



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 347 001**

(51) Int. Cl.:  
**C07C 41/50** (2006.01)  
**C07C 43/30** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06763634 .0**  
(96) Fecha de presentación : **12.06.2006**  
(97) Número de publicación de la solicitud: **1902009**  
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2008**

(54) Título: **Procedimiento para la obtención de polioximetilendialquiléteres a partir de trioxano y de dialquiléteres.**

(30) Prioridad: **15.06.2005 DE 10 2005 027 690**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.10.2010**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.10.2010**

(73) Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

(72) Inventor/es: **Ströfer, Eckhard;**  
**Schelling, Heiner;**  
**Hasse, Hans y**  
**Blagov, Sergej**

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 347 001 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

Procedimiento para la obtención de polioximetilendialquiléteres a partir de trioxano y de dialquiléteres.

La invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo la obtención de polioximetilendialquiléteres.

Los polioximetilendimetiléteres representan una serie homogénea de la fórmula general



en la que n significa un número  $\geq 1$ . Lo mismo que ocurre en el caso de la molécula de partida de la serie homóloga, constituida por el metilal  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_3$  ( $n = 1$ ), los polioximetilendimetiléteres son acetales. Estos compuestos son preparados por medio de la reacción de metanol con formaldehído acuoso en presencia de un catalizador ácido. Como ocurre en el caso de otros acetales, éstos son estables bajo condiciones neutras o alcalinas pero, sin embargo, son atacados ya por ácidos diluidos. Como consecuencia de la hidrólisis, estos compuestos se convierten en una primera etapa en semiacetales y en metanol. En una segunda etapa se hidrolizan los semiacetales para dar formaldehído y metanol.

Los polioximetilendimetiléteres se preparan a escala de laboratorio por medio de un calentamiento de polioximetilenglicol o de paraformaldehído con metanol en presencia de trazas de ácido sulfúrico o de ácido clorhídrico, a temperaturas comprendidas entre 150 y 180°C y durante tiempos de reacción comprendidos entre 12 y 15 horas. En este caso se producen reacciones de descomposición con formación de dióxido de carbono y con la formación de dimetiléter. En el caso de una relación entre paraformaldehído o polioximetilenglicol : metanol de 6 : 1 se obtienen polímeros con  $n > 100$ , en general  $n = 300-500$ . Los productos son lavados con solución de sulfito de sodio y, a continuación, son fraccionados por medio de una cristalización fraccionada.

La publicación US 2,449,469 describe un procedimiento según el cual se calienta el metilal con paraformaldehído o con una solución concentrada de formaldehído en presencia de ácido sulfúrico. En este caso, se obtienen polioximetilendimetiléteres con 2 hasta 4 unidades de formaldehído por molécula.

Recientemente los polioximetilendimetiléteres han adquirido significado como aditivos para los combustibles diésel. Con objeto de disminuir la formación de humo y de hollín durante la combustión del combustible diésel tradicional, son aportados a este combustible compuestos oxigenados, que presentan sólo un número reducido o que no presentan en absoluto enlaces C-C, tal como por ejemplo el metanol. Sin embargo, tales compuestos frecuentemente son insolubles en el combustible diésel y disminuyen el índice de cetán y/o el punto de inflamación de la mezcla de combustible diésel.

La publicación US 5,746,785 describe la obtención de polioximetilendimetiléteres con un peso molecular comprendido entre 80 y 350, lo que corresponde a  $n = 1-10$ , por medio de la reacción de 1 parte de metilal con 5 partes de paraformaldehído en presencia de un 0,1% en peso de ácido fórmico a una temperatura comprendida entre 150 y 240°C o bien por medio de la reacción de 1 parte de metanol con 3 partes de paraformaldehído a una temperatura comprendida entre 150 y 240°C. Los polioximetilendimetiléteres obtenidos son aportados a un combustible diésel en una cantidad comprendida entre un 5 y un 30% en peso.

