



434409

PATENTE DE INVENCION

a favor de:

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residen-
te en 6230 Frankfurt/Main 80. (República Federal Alemana) por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE GLICOLETERES".

Memoria descriptiva

5 El objeto del invento es un procedimiento para obte-
ner glicoléteres mediante la reacción de óxido de etileno con
alcoholes de cadens recta o ramificados con 1 a 4 átomos de car-
bono, bajo presión en la fase líquida y en presencia de catali-
zadores sólidos, procedimiento que está caracterizado por el
hecho de que el contacto y la mezcla de la reacción son puestos

POOR
QUALITY



75

10 en circulación, o bien se conduce la mezcla de la reacción en ciclo estando el contacto en reposo, haciéndola terminar de reaccionar en un reactor complementario, bien sea con el mismo contacto, en catálisis heterogénea, o bien en presencia de ál-

15 calis, en catálisis homogénea. Es conocido obtener monoésteres de glicoles mediante la adición de óxidos de alcohileno a alcoholes, en presencia de catalizadores básicos o ácidos, bajo presión en fase acuosa. Además de bases y ácidos inorgánicos, han sido empleados como catalizadores trialcohilaminas, trifluoruro de boro, halogenu-
ros metálicos y silicatos de aluminio ("Glycols", Reinhold Pu-
blishing Corporation, Nueva York, 1952, Chapter 6).

20 En los conocidos procesos técnicos continuos, discurren en reactores tubulares (Ullmann, "Encyclopädie der tech- nischen Chemie", 3a edición, tomo 3, páginas 140-148; patente estadounidense nº 1.976.677), para la obtención de glicoléteres, las proporciones cuantitativas de los compuestos reaccionantes utilizados determinan la cantidad de la producción forzosa de
25 subproductos oxetilados más elevadamente. La elevación del ex- ceso de alcohol aumenta el rendimiento de monoadocto, que -vis- to prácticamente- tiende a un valor límite, por encima del cual el gasto de destilación para la regeneración del alcohol con- vierte antieconómica la producción del monoadocto. La recircu-
30 lación en el alcohol circulante de monoglicoléteres ya formados, aumenta la formación de poliglicoléteres. La catálisis ácida



fomenta la mono-adición, al mismo tiempo que modera las condiciones de la reacción. La formación de poliglicoléteres es en este caso considerablemente menor en una relación molar
35 igual del óxido de etileno y el alcohol empleados.

Frecuentemente son indeseables oxetilados más elevados. En atención a un rendimiento lo más alto posible de mono-
aducto, es preferible por lo tanto la catálisis ácida. Ahora bien, la catálisis ácida homogénea requiere, en atención a la
40 corrosión de partes de la instalación, el empleo de valiosos materiales especiales. Además es preciso que, una vez que ha tenido lugar la reacción, se neutralice la mezcla de la reacción y se libere de la sal precipitada en el transcurso de la destilación. A este particular son inevitables fenómenos de des-
45 composición como consecuencia del contenido de electrolito.

Lo mismo ocurre con la catálisis heterogénea si -tal como se propone en la patente alemana nº 558.646- se emplean catalizadores activados por ácido, tales como gel de sílice, tierras decolorantes y otros. El ácido adsorbido es casi siempre
50... pre eluido muy pronto por la mezcla de la reacción que fluye a través del contacto. Debido a la desactivación a ello inherente, el contacto tiene tan solo una duración corta.

Otro es el caso con catalizadores en los que la acidez necesaria para el proceso de adición está incorporada en el sólido en forma de grupos moleculares ácidos (patente esta
55... dounidense nº 3.328.467). Catalizan del mismo modo que los ca



1975

talizadores de la catálisis homogénea, pero no ceden iones de hidrógeno a la mezcla de la reacción. Esta permanece neutra, suprimiéndose la eliminación del ácido del producto de la reacción.

60

Ahora bien, esta acidez localizada en el catalizador origina un curso inhomogéneo de la reacción. Procesos fuertemente exotérmicos, tal como la adición de óxido de etileno a materias con átomos de hidrógeno activos, originan con ello fácilmente sobrecalentamientos locales que, a su vez, fomentan la formación de subproductos de otra especie. Figuran entre ellos en este caso:

65

Isomerización y dimerización del óxido de etileno,
acetalización del aldehído formado con alcohol o glicóleres ya formados,
condensación del alcohol.

70

Para un transporte más rápido del calor, el contacto puede ser empleado en forma de grano fino, y transmitirse a la reacción en la fase líquida la técnica de capa fluidizada, practicada frecuentemente en la fase gaseosa. Además de una menor resistencia de circulación, resulta una actividad más alta y un rendimiento mayor del contacto.

