*de invención*

MEMORIA

descriptiva sobre *Un procedimiento y sus correspondientes  
aparatos para la preparación de los éteres oxidados  
artificiales.*

POR

*Les Usines de Melle  
Societé Anonyme.*

DE

*Saint-Leger-les-Melle,*

*Deux-Sevres,*

*Francia*



PATENTE DE INVENCION.

=====  
Caso 97.  
=====

# *Memoria descriptiva*

*sobre*

"Un procedimiento y sus correspondientes  
" aparatos para la preparación de los éteres  
"óxidos alifáticos".

=====

SOLICITANTES: LES USINES DE MEILLE, Société Anonyme,  
residentes en Saint Léger-les-Melle, Deux-Sevres,  
Francia.

=====

Es cosa ya conocida la preparación, siguiendo un método continuo, de los éteres óxidos de la serie alifática, partiendo de los alcoholes correspondientes por destilación de una mezcla de alcohol y de un

5. catalizador deshidratante que contituyen la base o pié de cuba, utilizando las propiedades de las mezclas azeotrópicas con el doble objeto, por una parte, de alejar el agua que se opone a la continuación de la reacción y, por otra parte, de separar el éter de
10. los otros constitutivos de esta reaci ón.

A pesar del gran interés que este método de trabajo presenta, se ha podido comprobar no obstante que, en los casos de la fabricación de ciertos éteres, la reacción es muy lenta por mucho que sea el cuidado que se ponga

15. en eliminar el agua a medida que tiene lugar su formación.



- 2 -

Además se ha podido constatar igualmente que no puede actuarse sobre la proporción de catalizador deshidratante contenido en el baño de eterificación con objeto de acelerar la velocidad de producción del éter sin  
20. comprobar una reducción rápida de los rendimientos, acompañada eventualmente del ennegrecimiento y de la carbonización del líquido de reacción.

El presente invento tiene por objeto un procedimiento que permite mejorar este estado de  
25. cosas.

Consiste el invento en llevar a cabo la eterificación del alcohol alifático utilizando una dosis de reactivo deshidratante superior a la dosis empleada en los procedimientos habituales, siendo  
30. esta dosis tal que, junto al éter deseado se produzca una cantidad no despreciable de la oleína correspondiente, hecho que habitualmente se procura evitar a toda costa, pero sin que esta dosis suplementaria llegue hasta provocar una alteración profunda de los  
35. líquidos que constituyen el baño de eterificación. Ha podido verse por lo demás que estas diversas condiciones son siempre realizables simultáneamente.

Se ha comprobado en este caso que la velocidad de producción del éter en la caldera de reacción,  
40. resulta netamente aumentada y que alcanza un valor satisfactorio. En cuanto a la oleína formada se transforma de nuevo en alcohol por un procedimiento cualquiera conocido, por ejemplo haciéndola absorber por una solución hidratante que, por destilación  
45. abandona el alcohol formado, al cual se hace entrar de nuevo en la fabricación. Operando de esta manera, se obtiene un rendimiento cuantitativo en éter óxido, al propio tiempo que se aumenta la capacidad de producción de una instalación determinada de eterificación continúa,  
50. hecho que presenta un gran interés desde el punto de vista industrial.



El ejemplo que sigue, expuesto en relación con los dibujos adjuntos, dados a título de ejemplo, hará que se comprenda bien el mecanismo del invento.

Las Figs. 1 y 2 son dos esquemas de aparatos  
55. propios para la realización práctica del invento.

Supongamos que se trata de transformar alcohol isopropílico en éter di-isopropílico. Cuando a 1000 Kgs. de alcohol isopropílico se añade una dosis de ácido sulfúrico puro, de 200 Kgs. y se hace hervir, la reacción  
60. de eterificación no se detiene; comienza con 230 Kgs. de ácido y tiene lugar regularmente. Con 260 Kgs. de ácido puro, se obtiene el éter di-isopropílico con rendimientos elevados; sin embargo, la reacción es muy lenta y corresponde a la producción horaria de alrededor  
65. de 6 Kgs. de éter solamente por tonelada de baño ácido, habiéndose tomado todas las precauciones necesarias, sin embargo, para sacar el agua a medida que se formaba, o sea para asegurar eventualmente a la formación de éter la mayor velocidad posible.

70. Si por el contrario, de acuerdo con el presente invento, a una tonelada de isopropanol puro colocado en una cuba de reacción 1 (Fig. 1) añadimos 330 Kgs. de ácido sulfúrico, y sometemos la mezcla a ebullición por calentamiento indirecto, por ejemplo, mediante  
75. un serpentín 10, se comprueba inmediatamente la producción simultánea de propileno y de éter di-isopropílico. Este, cuyo punto de ebullición es de 68,5 a 69° forma con el agua y el alcohol isopropílico, una mezcla ternaria de un punto de ebullición mínimo que hierve de 60,5 a  
80. 61° y susceptible de dar nacimiento después de la condensación y del enfriamiento a un líquido que decanta.

Los vapores salidos de la caldera de reacción 1, son luego enviados por un tubo 11, a una columna de  
85. destilación 3, en cuya cima ván a clasificarse los



- 4 -

vapores de la mezcla ternaria agua-éter-isopropanol.

Después de la condensación de estos vapores en 4, la mayor parte del destilado se dirige por el tubo 12, hacia un decantador 5 donde el líquido enfriado 90. se separa en dos capas. La capa inferior, rica en agua, pero conteniendo en disolución una cantidad notable de alcohol y muy poco éter es enviada por un tubo 13 a una columnita de destilación accesoria 6 donde es sometida a un agotamiento y que por su base 95. en 14 suelta agua pura en cantidad correspondiente a la cantidad formada en el curso de la reacción de deshidratación realizada en la caldera de eterificación 1.

En la cima de la columnita 6 se obtiene isopropanol concentrado que contiene una pequeña proporción 100. de óxido. Este alcohol es vuelto a conducir de manera continua, por el tubo 16 después de condensación en 15, a la caldera de eterificación 1.

La capa superior separada en el decantador, está constituida por éter di-isopropílico hidratado que 105. contiene alrededor de 8% de propanol; el líquido de esta capa está parcialmente retrogradado por los tubos 17 y 18 en la cima de la columna de destilación 3, mientras que el resto, que corresponde al éter formado de una manera continua en la caldera de reacción 1, es enviado por el 110. tubo 19 a una columnita accesoria 7 en la base de la cual el éter puro sale de manera continua por el tubo 20.

En la cima de esta columna 7 se obtiene una mezcla de los tres constitutivos con todo el alcohol 115. inicialmente contenido en la capa superior alimentadora. Esta mezcla después de condensación en 21, es enviada nuevamente de preferencia hacia la cima de la columna principal 3 por el tubo 18.

Según otra variante (Fig. 2), el líquido que 120. forma la capa superior obtenido en el decantador puede



- 5 -

ser ventajosamente enviado por el tubo 19 a la parte media de una columna a, a la cima de la cual se hace llegar, procedente de la cubeta 23, una corriente de agua calentada por lo menos a una temperatura de 62° que es 125. el punto de ebullición de la mezcla binaria agua-éter óxido. El calentamiento en 24, en la base de esta columnita, permite lanzar el éter di-isopropílico hacia la cima o parte superior de la columna, mientras que el riego de agua, lanza el alcohol isopropílico 130. hacia la base de manera que se obtiene una solución acuosa hirviente de alcohol isopropílico en la parte inferior de la columnita a.

Esta solución es enviada por el tubo 25 a la columnita 6 ya cargada de la destilación de la capa 135. acuosa procedente del decantador 5 a los efectos de la recuperación del alcohol isopropílico concentrado.

En cuanto a la mezcla a punto de ebullición mínima éter-óxido-agua obtenida en cabeza de la columnita a, después de condensación 26 es enviada 140. a un decantador d. La capa superior está constituida por éter di-isopropílico puro hidratado. Se la extrae por el tubo 34 y se la seca por destilación o por cualquier otro medio; la capa inferior acuosa es devuelta continuamente a la cima de la columnita a.

