

310152



PATENTE DE INVENCION

=====
Cas: 218.
=====

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
ETERES".

Solicitante: LES USINES DE MELLE, entidad francesa,
residente en: Saint-léger-lés-Melle,
Deux-Sèvres, Francia.

El presente invento tiene por objeto un
procedimiento para la obtención de éteres por des-
hidratación de los alcoholes correspondientes. Una
particularidad de este procedimiento es que la
5. reacción se lleva a cabo en fase líquida, en calienu



te y a la presión necesaria para mantener a reaccional líquida en contacto con un catalizador de estructura organomineral, insoluble en el medio reaccional a la temperatura considerada, en el presente

5. caso, una resina cambiadora de iones, del tipo de los cambiadores de cationes que tienen un radical de ácido mineral cuyo pH equivalente, como se define más adelante, es inferior o igual a 2.

La resina cambiadora de iones puede ser,

10. más especialmente, una resina del tipo poliestireno sulfonado, en su forma hidrógena, pero ésta podría ser también una resina portadora de un radical ácido diferente, siempre que este último tenga un pH equivalente a 2 o menos.

El pH equivalente se define por el valor

15. que toma el pH de 100 ml de una solución de cloruro de sodio 0,1 N al contacto de 10 miliequivalentes de la resina considerada.

Se ha descubierto, más especialmente, que

20. las resinas de los tipos Amberlite IR 120, Allassion CS y Dowex 50 X 8 (no considerándose esta lista como limitativa), eran especialmente adaptadas para catalizar esta reacción de deshidratación de un alcohol en éter.

El catalizador puede utilizarse en una

25. operación continua o discontinua.

La reacción se desarrolla a una velocidad que depende a la vez del tiempo de contacto y de la temperatura, para una resina dada. Para la marcha

30. de la operación en discontinuo, se puede operar del



- modo siguiente: la resina se agita en co. con el alcohol, de preferencia, previamente desgasificado para evitar toda reacción secundaria de oxidación. Al final de la operación la resina, en reposo, decanta y la capa líquida que sobrenada se elimina, luego se trata, según una de las técnicas clásicas, por ejemplo, por destilación. Es, por regla general preferible, por razones de comodidad o sencillez, trabajar en contínuo. Entonces se puede, por ejemplo, sin que este modo operatorio sea limitativo, hacer pasar el alcohol a deshidratar, previamente calentado a la temperatura deseada, a través de un lecho del catalizador, de preferencia de abajo arriba, convenientemente en el reactor que describe la patente española Nº 240.810 del 18 de Marzo de 1958.
- 5.
- 10.
- 15.

- Debe hacerse observar que el alcohol utilizado no es preciso que sea absolutamente anhidro; puede contener cantidades variables de agua y/o de éter, con la condición, sin embargo, de que la mezcla alimenticia sea homogénea en fase líquida a la temperatura de reacción considerada.
- 20.

- Las ventajas particularmente interesantes del invento residen en el desarrollo muy reducido de las reacciones secundarias, lo cual lleva consigo la ausencia de producción de alquitranes, y también en la posibilidad de utilizar, para la construcción del reactor, materiales relativamente económicos, como por ejemplo, el acero ordinario. La duración de vida de la resina en la mezcla reaccional es particularmente elevada (varios millares de horas).
- 25.
- 30.



Los campos de utilización de la resina están limitados por su resistencia en relación con la temperatura; ésta, de preferencia, no debe exceder 170° ni ser inferior a 90°.

5. Los tiempos de contacto necesarios para obtener una transformación interesante, dependen de la temperatura, de la concentración de los reactivos a la entrada del reactor (o al principio de la reacción cuando ésta se efectúe en discontinuo) y de la proporción de transformación deseada. Estos tiempos de contacto pueden ser de 10 minutos a 10 horas, pero de un modo más general, son de una media hora a 2 horas cuando la resina es atravesada por una corriente continua de reactivos como se ha indicado anteriormente.
- 10.
- 15.

- A título de ejemplos, no limitativos, destinados a ilustrar el presente invento, se describirá la fabricación del óxido de etilo y del óxido de butilo, pero se sobrentiende que el invento es aplicable a todos los alcoholes que se deshidratan normalmente en éteres por los procedimientos conocidos, Su lista solo es limitativa en la medida en que tengan una acción disolvente neta sobre el catalizador del invento.
- 20.