La publicación US 6,392,102 describe la obtención de polioximetilendimetiléteres por medio de la reacción de una corriente de partida que contiene metanol y formaldehído, que ha sido obtenida por medio de la oxidación de dimetiléter, en presencia de un catalizador ácido y, al mismo tiempo, separación de los productos de la reacción en una columna de destilación catalítica. En este caso se obtienen metilal, metanol, agua y polioximetilendimetiléteres.

La publicación EP-A 1 070 755 divulga la obtención de polioximetilendimetiléteres con 2 hasta 6 unidades de formaldehído en la molécula por medio de la reacción de metilal con paraformaldehído en presencia de ácido trifluorsulfónico. En este caso se forman polioximetilendimetiléteres con  $n = 2-5$  con una selectividad del 94,8%, obteniéndose el dímero ( $n = 2$ ) en un 49,6%. Los polioximetilendimetiléteres obtenidos son aportados a un combustible diésel en cantidades comprendidas entre un 4 y un 11% en peso.

El inconveniente de los procedimientos conocidos para llevar a cabo la obtención de los polioximetilendimetiléteres inferiores (con  $n = 1-10$ ) consiste en que el dímero es obtenido de una manera muy preponderante. El inconveniente de los procedimientos, que parten de formaldehído y de metanol, consiste además en que se forma agua como producto de la reacción, que en presencia de los catalizadores ácidos hidroliza ya al polioximetilendimetiléter formado. En este caso se forman semiacetales inestables. Los semiacetales inestables disminuyen el punto de inflamación de la mezcla combustible diésel y tienen un efecto negativo sobre su calidad. Sin embargo, un punto de inflamación demasiado bajo de la mezcla combustible diésel conduce a que ya no puedan ser cumplidas las especificaciones previstas por las normas DIN del ramo. Sin embargo, los semiacetales son difícilmente separables de los polioximetilendimetiléteres como consecuencia de que sus puntos de ebullición son comparables. El dímero, que se forma como producto principal, presenta un bajo punto de ebullición y, por lo tanto, reduce también el punto de inflamación, con lo cual es poco adecuado como aditivo para el combustible diésel.

## ES 2 347 001 T3

La tarea de la invención consiste en proporcionar un procedimiento mejorado para llevar a cabo la obtención de polioximetilendialquiléteres, que no presente los inconvenientes del estado de la técnica. La tarea de la invención consiste, de manera especial, en proporcionar un procedimiento para llevar a cabo la obtención de polioximetilendialquiléteres, que sean adecuados de una manera especialmente buena como aditivos para el combustible diésel.

- 5 Los polioximetilendimetiléteres y los polioximetilendietiléteres con  $n = 3$  y  $4$  (trímero, tetrámero) son adecuados de una manera especialmente buena. De manera especial, la tarea de la invención consiste en proporcionar un procedimiento para llevar a cabo la obtención de polioximetilendialquiléteres con una proporción especialmente elevada en trímero.
- 10 La tarea se resuelve por medio de un procedimiento para llevar a cabo la obtención de polioximetilendialquiléteres de la fórmula



con  $n = 2-10$ ,

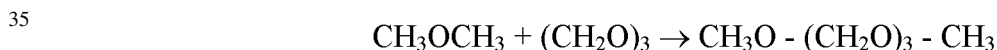
- 20  $m$ , iguales o diferentes,  $= 1$  o  $2$ ,

según el cual se alimentan a un reactor un dialquiléter, elegido entre el dimetiléter (DME), el metiletiléter y el dietiléter (DEE), y trioxano y se lleva a cabo su reacción en presencia de un catalizador ácido, tomando la cantidad de agua, que es introducida en la mezcla de la reacción por medio del dialquiléter, del trioxano y/o del catalizador, un

25 valor  $< 1\%$  en peso, referido a la mezcla de la reacción.

De igual modo es posible hacerse reaccionar mezclas de los dialquiléteres. De manera preferente se lleva a cabo la reacción con el DME.

- 30 La reacción puede llevarse a cabo de una manera ampliamente anhidra por medio del empleo de dialquiléteres como educto puesto que no se forma agua como producto secundario, como puede verse por medio de la ecuación de la reacción siguiente:



- En presencia de agua o de alcoholes se desarrollarían reacciones químicas, que conducirían a una pluralidad de poli(oximetilen)glicoles y de semiformales. Se formaría un azeótropo reactivo, que conduciría a un comportamiento complejo de las fases cuando se intentase llevar a cabo la separación por destilación.