75

Por el método de trabajo descrito, y empleando un contacto de montmorillonita, fueron hechos reaccionar, por ejemplo, alcohol etílico y óxido de etileno, con un rendimiento muy bueno de monoadducto. La comparación con el lecho fijo de-

80



muestra la bastante mayor carga admisible y duración del contacto movido de grano fino, si bien desde luego también la repercusión de actividad más alta ejercida sobre la formación de sub-
 85 productos, lo que muestran ahora los ejemplos comparativos 1 y 2 siguientes.

Un tubo vertical resistente a la presión, de un diámetro de 200 mm y un largo de 6 m, con camisa de refrigeración, fué atravesado de abajo hacia arriba, en las condiciones indica-
 90 das, por mezclas precaldeadas de óxido de etileno y alcohol, y el calor formado de la reacción fué evacuado parcialmente por medio de una circulación de agua a presión.

T a b l a 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
95 Clase de contacto	montmorilonita	montmorilonita
Granulación	bolas, 5 mm ϕ	sémola 0,5 a 1 mm
Disposición del contacto	lecho fijo	lecho fluidizado
Carga de contacto (kg)	130	56
idem (l)	180	100
100... Óxido de etileno empleado (l/h)	130	130
Relación molar óxido de etileno : alcohol	1 : 11	1 : 11
Presión (atm. manométricas)	30	30
105... Rendimiento de etilglicol (%) de la teoría	91	91
Carga del contacto $\frac{(kg \text{ mol } A_2O^{++})}{(m^3 \text{ contacto.hora})}$	14,8	26,6
Aprovechamiento del contacto	500	1200
$\frac{(kg \text{ producción de etilglicol})}{(kg \text{ de contacto hasta su agotamiento})}$		
110 Suma de subproductos de otra especie (% en peso), con relación al etilglicol formado	inferior a 0,5	superior a 1

+) Etilglicol = etilenglicol-monoetiléter
 ++) A_2O = óxido de etileno.



2013

115 En cualquier caso, una conversión continuada lleva
inherente una caída alta de la concentración. Por consiguien-
te existe también siempre un correspondiente calor de reacción.
Ambos se hacen tanto menores, mientras más diluido se emplea
el óxido de etileno. Ahora bien, una dilución adicional signi-
120 fica un menor rendimiento por unidad de espacio y de tiempo,
y ya en una reducción pequeña de la concentración inicial, lleva
inherente un considerable gasto complementario para la separa-
ción siguiente del componente en exceso.

125 Se ha descubierto ahora, que una dilución amplia del
óxido a efectos de una distribución mejor de la temperatura y
de la menor formación de subproductos de distinta especie a
ello inherente, se puede conseguir también sin alcohol adicio-
nal, si para ello se hace circular la mezcla de la reacción.
Ante la natural sorpresa no se produce en las relaciones de
130 empleo elegidas un desplazamiento del rendimiento hacia éteres
más elevados, tal como se mencionó al principio, como conse-
cuencia de la recirculación. Decisiva por la relación mono/
poli, sigue siendo la relación entre óxido/alcohol empleada en
la mezcla reciente alimentada. Ésta es introducida en el reac-
135 tor en un punto apropiado. La misma cantidad de producto de la
reacción se descarga en otro punto, eventualmente después de
separado el contacto. La velocidad elevada de flujo fomenta el
transporte del calor, y la circulación el aprovechamiento más
uniforme del contacto. Además se puede caldear la mezcla re-



140 ciente con la energía de la reacción.

Permaneciendo el mismo tiempo medio de permanencia, la reacción principal se va distribuyendo cada vez más por todo el volumen del reactor de circulación, al aumentar la circulación. La caída de concentración y la de temperatura disminuyen en la misma medida. La mezcla descargada contiene todavía algo de óxido de etileno, cuya cantidad aumenta insignifican-
145 temente con el volumen en circulación. Es hecho reaccionar en un reactor complementario.

El reactor complementario puede trabajar del mismo modo que el reactor principal. Debido a ser ya tan solo pequeña la cantidad de óxido a transformar, puede ser aplicada también la catálisis alcalina homogénea. En este caso puede ser incluso superior a la catálisis ácida heterogénea, puesto que el producto terminado de reaccionar es sustraído del contacto ácido, evitándose con ello reacciones secundarias.
155

Como contactos fueron empleados hidrosilicatos de aluminio, con preferencia montmorilonita, y geles de sílice, así como intercambiadores de iones con grupos ácidos. El rendimiento depende naturalmente de la clase y forma de obtención del contacto de cada caso.
160

La figura adjunta muestra el reactor de circulación en diversas variantes. En todos los casos se provoca la circulación por medio de una bomba. La mezcla reciente se alimenta en S y la mezcla de la reacción se extrae en E.