25. EJEMPLO 1 -

- En una bomba de reacción de 2 litros de capacidad total, se colocan 200 ml de resina Allassion CS, previamente secada en alcohol etílico y 1 litro de alcohol etílico deshidratado. Después de cerrada la bomba, se somete el contenido de ésta simultáneamente
- 30.

310152

- 5 -



a una agitación enérgica y a un calentamiento regulado para mantener una temperatura constante de 160°.

Al cabo de: 1/2 hora la proporción de transformación de alcohol en éter es de 21,4 %

5.	4 horas en éter	58,3 %
	7 horas en éter	77 %

EJEMPLO 2 -

10. Un reactor de 1,4 litro de capacidad total, mantenido a una presión de 13 kg/cm² (absolutos) y cargado con 0,445 litro de resina Allassion CS, se alimenta, en la proporción de 863 g/hora, con una mezcla de 71,5% de alcohol etílico, 24% de agua y 4,5% de óxido de etilo.

15. La mezcla de alimentación se ha calentado previamente a 157° y se ha mantenido el reactor a dicha temperatura por medio de un manguito atravesado por vapor de agua.

20. A la salida del reactor, se observa una proporción de transformación del alcohol en éter igual a 21% del alcohol inicial. La presencia de impurezas aldehídicas es inferior a 0,0002 mole por kg. de mezcla que sale del reactor y la acidez desarrollada, expresada en ácido acético, es inferior a 0,001 mole/kg.

25. EJEMPLO 3 -

El reactor anteriormente descrito, se carga con 1 litro de Allassion CS (que haya servido ya durante 345 horas), medido en agua al principio, se alimenta por 1000 ml/hora, con una mezcla de:



47,46 % de butanol

51,4 % de óxido de butilo

1,14 % de agua

5. La mezcla de alimentación se ha calentado, previamente, a 136° y la temperatura del reactor se mantiene al mismo valor, como en el Ejemplo 2. La presión aplicada en el reactor es de 6 kg/cm² (absolutos).

10. A la salida del reactor, se observa una proporción de transformación de butanol igual a 33% de butanol preexistente en la alimentación.

15. La dosificación de las funciones carbonílicas y ácidas, a la salida del reactor, demuestra que sus concentraciones son respectivamente inferiores a 0,0006 y 0,0008 mole por litro.

El procedimiento del invento se aplica a la producción de éteres mixtos a partir de por lo menos dos alcoholes.

- N O T A -

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el

25. invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 23 de Marzo de 1964, bajo el N° PV. 968.345, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia

30.

310152

- 7 -



del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España, sobre: "Procedimiento para la obtención de éteres"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de éteres, por deshidratación de alcoholes, caracterizado por el hecho de que la reacción se ejecuta en fase líquida, en caliente a la presión necesaria para mantener la mezcla reaccional líquida, en contacto con una resina cambiadora de cationes que tiene un radical de ácido mineral, cuyo pH equivalente es inferior o igual a 2.
10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la resina es del tipo poliestireno sulfonado en su forma hidrógeno.
15. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la resina es de uno de los tipos Amberlite IR 120, Allassion CS y Dowex 50 X 8.
20. 4ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se opera en discontinuo, agitándose el catalizador en contacto con el alcohol, después se decanta y se separa después del final de la reacción.
25. 5ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se opera en contínuo haciendo pasar el alcohol a deshidratar a través de un lecho de catalizador, de preferencia de abajo arriba.
30. 6ª.- Procedimiento, según una cualquiera



5 MAR 1965

de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el alcohol utilizado contiene agua y/o éter, en tanto que la mezcla de alimentación sea homogénea en fase líquida a la temperatura operatoria.

5. 7ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se opera a una temperatura de 90 a 170º.

10. 8ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tiempo de contacto del alcohol y del catalizador es de 10 minutos a 10 horas, de preferencia de una media hora a 2 horas.

15. 9ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el alcohol a deshidratar se desgasifica previamente.

20. 10ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se producen éteres mixtos, partiendo por lo menos de dos alcoholes.

11ª.- Procedimiento para la obtención de éteres; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

5 MAR. 1965

LES DISTRES DE MELLE

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY