



4

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de la Sociedad DEUTSCHE GOLD - UND SILBER -  
SCHEIDANSTALT VORMALS ROESSLER. entidad de nacionali-  
dad Alemana, establecida en Frankfurt a. Main, Alema-  
nia, por :

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN  
DE ESTERES ORGÁNICOS VOLÁTILES"

=====

El presente invento se refiere a la producción  
de ésteres orgánicos volátiles. Una característica del  
presente invento se halla en la preparación de ésteres  
de modo más sencillo y eficaz, y otra característica en



5

proporcionar ésteres elevados con buenos rendimientos y un mínimum de gastos. Otras características se deducirán de la siguiente descripción:

10

El presente invento se refiere a la producción de ésteres de la serie del alcohol metílico, del alcohol etílico, de los dos alcoholes propílicos, de los diferentes alcoholes butílicos, de los alcoholes amílicos y de sus homólogos, en combinación con ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, diferentes ácidos butílicos, ácido valeriánico y sus homólogos.

15

En lugar de los alcoholes antes citados, pueden emplearse también alcoholes polihídricos, sus derivados o mezclas. En lugar de los citados ácidos grasos, pueden emplearse sus hidroxí derivados, por ejemplo ácido láctico, u otros derivados y mezclas de los mismos.

20

Es sabido que se producen ésteres calentando alcohol junto con ácidos orgánicos, en presencia de ácido sulfúrico o catalizadores análogos. Sin embargo, los ésteres así obtenidos contienen alcohol libre, formando las llamadas mezclas aceotrópicas. El separar de estas mezclas el alcohol no transformado resulta bastante difícil y exige gastos inconvenientes.

25

30

Por esto, se ha indicado ya el hacer reaccionar los alcoholes en presencia de un gran exceso del ácido que se ha de esterificar, con objeto de elevar la velocidad de esterificación. A pesar del hecho de que de este modo pueden obtenerse ésteres exentos de alcohol, este método, sin embargo, resulta discutible ya que requiere enormes depósitos de esterificación, por efecto de que el paso o salida se hace descender por el peque-



35

ño porcentaje de alcohol.

40

El presente invento suprime todas estas dificultades; según el presente procedimiento, una mezcla de esterificación, constituida, por ejemplo, por iguales moléculas de ácido y de alcohol, se calienta en un depósito de reacción. Los vapores desarrollados así, que consisten, generalmente, en una mezcla ternaria aceotrópica, se hacen pasar por dentro de una columna lavadora.

45

En esta columna lavadora, el ácido orgánico, que se ha de esterificar, se introduce en estado líquido. Cuando dicho ácido líquido desciende por la columna, extrae fácilmente, todo alcohol no transformado. De este modo se forma una disolución de alcohol libre en el ácido orgánico líquido, la cual se hace pasar, luego, al depósito de esterificación. Las ulteriores cantidades de alcohol, necesarias para la esterificación, pueden introducirse en el depósito esterificador.

50

55

Los vapores que llegan a la parte superior de la columna lavadora se encuentran esencialmente exentos de alcohol no transformado. Con objeto de impedir que destile ácido libre juntamente con el éster, se prefiere hacer pasar los vapores a través de una columna suplementaria.

60

Los vapores así obtenidos se componen de ésteres puros, juntamente con algo de agua. La eliminación de este agua puede realizarse fácilmente de modo conocido.

Con este fin, el agua que contiene éster puede tratarse con cloruro cálcico anhidrido, sulfato de sodio o sus disoluciones acuosas concentradas, lo mismo que con alúmina, gel de sílice y similares. Por otro lado, la



65

eliminación del agua puede realizarse por destilación aceotrópica. De esta manera el agua que contiene éster se introduce en una columna y se destila. El destilado así obtenido, contiene la mayor parte del agua, y, generalmente, se separa en dos capas. La capa superior rica en éster, se vuelve a la columna, mientras que la capa rica en agua se calienta primeramente, para recuperar el éster, y finalmente se descarga. El residuo de destilación del alambique de columna se extrae y está constituido por éster de alto grado.

70

75

La mezcla de esterificación puede calentarse en presencia de catalizadores tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, cloruro de cinc, ácido fosfórico, ácido bencenosulfónico y similares. También la esterificación puede realizarse trabajando a presión superior a la atmosférica, por ejemplo de 2 a 10 atmósferas.