La reacción de los dialquiléteres y del trioxano se lleva a cabo, en general, a una temperatura comprendida entre  $-20$  y  $+200^\circ\text{C}$ , de manera preferente comprendida entre  $0$  y  $150^\circ\text{C}$ , y a una presión comprendida entre  $1$  bar y  $200$  bares, de manera preferente comprendida entre  $2$  y  $100$  bares. La relación molar entre dialquiléter : trioxano está comprendida, en general, entre  $0,1$  y  $10$ , de manera preferente entre  $0,5$  y  $5$ .

El catalizador ácido puede ser un catalizador ácido homogéneo o heterogéneo. Los catalizadores ácidos adecuados son los ácidos minerales tales como el ácido sulfúrico ampliamente anhidro, los ácidos sulfónicos tal como el ácido trifluormetanosulfónico y el ácido para-toluenosulfónico, los heteropoliácidos, las resinas intercambiadoras de iones ácidas, las zeolitas, los aluminosilicatos, el dióxido de silicio, el óxido de aluminio, el dióxido de titanio y el dióxido de circonio. Los catalizadores de tipo óxido pueden estar dopados con grupos sulfato o con grupos fosfato con objeto de aumentar su fuerza de ácido, en general en cantidades comprendidas entre un  $0,05$  y un  $10\%$  en peso. La reacción puede ser llevada a cabo en un reactor de cuba con agitador (CSTR) o en un reactor tubular. Cuando sea utilizado un catalizador heterogéneo, será preferente un reactor de lecho fijo. Cuando se utilice un lecho fijo de catalizador, podrá ponerse en contacto la mezcla del producto a continuación con una resina intercambiadora de aniones con objeto de obtener una mezcla de producto esencialmente exenta de ácido.

La cantidad de agua incorporada por medio del dialquiléter y del trioxano así como por medio del catalizador, toma en conjunto un valor  $< 1\%$  en peso, de manera preferente  $< 0,5\%$  en peso, de manera especialmente preferente  $< 0,2\%$  en peso y, de manera especial,  $< 0,1\%$  en peso, referido a la mezcla de la reacción constituida por el dialquiléter, el trioxano y por el catalizador. Con esta finalidad son empleados prácticamente en estado anhidro el trioxano y los dialquiléteres y se limita la cantidad de agua incorporada, en caso dado, por medio del catalizador. Los semiacetales (monoéter) formados por hidrólisis en presencia de agua a partir de los polioximetilendialquiléteres ya formados, o bien los polioximetilenglicoles, presentan un punto de ebullición comparable al de los polioximetilendialquiléteres, con lo cual se dificulta una separación entre los polioximetilendialquiléteres y estos productos secundarios.

Con objeto de obtener polioximetilendialquiléteres específicos con  $n = 3$  y  $n = 4$  (trímero, tetramero), se separa una fracción que contiene al trímero y al tetramero a partir de la mezcla del producto de la reacción de los dialquiléteres con el trioxano y son reciclados los dialquiléteres no convertidos, el trioxano y el polioximetilendialquiléter con  $n < 3$  hasta la reacción catalizada con ácido. En otra forma de realización del procedimiento de conformidad con la invención son reciclados hasta la reacción adicionalmente también los polioximetilendialquiléteres con  $n > 4$ . Por medio del reciclo se obtiene una cantidad de trímera especialmente elevada.

En una forma especialmente preferente de realización se obtiene, a partir de la mezcla del producto de la reacción catalizada con ácido de los dialquiléteres, preferentemente el DME, con el trioxano, una primera fracción, que contiene los dialquiléteres, preferentemente el DME, una segunda fracción, que contiene el dímero ( $n = 2$ ) y trioxano, una tercera fracción, que contiene el trímero y el tetramero ( $n = 3, 4$ ) y una cuarta fracción, que contiene el pentámero y los homólogos superiores ( $n > 4$ ). En este caso, es especialmente preferente llevar a cabo la separación de la mezcla del producto de la reacción, catalizada con ácido, de los dialquiléteres con el trioxano, en tres columnas de destilación conectadas en serie, llevándose a cabo la separación de la primera fracción en una columna de destilación o en un evaporador a partir de la mezcla del producto de la reacción, a partir de la mezcla remanente se lleva a cabo en una segunda columna de destilación la separación de la segunda fracción y la mezcla remanente se separa en una tercera columna de destilación en la tercera fracción y en la cuarta fracción. En este caso, puede hacerse trabajar a la primera columna de destilación o bien al evaporador, por ejemplo, a una presión comprendida entre 0,1 y 100 bares, a la segunda columna de destilación por ejemplo a una presión comprendida entre 0,05 y 1 bar y a la tercera columna de destilación por ejemplo a una presión comprendida entre 0,001 y 0,5 bares. De manera preferente, la primera fracción y la segunda fracción son recicladas hasta la reacción, de manera especialmente preferente además también la cuarta fracción.

Cuando sea utilizado un catalizador homogéneo, por ejemplo un ácido mineral o un ácido sulfónico, éste permanecerá en la cuarta fracción y será reciclado con la misma hasta la reacción catalizada con ácido.

La invención se explica a continuación con mayor detalle con referencia al dibujo.

La figura 1 reproduce un esquema de flujos del procedimiento de acuerdo con una forma de realización del procedimiento de conformidad con la invención.

Una corriente de partida (1), constituida por los dialquiléteres, y una corriente de partida (2), constituida por el trioxano, son alimentadas conjuntamente con las corrientes de reflujo (8), (11) y (15) en el reactor (3) y en el mismo son convertidas en la mezcla de producto (4) en presencia de un catalizador ácido heterogéneo, cuya mezcla de producto contiene dialquiléteres, trioxano y polioximetilendialquiléteres con  $n = 2$ . La corriente de producto (4) se conduce a través de un lecho (5) constituido por resina intercambiadora de aniones, obteniéndose una mezcla de producto (6) esencialmente exenta de ácido. Esta mezcla se alimenta a una primera columna de destilación (7), en la que se separan los dialquiléteres en forma de corriente de reciclo (8) a través de la cabeza. La descarga de cola (9) de la primera columna (7) se alimenta en una segunda columna de destilación (10), en la que se separa el dímero ( $n = 2$ ) y el trioxano a través de la cabeza como corriente de reciclo (11). La corriente de descarga de cola (12) de la segunda columna de destilación (10) se envía a una tercera columna (13), en la que se separa, a través de la cabeza, una mezcla constituida por el polioximetilendialquiléter trímero y tetramero ( $n = 3, 4$ ). En la cola de la columna se obtiene una corriente de reciclo (15) que está constituida por polioximetilendialquiléter pentámero y por polioximetilendialquiléteres superiores ( $n > 4$ ).

La figura 2 reproduce el esquema de flujos del procedimiento de acuerdo con otra forma de realización del procedimiento de conformidad con la invención. A diferencia de lo que ocurre en el caso del procedimiento representado en la figura 1, en este caso están reunidas la primera y la segunda columnas de destilación en una sola columna de destilación (7). Esta columna puede ser también una columna dividida, tal como se ha descrito por ejemplo en la publicación US 2,471,134. Por lo tanto se obtiene una corriente de reflujo (8) constituida por dialquiléteres, dímero ( $n = 2$ ) y trioxano y una corriente de reciclo (12) constituida por polioximetilendialquiléter pentámero y por los polioximetilendialquiléteres superiores ( $n > 4$ ). La corriente de descarga de cola (9) de la columna de destilación (7) es enviada a una segunda columna (10), en la que se separa, a través de la cabeza, la mezcla constituida por el polioximetilendialquiléter trímero y tetramero ( $n = 3, 4$ ).

