



PATENTE DE INVENCION

1974

code

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETERES A PARTIR DE  
ALCOHOLES"

=====

Solicitante: SNAMPROGETTI S.p.A.,  
sociedad anónima italiana, establecida en  
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

-----

Prioridad: Solicitud de Patente Nº 29683 A/74,  
depositada en Italia  
en 21 de Noviembre de 1974.

-----



La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de éteres a partir de alcoholes. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento de deshidratación de alcoholes alifáticos, realizado a alta temperatura en presencia de un catalizador constituido esencialmente por alúmina activa modificada superficialmente por depósito de sílice.

La deshidratación de alcoholes para formar éteres es conocida: sin embargo, los métodos hasta ahora propuestos no han resultado particularmente satisfactorios a causa de las bajas selectividades y de la rápida degradación de los catalizadores empleados.

Ahora se ha descubierto que es posible mejorar decisivamente los resultados de la deshidratación de alcoholes para formar éteres llevando a cabo la reacción en presencia de alúmina activa, previamente tratada con compuestos del silicio a fin de depositar sobre la superficie de la alúmina una capa de derivados oxigenados del propio silicio.

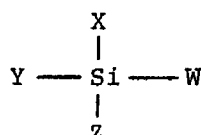
Constituye pues el objeto de la presente invención un procedimiento para la deshidratación de alcoholes alifáticos para formar éteres, consistente en poner en contacto el alcohol con un catalizador obtenido por reacción de alúmina activa, preferiblemente gamma y eta, con un compuesto del silicio, según queda descrito en las solicitudes de Patentes francesas Nos. 74.35462 y 74.35463 del 22 de Octubre de 1974 (correspondientes a las solicitudes alemanas Nº P2451850 y Nº P2451849 del 31 de Octubre de 1974).

De acuerdo con las mencionadas solicitudes es posible



mejorar las propiedades mecánicas de materiales constituidos por óxidos metálicos tratando dichos materiales con un compuesto del silicio y sometiendo el producto así obtenido a secado y a una oxidación controlada.

- 5           Compuestos del silicio utilizables a tal fin responden a la fórmula general



- 10   donde X, Y, Z y W pueden ser -R, -OR, -Cl, -Br, -SiH<sub>3</sub>, -COOR, -SiH<sub>n</sub>Cl<sub>m</sub>, siendo R hidrógeno, un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, aromático, alquil-aromático o alquil-cicloalquilo con 1 a 30 átomos de carbono, tal como por ejemplo metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo,
- 15   isobutilo, ciclohexilo, ciclopentilo, fenilo, fenil-ciclohexilo, alquilfenilo, siendo n y m números enteros comprendidos entre 1 y 3.

Entre los citados compuestos son preferidos los ésteres del ácido ortosilícico, tal como por ejemplo los tetrasilicatos de metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo y

20   n-butilo.

Los materiales que pueden tratarse según los procedimientos arriba indicados son todos los óxidos, particularmente los óxidos de aluminio, los óxidos de titanio, los

25   óxidos de magnesio, la sílice, los óxidos de cromo, los óxidos de circonio, los óxidos de hierro y las mezclas de estos óxidos entre sí o con otros compuestos.

Ahora se ha descubierto que, en el caso particular de



las alúminas, el mencionado tratamiento las convierte más estables respecto al tiempo para la deshidratación de los alcoholes. El catalizador así obtenido es de hecho altamente resistente en las condiciones hidrotérmicas que se verifican durante la reacción de deshidratación, por cuanto la capa superficial de sílice, que se forma por reacción entre los grupos -OH superficiales de la alúmina y el éster del ácido silícico, mejora la resistencia a la sinterización de la alúmina (gamma y eta). Ello se traduce en una mayor duración de tales catalizadores respecto a los tradicionales y, en definitiva, en una mayor economía de la instalación.

Las reacciones secundarias de craqueo y descomposición son modestas y la degradación del catalizador es considerablemente más lenta que en catalizadores hasta ahora propuestos para reacciones de deshidratación.