80

El hecho de que el aumento de presión produzca generalmente mezclas aceotrópicas con aumentos de la cantidad de agua, proporciona un método eficaz de aumentar el efecto productor de agua con sólo trabajar a presión más elevada.

85

Al llevar a la práctica el invento, se prefiere emplear una caldera o depósito y acoplar con él una columna lavadora. La columna lavadora lleva preferentemente anillos Raschig o similares. También pueden emplearse alambiques de columna provistos de placas y cápsulas o tamices.

90

Los componentes de la esterificación, a saber: el ácido orgánico y el alcohol, se introducen en la caldera. Pueden agregarse pequeñas cantidades de ácido sul-



95

fúrico. El contenido de la caldera se calienta a ebullición y los vapores escapados se hacen pasar a la columna lavadora aneja. El procedimiento se continúa, luego, introduciendo el correspondiente alcohol en la caldera. Esta alimentación puede hacerse periódicamente o, con preferencia, continuamente. Al mismo tiempo, el ácido orgánico, que se ha de esterificar, se introduce en estado líquido en la columna lavadora y desciende por la misma extrayendo todo el alcohol libre de la mezcla vaporosa ascendente. El ácido líquido descendente, que contiene alcohol libre de disolución, se hace pasar, luego, a la caldera de esterificación. La introducción del ácido líquido se efectúa preferentemente de modo continuo.

100

105

110

La composición del alcohol y del ácido orgánico, reaccionantes en la caldera, se mantiene preferentemente en correspondencia con los valores de ácido y alcohol contenidos en la mezcla vaporosa desarrollada. Sin embargo, la composición arriba indicada puede diferir en algún grado de la proporción dicha. Especialmente cuando se trabaja continuamente, se prefiere introducir alcohol y ácido en cantidades equimoleculares.

115

120

Los vapores ascendentes en la columna lavadora que están exentos de alcohol sin reaccionar, pueden contener algún ácido vaporoso; con objeto de impedir que este ácido destile junto con el éster vaporoso, la mezcla de vapores se hace pasar a través de una columna suplementaria. Condensando este vapor, se obtiene un líquido que contiene éster puro junto con alguna agua. Esta última puede eliminarse fácilmente por los métodos arriba descritos.



125

Caso de que la cantidad de ácido orgánico no sea suficiente para extraer todo el alcohol libre de la mezcla vaporosa, pueden incorporarse al ácido orgánico disolventes de alto punto de ebullición. Líquidos de alto punto de ebullición que no se afectan en las condiciones de la esterificación son adecuadas para este fin, por ejemplo, alcoholes de alto punto de ebullición, ésteres, hidrocarburos, haluros, etcétera.

130

135

Cuando se prepara especialmente acetato de metilo o acetato de etilo, hablando generalmente, ésteres que contienen en total no más de 6 átomos de carbono en la molécula, se recogen en la caldera de esterificación abundantes cantidades de agua. Los ésteres inferiores son incapaces de arrastrar toda el agua que se produce por el proceso de esterificación, aún cuando se suministre material de partida anhidro. Para este objeto se prefiere expulsar, periódica o continuamente, parte de la mezcla líquida de esterificación; especialmente cuando se trabaja con cantidades excesivas de alcohol, es preferible hacer pasar continuamente parte de la mezcla líquida, que contiene un exceso de alcohol, a través de una columna dialcolizadora. De esta forma, se recupera el alcohol y se retorna a la caldera, mientras que el residuo exhausto se descarga.

140

145

150

La anterior descripción no se presenta como limitativa del invento sino sólo con objeto de ilustrarlo.

#### Ejemplo 1.

Describiremos la producción de acetato de etilo por vía de ejemplo con referencia a la figura 1. En este dibujose indica por 3 la caldera de esterificación. Al co-



155

mienzo del proceso, se introduce en esta caldera una mezcla de ácido acético, 1-2% de ácido sulfúrico y un exceso de alcohol etílico. Las ulteriores cantidades de alcohol atílico se introducen continuamente en la caldera 3 desde el depósito de almacenaje 2. La entrada de alcohol

160

se regula mediante una válvula o dispositivos reguladores. La caldera 3 está provista de un dispositivo calentador. La mezcla de vapores formada en 3 pasa a una columna lavadora 4 y, luego a la columna suplementaria