La figura 3 reproduce el esquema de flujos del procedimiento de acuerdo con otra forma de realización del procedimiento de conformidad con la invención. A diferencia de lo que ocurre en el caso del procedimiento de conformidad con la figura 1, se emplea un catalizador homogéneo, que es alimentado en el reactor (3) a modo de otra corriente de alimentación (16). De la misma manera, puede renunciarse a un lecho constituido por resina intercambiadora de iones aniónica, conectado aguas abajo del reactor (3) y la corriente de producto (4) de la reacción puede alimentarse directamente a la primera columna de destilación (7). La descarga de cola (15) de la tercera columna de destilación contiene, además, el catalizador homogéneo. Una pequeña corriente parcial (17) puede ser separada de la corriente de reciclo (15) y puede ser excluida del procedimiento, compensándose la pérdida del catalizador por medio de la corriente de partida (16).

## Ejemplos

### Ejemplo 1

5 Se calentaron 30 g de trioxano y 63 g de dimetiléter con 0,2 g de ácido sulfúrico durante 16 horas a 100°C. Al  
cabo de 1, de 2, de 3, de 4, de 5, de 6, de 7, de 8 y de 16 horas se toma respectivamente una muestra y se analiza por  
medio de cromatografía gaseosa. Al cabo de 8 horas se alcanzó la composición del equilibrio. El DME escapa por  
descompresión. La composición se caracterizó de la manera siguiente: 18% de  $n = 2$ , 58% de  $n = 3$ , 16% de  $n = 4$ ,  
resto  $n > 4$  y toma de muestras/error de análisis.

10

### Ejemplo 2

15 Se calientan 17 g de trioxano, 20 g de DME y 15 g de la resina intercambiadora de iones Amberlite® IR 120  
durante 24 horas a 100°C. Al cabo de 24 horas se toma una muestra y se analiza por cromatografía gaseosa. La mezcla  
contiene polioximetilendimetiléteres en la siguiente distribución (en % en peso): 19% de  $n = 2$ , 64% de  $n = 3$ , 1% de  
 $n = 4$ , resto  $n > 4$ .

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de polioximetilendialquiléteres de la fórmula



con  $n = 2-10$ ,

$m$ , iguales o diferentes,  $= 1$  o  $2$ ,

según el cual se alimentan a un reactor un dialquiléter, elegido entre el dimetiléter, el metiléter y el dietiléter, y trioxano y se hacen reaccionar en presencia de un catalizador ácido, tomando la cantidad de agua, que es introducida en la mezcla de la reacción por medio del dialquiléter, del trioxano y/o del catalizador, un valor  $< 1\%$  en peso, referido a la mezcla de la reacción.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se obtiene por destilación a partir de la mezcla de la reacción una fracción que contiene polioximetilendialquiléteres con  $n = 3$  y  $4$  y se reciclan hasta la reacción los dialquiléteres, el trioxano y los polioximetilendialquiléteres con  $n < 3$  y, de manera opcional,  $n > 4$ .

3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se obtienen a partir de la mezcla de la reacción una primera fracción que contiene dialquiléteres, una segunda fracción que contiene polioximetilendialquiléteres con  $n = 2$  y trioxano, una tercera fracción que contiene polioximetilendialquiléteres con  $n = 3$  y  $4$  y una cuarta fracción que contiene polioximetilendialquiléteres con  $n > 4$ .

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la primera fracción se separa en una primera columna de destilación de la mezcla de la reacción, a partir de la mezcla remanente se separa la segunda fracción en una segunda columna de destilación y la mezcla remanente se separa en una tercera columna de destilación en la tercera fracción y en la cuarta fracción.