165 La mezcla de la reacción y el sólido pueden circular conjuntamente (lecho fluidizado), tal como ha sido representado en la fig. "a". El contacto puede ser a este respecto de grano muy fino, o bien convertirse en grano fino como consecuencia de abrasión a su paso por la bomba. Con ello resulta
170 de rendimiento especialmente grande, si bien tiene que ser separado de la mezcla de la reacción mediante filtración o por medio de un separador tangencial Z (hidrociclón).

Mezcla y contacto pueden formar dos circulaciones comunes tan solo parcialmente (lecho fluidizado circulante), tal
175 como ha sido representado en las figs. b₁ y b₂. Conforme a b₁, el sólido puede a este particular formar preferentemente remolinos y ser hecho circular parcialmente mediante un inyector (J), o bien, conforme a b₂, circular totalmente mediante dos alimentaciones (S₁ y S₂) cargadas de manera distinta. El movimiento del contacto y su separación de la mezcla de la reacción
180 en el recipiente de estabilización (B) resultan fáciles, si se eligen granulaciones de entre aproximadamente 0,2 y 1,5 mm.

Finalmente, y conforme a la fig. c, la mezcla de la reacción puede circular también sobre un lecho fijo. En la puesta en práctica del procedimiento a escala técnica, tiene que
185 tener el contacto un grano más basto, para que la resistencia de circulación se mantenga pequeña. Debido a ello, retrocede su rendimiento. Además es aprovechado menos uniformemente en un relleno desordenado en reposo.



190

Todos los tipos de reactor tienen una camisa para, a elección, caldear y refrigerar la mezcla de la reacción.

En E se hallan unidos con el reactor complementario, que está formado por un tubo vertical, provisto asimismo de camisa.

195

Puede estar lleno con contacto del mismo tipo, que se encuentra en reposo o forme torbellinos al fluir la mezcla a través de él. Ahora bien, la mezcla de la reacción puede también terminar de reaccionar aquí mediante la adición de un álcali.

200

El sistema se encuentra bajo presión que mantiene los compuestos reaccionantes en la fase líquida a temperaturas de hasta 120° C y, si la reacción complementaria es alcalina, de hasta 200° C.

Ejemplo 1

205

Un reactor tubular vertical de hierro, de 1,5 m de largo y 12 mm de diámetro interior, caldeable a 100° C mediante camisa de vapor y lleno con 150 ml de silicato de aluminio "montmorillonita" de un tamaño de grano de 5 mm, fué alimentado con 1,6 l/hora de una mezcla de óxido de etileno y alcohol. La mezcla tenía una composición molar de óxido de etileno : etanol = 1 : 11, y una temperatura de precalden de 100° C. La presión ascendió a 20 atmósferas manométricas.

210

La mezcla de la reacción obtenida fué separada por vía de destilación, y el alcohol excedente fué hecho recircular, se complementó con etanol nuevo hasta el volumen de empleo, y fué alimentado de nuevo al proceso. Después de la obtención



215 continua de unos 40 kg de producto de la reacción, se interrumpió el ensayo, se sometió la mezcla de la reacción obtenida a un acabado mediante destilación, y se determinaron analíticamente los subproductos de otra especie.

Rendimientos: 91 % en moles de etilglicol y 7,5 % en moles de éteres más elevados, con relación al óxido de etileno empleado. El producto de la reacción contenía además 0,7 % en peso de subproductos de distinta especie, con relación al etilglicol.

Ejemplo 2

225 Del mismo modo que ha sido descrito en el ejemplo 1, se hizo reaccionar etanol con óxido de etileno en 100 ml de un contacto más fino (0,5 a 1 mm). Siendo el mismo el rendimiento de etilglicol, aumenta en cambio la cantidad de subproductos de otra especie hasta 1,1 % en peso, con relación al etilglicol.

230

Ejemplo 3

235 El reactor descrito en el ejemplo 1 se llenó con 100 ml del mismo contacto, de una granulación de 0,5 a 1 mm, y se alimentó con la misma cantidad de una mezcla igual, a la misma temperatura y bajo la misma presión, la cantidad de la carga, aproximadamente 6 veces mayor, fué hecha circular por una bomba conforme al principio de los reactores de la fig. c. La cantidad de mezcla de la reacción correspondiente a la cantidad alimentada, fluyó a través de un reactor complementario que,



240 en sus dimensiones y carga, se correspondía con el reactor principal. El tiempo de producción y el acabado fueron los mismos que en los ejemplos 1 y 2.