165

5. En la sección superior de la columna 4 se hace pasar continuamente ácido acético concentrado procedente del depósito 1. La cantidad de ácido acético se suministra en cantidades equivalentes al alcohol atílico suministrado. El ácido acético encuentra a los vapores ascendentes, y, de esta forma, extrae a la mezcla vaporosa

170

el alcohol atílico no transformado. La disolución de alcohol etílico en ácido acético pasa, de nuevo, a la caldera 3. Los vapores procedentes de la parte superior y que van al deflegmador 6 se condensa, después, en el refrigerante 7. La condensación líquida se introduce en el

175

decantador 8 y forme en él dos capas. La capa superior constituida de acetato de etilo y 3 a 4% de agua se expulsa por el tubo 10, y, finalmente, se priva de agua por destilación aceotrópica. De esta forma, puede obtenerse acetato de etilo aproximadamente en 100%. La capa inferior

180

está constituida de agua diluida en éster. Este líquido se expulsa por el tubo 9 y se destila para recuperar el resto de acetato de etilo.

En el decurso de la esterificación, se acumula la agua en el depósito 3; cuando se trabaja continuamente



185

te se prefiere, por lo mismo, expulsar continuamente del depósito 3 una parte de la mezcla de esterificación. Este líquido contiene alcohol etílico, y se lleva, por un tubo desnudo, a la columna desalcoholizadora 11. Esta columna 1, está provista de un deflegmador 12 y de tubos para volver el alcohol recuperado. El agua saliente contiene un poco de ácido sulfúrico y se expulsa por 13. El ácido sulfúrico puede recuperarse. Se prefiere, sin embargo, descarga el residuo de 13.

190

195

Con objeto de mantener la concentración en ácido sulfúrico del depósito 3, pueden incorporarse pequeñas cantidades de ácido sulfúrico de refresco a dicha caldera 3, junto con el alcohol procedente de 2.

En forma análoga puede obtenerse propionato de etilo.

200

#### Ejemplo 2.

205

La figura 2 presenta un aparato que puede emplearse para producir acetato de metilo. En la caldera 16, se calienta una mezcla de esterificación de ácido acético y un exceso de alcohol metílico junto con, próximamente, 1% de ácido clorhídrico. Las ulteriores cantidades de alcohol metílico, (que puede contener algo de ácido clorhídrico), se suministran continuamente a 16 desde el depósito 15. La mezcla de vapor, que escapa de 16 y que está constituida principalmente de acetato de metilo y alcohol metílico, entra en la columna lavadora 17 provista de otra columna suplementaria 18. En proporciones equivalentes al alcohol metílico suministrado, se hace pasar ácido acético desde el depósito 14 a la parte superior de la columna 17. El líquido ascendente, constituido

210



215

por ácido acético y alcohol metílico corre, de nuevo, a la caldera 16. Los vapores, que llegan a la parte superior de la columna 18, atraviesan por un deflegmador 19, se condensan en el refrigerante 20 y se expulsan por 21. El acetato de metilo, así obtenido, contiene un poco de agua y puede desecarse por medio de cloruro de calcio. El producto final es un acetato de metilo de elevado tanto por ciento, exento de alcohol metílico y de agua.

220

Parte del líquido contenido en 16 se expulsa por un tubo cubierto y se introduce en la columna desalcoholizadora 22. De esta manera se recupera alcohol metílico y se vuelve al depósito de esterificación 16 por el deflegmador 23. El residuo exhausto, constituido por agua junto con un poco de ácido clorhídrico, se expulsa por 24 y puede descargarse.

225

230

De forma análoga puede producirse formiato de metilo o formiato de etilo. En lugar de emplear ácido acético puro, puede emplearse cualquier material bruto que contenga ácido acético y que proceda de la carbonización de madera o de procesos de fermentación o desperdicios de ácido acético de las instalaciones de celulosa de acetato.

235

### Ejemplo 3.

240

La figura 3 presenta, a título de ilustración un aparato adaptado para producir acetato de butilo. En la caldera de esterificación 27 se calienta unamezcla de acetato de butilo y de ácido acético cristalizante, en presencia de un poco de ácido sulfúrico. La proporción de alcohol butílico y ácido acético se mantiene en con-



145744

245

formidad con las proporciones de alcohol butílico y ácido acético contenidas en la mezcla, circulante, de alcohol butílico, acetato de butilo y agua. De forma continua y de un modo regulado se hacen pasar nuevas cantidades de alcohol butílico desde el depósito 26 a la caldera 27. La mezcla vaporosa, que entra en la columna lavadora 28, se extrae con ácido acético suministrado desde el depósito 25 a la parte superior de la columna 28.