145. En cuanto al propileno formado en la reacción atraviesa en mayor parte el condensador 4; escapa por el tubo 27 y se le puede directamente hacer absorber de modo continuo, por ejemplo, en una solución sulfúrica concentrada fría que vierte de una tina 28 hacia una 150. torre 8 que contiene anillos Raschig. El propileno se encuentra completamente absorbido; para esto es suficiente con regular el paso de ácido que llega a la torre 8. La solución sulfúrica que sale por la parte inferior de la torre de lavado 8 es enviada por 155. un tubo 29 a una columna 9 a la base de la cual se envía



- 6 -

por 30 un chorro de vapor vivo que deja en libertad al alcohol isopropílico existente en la solución bajo la forma de sulfato ácido de isopropilo. De este modo se obtiene en la parte superior o cima de la columna 9, 160. alcohol isopropílico que se condensa en 31 y que vuelve a hacerse entrar en fabricación en la caldera de reacción 1, por el tubo 32. El ácido sulfúrico diluido que sale por 33 en la base de la columna 9 es reconcentrado por los medios conocidos. Por otra parte, otros procedimientos 165. conocidos de transformación de propileno en alcohol pueden ser asimismo, puestos en obra.

Con una instalación de este género se llega finalmente a una producción horaria de alrededor de 50 Kgs. de éter por tonelada de baño ácido, mientras que los 170. procedimientos conocidos no permiten apenas exceder la producción de 6 Kgs. por hora. El alcohol necesario para la producción continua es enviado a la caldera de eterificación a la velocidad que se desée, a partir del depósito 2.

175. El presente ejemplo no es limitativo, y el procedimiento especificado puede realizarse a una presión diferente de la presión atmosférica; y asimismo podrán efectuarse recuperaciones de calorías no indicadas explícitamente sin que por ello se considere 180. rebasado el marco propio del presente invento. Tampoco es limitativo este ejemplo, en cuanto a la naturaleza del alcohol y del catalizador utilizados.

Igualmente para constituir la base o pié de cuba de la eterificación se puede proceder ya sea añadiendo 185. ácido catalizador a un exceso de alcohol anhidro, ya sea inversamente añadiendo alcohol a un exceso de ácido catalizador, debiendo este generalmente ser en tal caso mezclado con una fuerte proporción de agua. Con el ácido sulfúrico y el isopropanol se podrá también utilizar 190. un ácido de una graduación de 50 a 90% al cual se añadirá



alcohol.

N O T A.

Descritas suficientemente la naturaleza del invento y su realización en la práctica, debe hacerse  
195. constar que las disposiciones antedichas son susceptibles de modificaciones de detalle sin que se altere su esencia-  
lidad. También se hace constar que dicho invento se refiere a una patente francesa de fecha 27 de Octubre de 1937, bajo el Nº 421.481, acogiéndose, por lo tanto,  
200. a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por veinte años en España: "Un procedimiento y sus correspondientes aparatos para la preparación  
205. de los éteres óxidos alifáticos" caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento continuo de fabricación de éteres óxidos de la serie alifática a partir de los alcoholes correspondientes por destilación de una mezcla  
210. de alcohol y de un catalizador deshidratante, que forma la base o pié de cuba, caracterizado por la utilización de una dosis de catalizador deshidratante superior a las dosis utilizadas en los procedimientos conocidos, y de tal magnitud que se produzca una cantidad notable  
215. de oleína al mismo tiempo que el éter que desée obtener, pero sin que la dosis suplementaria de catalizador pueda provocar el ennegrecimiento o la carbonización de pié de cuba por destrucción profunda de los productos que la constituyen.

220. 2º.- Procedimiento según se ha especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por la retransformación de la oleína, preferentemente de modo continuo, por un método cualquiera conocido, en alcohol correspondiente que se hace entrar de nuevo, preferentemente  
225. de manera continua, en el ciclo de fabricación.



- 8 -

3º.- Procedimiento según se ha indicado en las reivindicaciones 1ª y 2ª, que comprende una instalación o conjunto de aparatos para su ejecución, los cuales se caracterizan principalmente por la unión, al dispositivo 230. de eterificación propiamente dicho, de medios apropiados para obtener por una parte la retransformación de la oleína formada en alcohol correspondiente y el retorno de este último al eterificador y, por otra parte, el tratamiento de los vapores que salen del eterificador con 235. el fin de separar el producto acabado y el alcohol no transformado, siendo este último enviado nuevamente a la caldera de eterificación.