El catalizador se prepara mediante deposición sobre la superficie de la alúmina de un 0,5 % a un 20 % en peso de sílice y preferiblemente del 3 % al 12 %, con respecto al peso total final del catalizador. Pueden emplearse diversos métodos de preparación, según queda descrito en las solicitudes de Patentes ya citadas, a nombre de la misma entidad solicitante.

El procedimiento de deshidratación según la presente invención se realiza poniendo en contacto el alcohol, eventualmente también en presencia de álcalis o de gases inertes tales como nitrógeno o  $\text{CO}_2$ , con el catalizador a una temperatura comprendida entre  $200^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$ , y preferiblemente entre  $250^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$ , en lecho fijo o flúido. La presión de



reacción puede elegirse entre las más convenientes para el particular alcohol tratado, pero generalmente está comprendida entre la presión atmosférica y 200 atmósferas. La velocidad espacial de alimentación, expresada como W.H.S.V., puede ser variada entre 0,1 y 20, y preferiblemente entre 0,2 y 10.

Entre los alcoholes que pueden ser tomados en consideración para el presente procedimiento cabe citar el alcohol metílico, el alcohol etílico, el alcohol isopropílico.

10 El procedimiento de deshidratación puede realizarse solo o juntamente con otras reacciones, tales como la síntesis del alcohol, por ejemplo del metanol.

#### EJEMPLO 1

Este ejemplo se refiere a la preparación del catalizador según cuanto queda descrito en la solicitud de Patente francesa Nº 74.35462. En un autoclave con calentamiento propio se introdujeron 100 g de alúmina juntamente con 40 g de  $(C_2H_5O)_4 Si$ .

El autoclave se vació y se lavó con nitrógeno repetidamente para eliminar cualquier vestigio de oxígeno; finalmente se cargó con nitrógeno a una presión de  $5 \text{ kg/cm}^2$ . Se calentó el autoclave a  $200^\circ\text{C}$  y se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas. Al término se enfrió, se redujo la presión y se recuperó la alúmina, la cual se sometió a un sucesivo tratamiento térmico de 2 horas a  $200^\circ\text{C}$  en nitrógeno y luego a una calcinación en aire a  $500^\circ\text{C}$  durante 4 horas.

La alúmina así tratada se analizó, revelando un contenido de sílice correspondiente a aproximadamente el 10 %.



La muestra así obtenida se utilizó en la reacción de deshidratación del alcohol metílico, según se desprenderá más claramente de los siguientes ejemplos.

#### EJEMPLO 2

5 Una gamma-alúmina comercial A en forma de esferas de aproximadamente 3-4 mm de diámetro, cuyas propiedades se indican en la Tabla 1, se activó a 450°C en corriente de nitrógeno.

10 Para fines comparativos se empleó una fracción de esta alúmina tal cual, mientras que una segunda porción de la misma se trató con tetraetilorto-silicato, según la modalidad y las dosis indicadas en el Ejemplo 1, de manera que el contenido de sílice sobre la alúmina así tratada resultó ser del 10,2 %.

15

T A B L A 1

## Características Alúmina A

Densidad vertida g/cm <sup>3</sup>	0,51
Area superficial m <sup>2</sup> /g	301
Volumen comulativo de los poros cm <sup>3</sup> /g	0,88

20

En un reactor tubular de lecho fijo se introdujeron, en un caso, 1 g de alúmina tratada con derivados del silicio y, en otro caso, 1 g de alúmina no tratada, se calentó a 300°C en corriente de hidrógeno de 400 ml/h a presión atmosférica, y se alimentó sucesivamente metanol con una velocidad espacial de 1 g/g x h.

25

El efluente del reactor, constituido por nitrógeno, éter dimetílico, metanol no convertido y agua, se analizó por vía gascromatográfica sin que se detectaran subproductos.



El análisis suministró los resultados que se indican en la Tabla 2.

T A B L A 2

Deshidratación Metanol a Eter Dimetílico

5 Catalizador	Alúmina A	Alúmina A + 10,2 % SiO <sub>2</sub>
Temperatura °C	300	300
Presión atm	1	1
Velocidad espacial g/gxh	1	1
Conversión CH <sub>3</sub> OH % molar	84	83

10 De los datos de la Tabla 2 se desprende claramente que, dentro de los límites de los errores experimentales, el tratamiento con tetraetilorto-silicato no varió las propiedades catalíticas de la alúmina A en la reacción de deshidratación del metanol.

15 Como es sabido que en esta gama de temperaturas el vapor de agua reduce progresivamente a lo largo del tiempo la actividad de la alúmina, y como en la deshidratación de un alcohol para formar éter siempre se halla presente una presión parcial de agua, se ensayó un envejecimiento rápido  
20 de ambos catalizadores mediante exposición a una determinada presión de vapor.

Tanto la alúmina A como la misma alúmina conteniendo un 10,2 % de sílice, se sometieron a un tratamiento a 300°C bajo una presión de 15 atmósferas de agua, empleándose para  
25 ello los mismos aparatos descritos más arriba.

Periódicamente se extrajo el agua y se secó el catalizador durante 10 horas, siempre a 300°C y a presión atmos-



férica, bajo una corriente de nitrógeno de 400 ml/h. Después se alimentó metanol en las mismas condiciones descritas más arriba, indicándose en la Tabla 3 los resultados de los análisis del efluente del reactor, con catalizadores 5 sometidos a tratamiento con agua en tiempos sucesivos.

T A B L A 3

Deshidratación Metanol a Eter Dimetílico

Catalizador	Alúmina A		Alúmina A + 10,2 % SiO <sub>2</sub>		
Temperatura °C	300		300		
10 Presión atm	1		1		
Velocidad espacial g/gxh	1		1		
Horas de tratamiento a 300°C con 15 atm de agua	5	10	15	31	46
Conversión CH <sub>3</sub> OH % molar	28	5	77	77	75

15 Para hacer mejor comparables los datos de la Tabla 2 y de la Tabla 3 se han ilustrado en el dibujo adjunto las variaciones de la conversión del metanol (en el eje de las ordenadas) en función de las horas de tratamiento a 300°C bajo 15 atmósferas de presión de agua (1 = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>A + 10,2 % 20 SiO<sub>2</sub> ; 2 = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>A). La actividad catalítica de la alúmina A queda reducida, después de solamente 5 horas, de manera drástica, con una conversión del 28 % en comparación con la conversión inicial del 84 %, y al cabo de 10 horas la actividad 25 desciende al 5 %.

El descenso de la actividad deshidratante va acompañada de la sinterización de la alúmina, cuya área superficial se reduce en 10 horas a 108 m<sup>2</sup>/g.



Por el contrario, la alúmina A conteniendo un 10,2 % de sílice apenas varía su actividad catalítica después del tratamiento a 300°C bajo 15 atmósferas de agua, por lo que después de 46 horas la conversión del metanol se mantiene  
5 alrededor del 75 %. También el área superficial del catalizador se reduce de manera mucho más lenta: después de 46 horas es todavía de 232 m<sup>2</sup>/g.

El proceso de silicificación permitió por tanto mantener inalteradas las propiedades deshidratantes de la alúmina,  
10 incluso después de un prolongado tratamiento a 300°C en atmósfera de agua, en condiciones en las que la alúmina no tratada con derivados del silicio decaía rápidamente.

Este resultado pone claramente en evidencia que la alúmina silicificada, al mantener inalteradas sus propiedades a lo largo del tiempo, puede ser útilmente empleada en  
15 un procedimiento industrial mejorado para la deshidratación del metanol.

### EJEMPLO 3

La alúmina A, y la alúmina A conteniendo un 10,2 % de  
20 sílice, ya descritas en el Ejemplo 2, se sometieron a un ensayo de envejecimiento en presencia de vapor de agua, operándose en condiciones menos drásticas que las precedentes.

Dos muestras de ambas alúminas se dejaron envejecer  
25 durante 512 horas a 300°C, bajo una presión de 5,5 atmósferas de vapor de agua y de 2 atmósferas de nitrógeno.

Periódicamente se extrajeron muestras de ambas alúminas a fin de seguir en el transcurso del tiempo, mediante el



ensayo de deshidratación del metanol, la variación de la actividad catalítica.

Las conversiones de las dos alúminas no sometidas al ensayo de envejecimiento se indican en la Tabla 2.

5 En la Tabla 4 se indica la actividad catalítica en función del tiempo de envejecimiento.

T A B L A 4

Envejecimiento catalizadores a 300°C y 5,5 atm de vapor de agua.

10 Catalizador	Alúmina A				Alúmina A + 10,2 % TES			
Temperatura de reacción °C	300				300			
Presión de reacción atm	1				1			
Velocidad espacial metanol g/gxh	1				1			
15 Horas de tratamiento a 300°C bajo 5,5 atm de H <sub>2</sub> O y 2 atm de nitrógeno	36	115	210	512	36	115	210	512
Conversión CH <sub>3</sub> OH % molar	79	79	72	61	79	78	78	78

20 Resulta por tanto evidente que la degradación fue mucho más lenta que la descrita en el Ejemplo 2, donde se operó con 15 atmósferas de vapor de agua; al cabo de 210 horas, la pérdida de actividad resultó más bien baja para la alúmina A. Prolongando el tratamiento a 512 horas se constató,

25 sin embargo, que la alúmina A decaía visiblemente, en tanto que la misma alúmina conteniendo un 10,2 % de SiO<sub>2</sub> mantenía inalterada su actividad.

EJEMPLO 4

Una gamma-alúmina comercial B de las características que se indican en la Tabla 5 se empleó, en parte, tal cual, a título comparativo, y, en parte, se trató con 40 g de tetraetilorto-silicato según el método descrito en el Ejemplo 1, de modo que el contenido de sílice en el catalizador resultó ser del 8,1 %.

T A B L A 5

## Características Alúmina B

10	Densidad vertida	=	0,95	g/cm <sup>3</sup>
	Area superficial	=	210	m <sup>2</sup> /g
	Volumen cumulativo de los poros	=	0,40	cm <sup>3</sup> /g.

La alúmina no tratada y la alúmina tratada se sometieron a un ensayo de envejecimiento en presencia de vapor de agua, operándose en las mismas condiciones descritas en el Ejemplo 2, es decir a 280°C bajo una presión de 15 atmósferas de vapor de agua.

Periódicamente se extrajo el agua y se secó el catalizador, siempre a 280°C, bajo corriente de nitrógeno; después se alimentó metanol.

En la Tabla 6 se indican las actividades catalíticas de ambas alúminas en la deshidratación de metanol para formar éter dimetílico, en función del tiempo de envejecimiento.

T A B L A 6:



T A B L A 6

Deshidratación Metanol a Eter Dimetílico

Catalizador	Alúmina B				Alúmina B + 8,1 % SiU <sub>2</sub>					
Temperatura °C	280				280					
5 Presión atm	1				1					
Velocidad espacial g/gxh	0,8				0,8					
Horas de tratamiento a 300°C bajo 15 atm										
10 de H <sub>2</sub> O	0	5	10	168	0	5	10	36	52	108
Conversión CH <sub>3</sub> OH % molar	76	10	4	2	75	74	73	73	72	71

El área superficial de la alúmina B después de 168 horas a 280°C bajo 30 atmósferas de agua se redujo a 90 m<sup>2</sup>/g, en tanto que la de la misma alúmina conteniendo un 8,1 % de sílice pasó, en las mismas condiciones, de 210 m<sup>2</sup>/g iniciales a 195 m<sup>2</sup>/g.

Por consiguiente, el proceso de silicificación permitió mantener casi inalteradas las propiedades deshidratantes de la alúmina B, incluso después de un prolongado tratamiento a 280°C en atmósfera de vapor de agua, en condiciones en las que la misma alúmina no tratada con derivados del silicio decayó rápidamente.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la



descrita en la Solicitud de Patente No 29683 A/74, depositada en Italia en 21 de Noviembre de 1974, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita

5 Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de éteres a partir de alcoholes, particularmente a partir de alcoholes alifáticos, caracterizado porque se pone en contacto el

10 alcohol alifático con un catalizador constituido de alúmina activa modificada por reacción con un compuesto del silicio seleccionado entre los que responden a la siguiente fórmula:



donde X, Y, Z y W pueden ser -R, -OR, -Cl, -Br, -SiH<sub>3</sub>, -COOR, -SiH<sub>n</sub>Cl<sub>m</sub>, siendo R hidrógeno, un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, alquil-aromático o alquil-cicloalquilo

20 con 1 a 30 átomos de carbono, tal como por ejemplo metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, ciclohexilo, ciclopentilo, fenilo, fenilciclohexilo, alquil-fenilo, y siendo n y m números enteros comprendidos entre 1 y 3.