250

Los vapores pasan, luego, a la columna supletoria 29, con objeto de retener los posibles vapores de ácido acético. Los vapores en la parte superior de la columna 29 se hacen pasar por un deflegmador 30 a través de un refrigerante acoplado 31, y, luego, a un decantador 32, formando, allí, un líquido constituido por dos capas. La capa superior constituida por acetato de butilo puro se

255

expulsa por el conducto 34, mientras que la capa inferior rica en agua, se vuelve a un punto próximo al extremo superior de la columna 29.

260

Otros ésteres análogos al acetato de metilo, como formiato de hexilo, butilato de etilo o valerianato de propilo, pueden producirse en forma análoga.

265

=====  
===== N O T A =====  
=====

270

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

- 1º) - Un procedimiento para la producción de ésteres orgánicos volátiles, caracterizado por calentar un alcohol junto con un ácido orgánico y tratar la



275

mezcla vaporosa, así obtenida, con dicho ácido orgánico en estado líquido, para retener todo el alcohol no transformado.

280

29) - Un procedimiento para la producción de ésteres orgánicos volátiles, caracterizado por calentar un alcohol junto con un ácido orgánico, a presión superior a la atmosférica, y por tratar la mezcla vaporosa así obtenida en dicho ácido orgánico en estado líquido, para retener todo alcohol no transformado.

285

30) - Un procedimiento para la producción de ésteres orgánicos volátiles, caracterizado por calentar un alcohol junto con un ácido orgánico en presencia de un catalizador esterificador, y por tratar la mezcla vaporosa, así obtenida, con dicho ácido orgánico en estado líquido para retener todo alcohol no transformado.

290

40) - Un procedimiento para la producción de ésteres orgánicos volátiles, caracterizado por calentar un alcohol junto con un ácido orgánico en un depósito o caldera, y por tratar la mezcla vaporosa, desarrollada en ella, en una columna lavadora, por medio del ácido que se ha de esterificar.

295

50) - Un procedimiento para la producción de ésteres orgánicos volátiles, caracterizado por calentar la mezcla de un alcohol y de un ácido orgánico en la proporción correspondiente a las cantidades de alcohol y ácido contenidas en la mezcla vaporosa desarrollada por la esterificación, y por tratar la mezcla vaporosa, así obtenida, con dicho ácido orgánico en estado líquido para retener todo alcohol no transformado.

300

60) - Un procedimiento para la producción de



305

ésteres orgánicos volátiles, caracterizado por calentar la mezcla de un alcohol y un ácido orgánico en una proporción moderadamente diferente de la composición de la mezcla vaporosa desarrollada con la esterificación, y por tratar la mezcla vaporosa, así obtenida, con dicho ácido en estado líquido, para retener todo alcohol no transformado.

310

72) - Un procedimiento para la producción de ésteres orgánicos volátiles, caracterizado por calentar en una caldera, un alcohol junto con un ácido orgánico, por suministrarle continuamente ulteriores cantidades de dicho ácido de un modo regulado; por hacer pasar así los vapores obtenidos, a una columna lavadora y suministrar continuamente, de modo regulado, ácido orgánico líquido en cantidades equivalentes al alcohol dentro de la columna lavadora, por hacer pasar el ácido, hacia abajo, por la columna, en contra corriente a los vapores ascendentes, por hacer pasar dicho ácido, junto con el alcohol no transformado, nuevamente a la caldera esterificadora, y por condensar los vapores ascendentes en la columna lavadora.

315

320

325

82) - Un procedimiento para la producción de ésteres que en total no contienen más de 6 átomos de carbono, caracterizado por calentar un exceso de un alcohol junto con un ácido orgánico en un depósito, por introducir dentro de éste continuamente ulteriores cantidades de alcohol, por hacer salir los vapores desarrollados a una columna lavadora, por hacer pasar por la columna, continuamente y en contracorriente a los indicados vapores, ácido líquido en una proporción equivalente el

330



335

alcohol suministrado, por condensar los vapores, así privados de alcohol libre, por hacer pasar continuamente, del depósito, parte de la mezcla líquida que contiene agua y un exceso de alcohol, a través de una columna desalcoholizadora, con objeto de recuperar el alcohol, y por expulsar el residuo acuoso exhausto.