"Un procedimiento y sus correspondientes aparatos para la preparación de los éteres óxidos 240. alifáticos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

Esta memoria consta de ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 26 de Octubre de 1938.

LES USINES DE MELLE, Société Anonyme.

P.P.

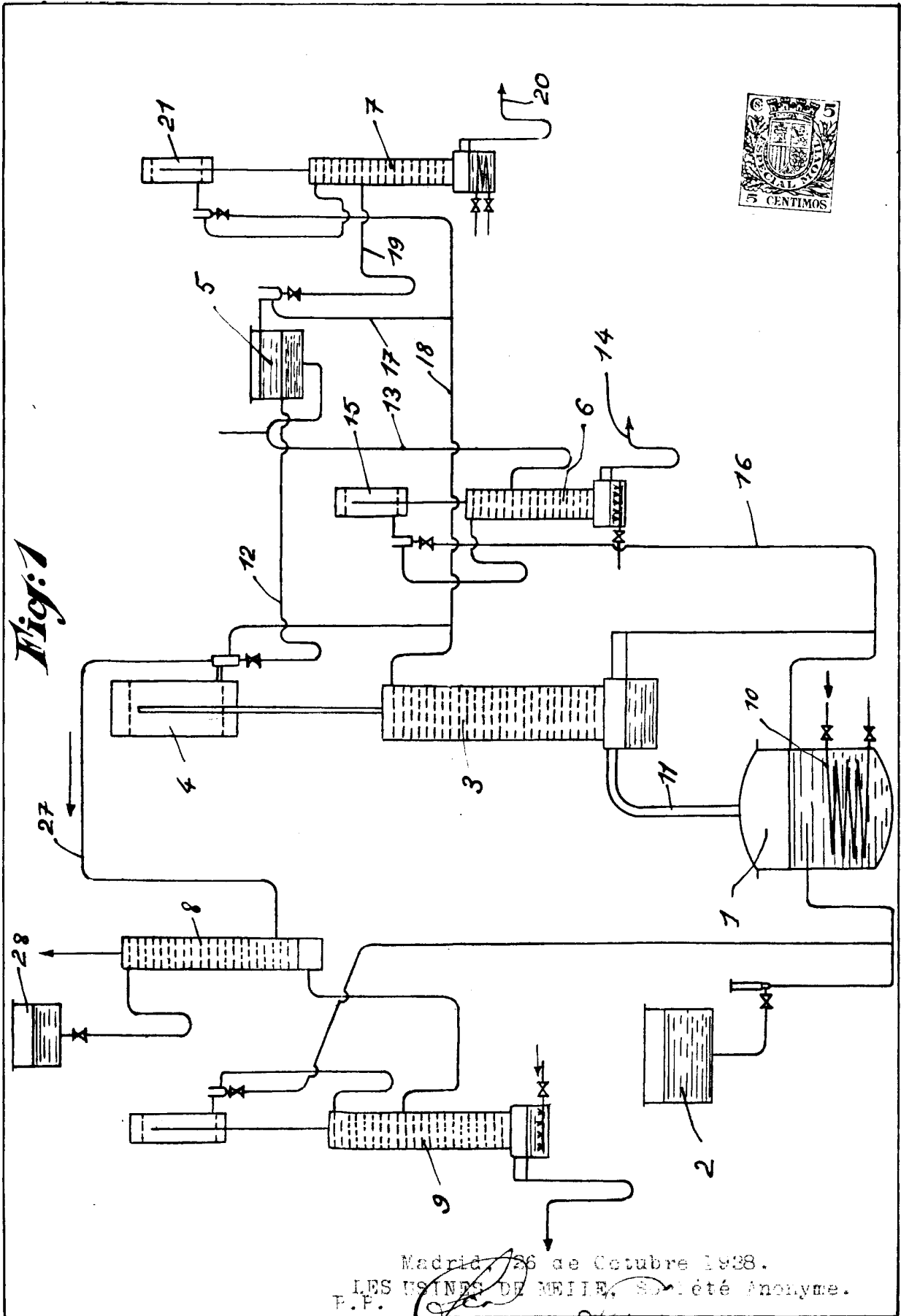


Fig. 1

Madrid, 26 de Octubre 1908.  
LES USINES DE MEILLE, Société Anonyme.  
P.F.