25 2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque el catalizador se constituye por alúmina



activa conteniendo, depositado sobre la superficie, un 0,5 % a un 20 % en peso de sílice, preferiblemente del 3 % al 12 %, con respecto al peso total final del catalizador.

5        3<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se realiza a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C, preferiblemente entre 250 y 350°C.

10       4<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se realiza a una presión variable entre 1 y 200 atmósferas.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se realiza a una velocidad espacial comprendida entre 0,1 y 20.

15       6<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se realiza a una velocidad espacial comprendida entre 0,2 y 10.

20       7<sup>a</sup>.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se realiza a partir de los alcoholes alifáticos preferiblemente seleccionados entre los que tienen un número de átomos de carbono variable entre 1 y 6.



8<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETERES A  
PARTIR DE ALCOHOLES,

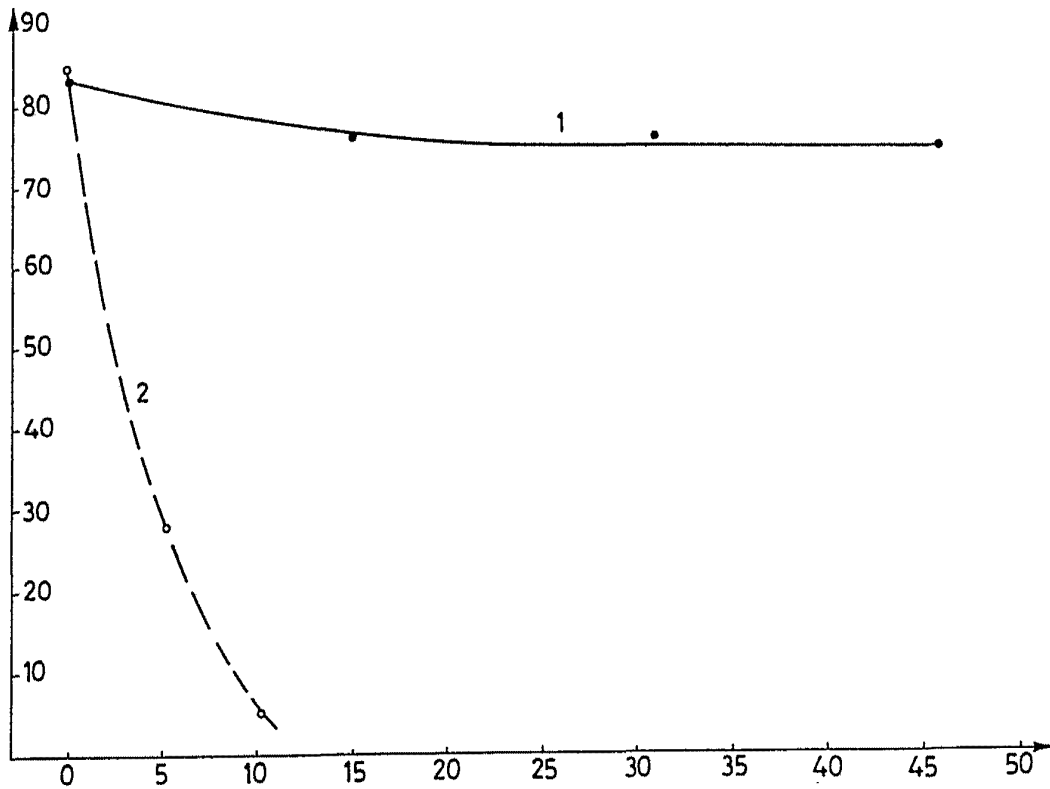
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente  
memoria que consta de quince hojas mecanografiadas por  
5 una sola cara y de una lámina de dibujos.

BARCELONA, 18 de Noviembre de 1975.

SNAMPROGETTI S.p.A.  
P.P.

DIAGRAMA

18



BARCELONA, 18 de Noviembre de 1975  
SNAMPROGETTI S.p.A.  
P.P.