245 Rendimientos 91 % en moles de etilglicol y 7,9 % en moles de éteres más elevados, con relación al óxido de etileno empleado. A su vez se encontraban en el producto de la reacción 0,3 % en peso de subproductos de otra especie, con relación al etilglicol.

Ejemplo 4

250 A diferencia del ejemplo 3, se catalizó aquí en el reactor complementario por vía alcalina, para lo cual se agregaron a la mezcla de la reacción, antes de penetrar en el reactor complementario, 3 mval de KOH/litro. En este caso no contenía el reactor complementario carga de contacto. Tal como se desprende de la tabla, la proporción de subproductos de otra especie es del orden de magnitud del ejemplo 3.

Ejemplos 5 a 11

260 Estos ejemplos son variantes de los de hasta ahora conocidos, en cuanto a clase del alcohol empleado y de la relación entre el óxido y el alcohol empleados. También aquí se observan las mismas dependencias con relación al nivel de los subproductos de otra especie.

Ejemplos 12 y 13

En estos ejemplos, tanto el contacto, como también la mezcla de la reacción son conducidos en ciclo.



1975

265

(Ejemplo 12: véase la fig. b₁ y ejemplo 13, la fig. b₂)

De los ejemplos se desprende lo siguiente:

270

Un contacto de grano fino y una carga más alta del contacto alavan la formación de subproductos de distinta especie (ejemplo 1 con relación a los 2 y 5); la conducción en ciclo del producto, la hace descender (ejemplos 1 + 2 con relación a los 3 + 4; 5 con relación a los 6 + 7; 8 con relación al 9, y 10 con relación a los 11 a 13).

275

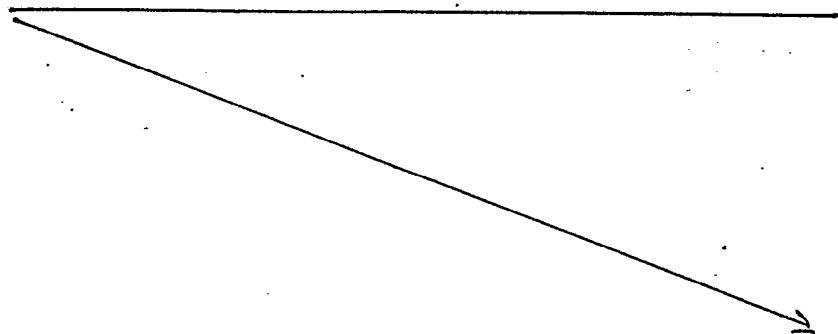
El contacto elegido reprime, incluso en una carga más alta del contacto, la formación de subproductos de distinta especie más en etanol, que en otros alcoholes (ejemplo 1 a 7, con relación a los 8 a 13).

280

El rendimiento de monoglicoléter desciende en una relación de empleo más estrecha (ejemplo 2 con relación al 5), pero no al circular el producto en condiciones por lo demás iguales (ejemplo 2 con relación al 3, así como 5 con relación al 6).

285

La reacción complementaria alcalina fomenta la reducción de los subproductos (ejemplo 3 con relación al 4, y el 6 con relación al 7), así como también un contacto circulante en producto en circulación (ejemplo 11 con relación a los 12 y 13).



Ejempl	Tamaño de grano del contacto (mm)	Reacción Contacto	Reacción principal mezcla	Reacción complementaria	Clase de alcohol	Carga del contacto moles Aeo l. contacto/h.	Relación molar Alcohol Aeo	Rendimiento de monoglicol-éter (% en moles, con relación al Aeo)	Subproductos de especie de tinta (% en peso, con relación al monoglicol-éter formado)
90	1	lecho fijo	paso con tinuo	sin	etanol	23,4	11	91	0,7
	2	lecho fijo	paso con tinuo	sin	etanol	23,4	11	91	1,1
95	3	lecho fijo	ciclo	heterogénea	etanol	23,4	11	91	0,3
	4	lecho fijo	ciclo	alcalina	etanol	23,4	11	91	0,2
	5	lecho fijo	paso con tinuo	sin	etanol	43,7	5,5	85	2,1
	6	lecho fijo	ciclo	heterogénea	etanol	43,7	5,5	85	0,9
	7	lecho fijo	ciclo	alcalina	etanol	43,7	5,5	85	0,8
10	8	lecho fijo	paso con tinuo	sin	i-propanol	23,4	8,5	84	2,7
	9	lecho fijo	ciclo	heterogénea	i-propanol	23,4	8,5	84	2,2
	10	lecho fijo	paso con tinuo	sin	butanol	23,4	7	80	2,1
	11	lecho fijo	ciclo	heterogénea	butanol	23,4	7	80	1,7
	12	lecho fluido	ciclo	heterogénea	butanol	23,4	7	80	1,6
05	13	lecho fluido	ciclo	heterogénea	butanol	23,4	7	80	1,6