5. Procedimiento según la reivindicación 3 o 4, **caracterizado** porque la primera y la segunda fracción son recicladas hasta la reacción.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la cuarta fracción es reciclada hasta la reacción.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la primera columna de destilación se hace trabajar a una presión comprendida entre  $0,1$  y  $100$  bares, la segunda columna de destilación se hace trabajar a una presión comprendida entre  $0,05$  y  $1$  bar y la tercera columna de destilación se hace trabajar a una presión comprendida entre  $0,001$  y  $0,5$  bares.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la cantidad de agua, incorporada en la mezcla de la reacción, toma un valor  $< 0,2\%$  en peso.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el catalizador ácido es un catalizador homogéneo o heterogéneo, elegido entre los ácidos minerales, los ácidos sulfónicos, los heteropolíácidos, las resinas intercambiadoras de iones ácidas, las zeolitas, los aluminosilicatos, el dióxido de silicio, el óxido de aluminio, el dióxido de titanio y el dióxido de circonio.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo a una presión comprendida entre  $1$  y  $200$  bares y a una temperatura comprendida entre  $-20$  y  $+200^\circ\text{C}$ .

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque se utiliza el dimetiléter a título de dialquiléter.

FIG.1

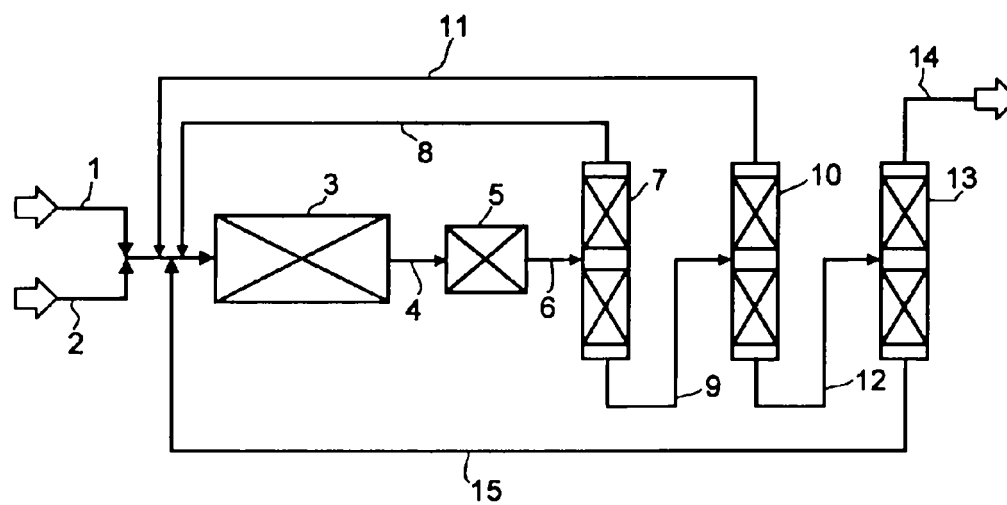


FIG.2

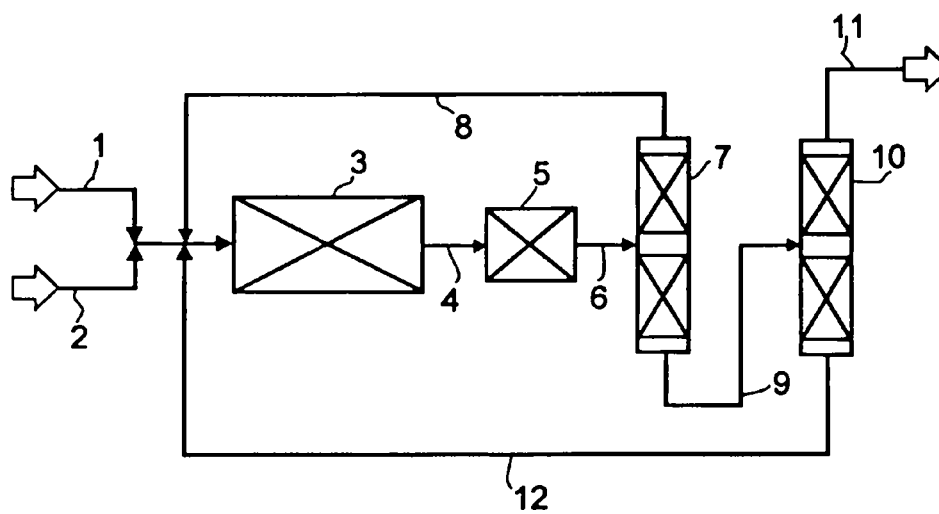


FIG.3