*Garrañeta*

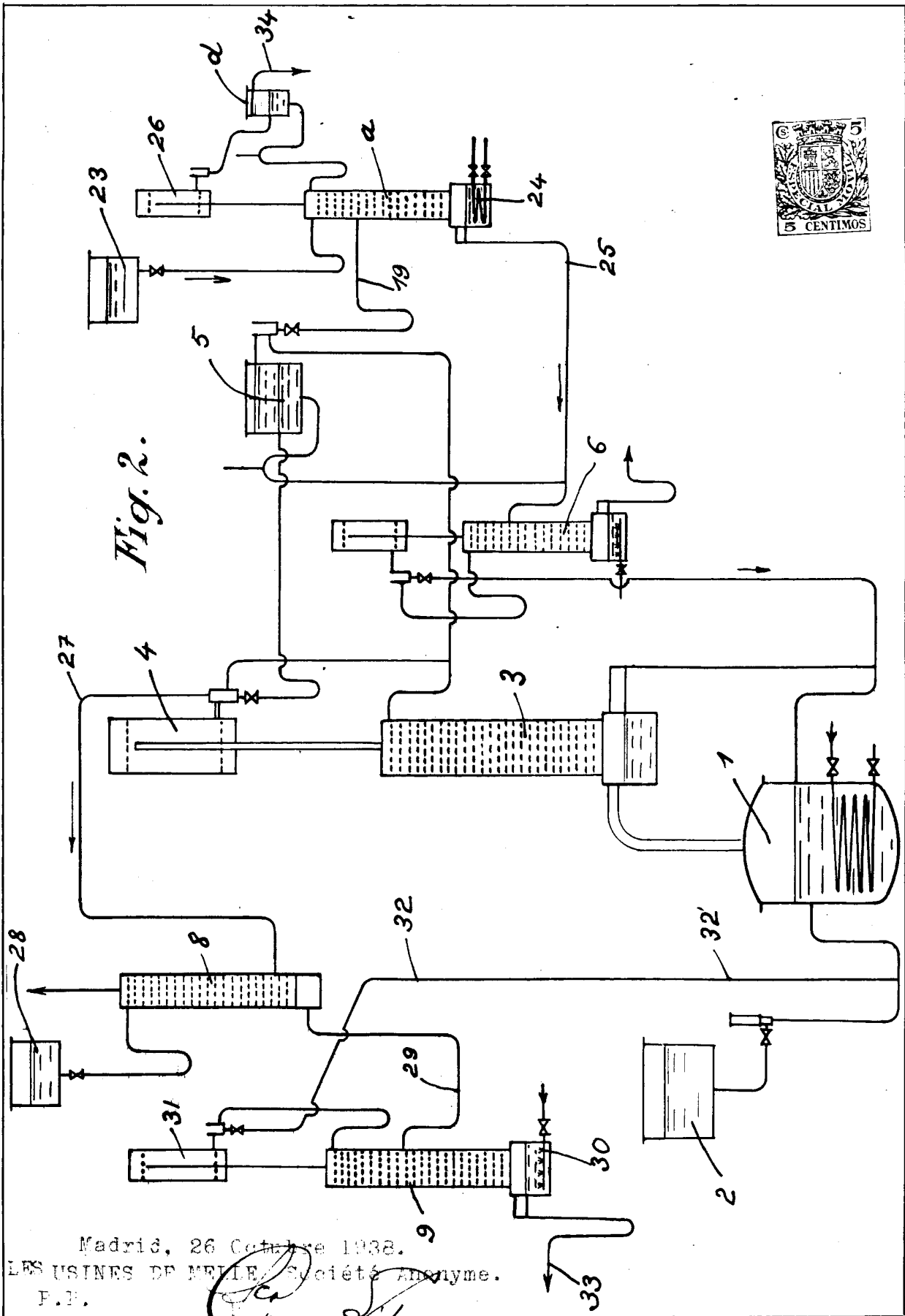


Fig. 2.



Madrid, 26 Octubre 1938.

LES USINES DE MEJIE. Société Anonyme.

P.F.

*Carra*