Esta Patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 24 06 293,9 y tiene prioridad de fecha 9 de febrero de 1974 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de glicoléteres mediante la reacción de óxido de etileno con alcoholes de cadena recta o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono, bajo presión en la fase líquida y en presencia de catalizadores sólidos caracterizado porque el contacto y la mezcla de la reacción son hechos circular, o bien se conduce la mezcla de la reacción en ciclo, con el contacto en reposo, haciéndola terminar de reaccionar en un reactor complementario, bien sea con el mismo contacto, en catálisis heterogénea, o bien en presencia de álcalis, en catálisis homogénea.

2). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE GLICOLETERES".

Este Memoria consta de catorce hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 3 de febrero de 1975

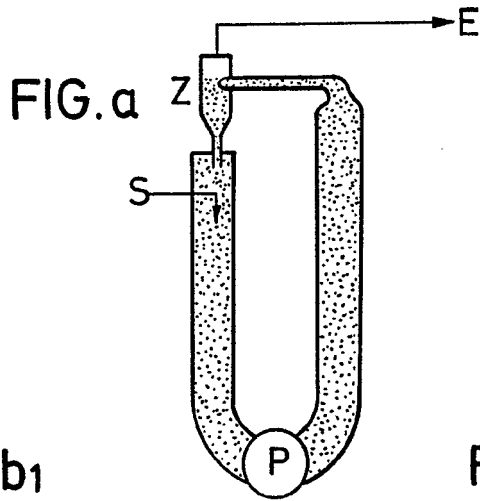


FIG. b1

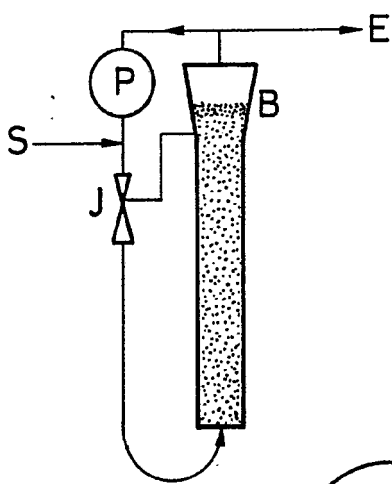


FIG. b2

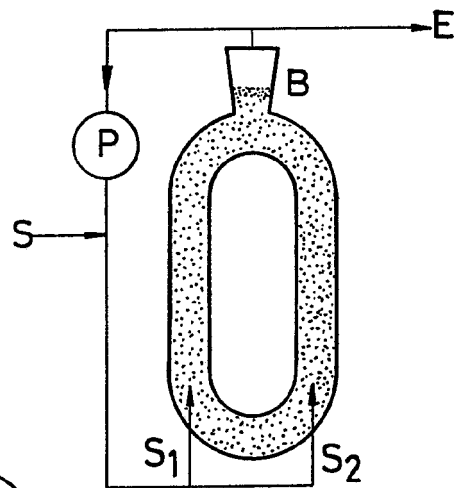
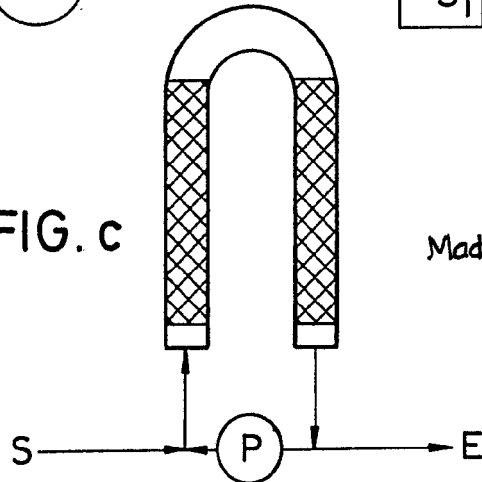


FIG. c



Escala variable
Madrid, 3 Febrero 1975