340

9º) - Un procedimiento para la producción de ésteres y en particular de acetato de metilo, caracterizado por calentar un exceso de alcohol metílico junto con ácido acético en un depósito, por introducir, dentro de este depósito, continuamente ulteriores cantidades de alcohol metílico, por expulsar el vapor desarrollado conteniendo acetato de metilo, alcohol metílico y agua, llevándolo a una columna lavadora, por introducir continuamente en la columna, y en contracorriente a los indicados vapores, ácido acético líquido en una proporción equivalente al alcohol metílico suministrado, por

345

350

condensar los vapores conteniendo acetato de metilo exento de alcohol metílico, por hacer pasar continuamente, desde la caldera, parte de la mezcla líquida conteniendo agua y un exceso de alcohol metílico, a través de una columna desalcoholizadora, para recuperar el alcohol metílico, y por expulsar el residuo acuoso exhausto.

355

360

10º) - Un procedimiento para la producción de ésteres y en particular de acetato de etilo, caracterizado por calentar en un depósito un exceso de alcohol etílico junto con ácido acético, por introducir, en dicho depósito, continuamente ulteriores cantidades de alcohol etílico, por expulsar los vapores desarrollados constituidos por acetato de etilo, alcohol etílico y agua, lleván-



365

do los a una columna lavadora; por introducir en dicha columna, continuamente y en contracorriente a los indicados vapores, ácido acético en una proporción equivalente al alcohol etílico suministrado, por hacer pasar continuamente desde el depósito parte de la mezcla líquida conteniendo agua y un exceso de alcohol etílico y por expulsar el residuo acuoso exhausto, por condensar los vapores procedentes de la columna lavadora en un líquido que forma dos capas y por expulsar la capa superior, que contiene acetato de etilo exento de alcohol etílico.

370

375

119) - Un procedimiento para la producción de ésteres conteniendo en total más de 6 átomos de carbono, caracterizado por calentar, en un depósito o caldera un alcohol de un ácido orgánico, en presencia de agua correspondiente a la mezcla vaporosa ternaria éster-alcohol-agua, desarrollada por esterificación, por introducir en dicho depósito, continuamente ulteriores cantidades del indicado alcohol, por expulsar los vapores desarrollados a una columna lavadora, para introducir en esta columna, continuamente y en contracorriente a los vapores indicados, ácido orgánico líquido en proporción equivalente al alcohol suministrado, por hacer volver el ácido líquido junto con alcohol libre en disolución al depósito esterificador, por condensar los vapores, así privados de alcohol libre, obteniendo, de este modo, dos capas; por hacer pasar la capa inferior nuevamente a la columna lavadora, y por expulsar la capa superior que contiene éster pobre.

380

385

390

120) - Un procedimiento para la producción de



395

400

405

410

ésteres, y en particular de acetato de butilo, caracte-  
rizado por calentar, en un depósito, alcohol butílico y  
ácido acético en presencia de agua correspondiendo a la  
mezcla vaporosa ternaria éster-alcohol-agua desarrollada  
por esterificación, por introducir en dicho depósito con-  
tinuamente ulteriores cantidades del indicado alcohol bu-  
tílico, por expulsar los vapores desarrollados a una co-  
lumna lavadora, por introducir en la columna, continua-  
mente y en contracorriente a los indicados vapores, áci-  
do acético líquido en proporción equivalente al alcohol  
butílico suministrado, por volver el ácido acético lí-  
quido, junto con alcohol butílico libre en disolución,  
al depósito de esterificación, por condensar los vapo-  
res, así privados de alcohol butílico libre, obteniendo  
de este modo dos capas, por hacer pasar la capa inferior  
nuevamente a la columna lavadora y por expulsar la capa  
superior constituida por acetato de butilo.

13º) - Un procedimiento para la producción de  
ésteres orgánicos volátiles.

415

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede, ilustrado en los dibujos que se acompañan y con  
los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas por  
una sola cara.

San Sebastián a 11 JUN. 1938

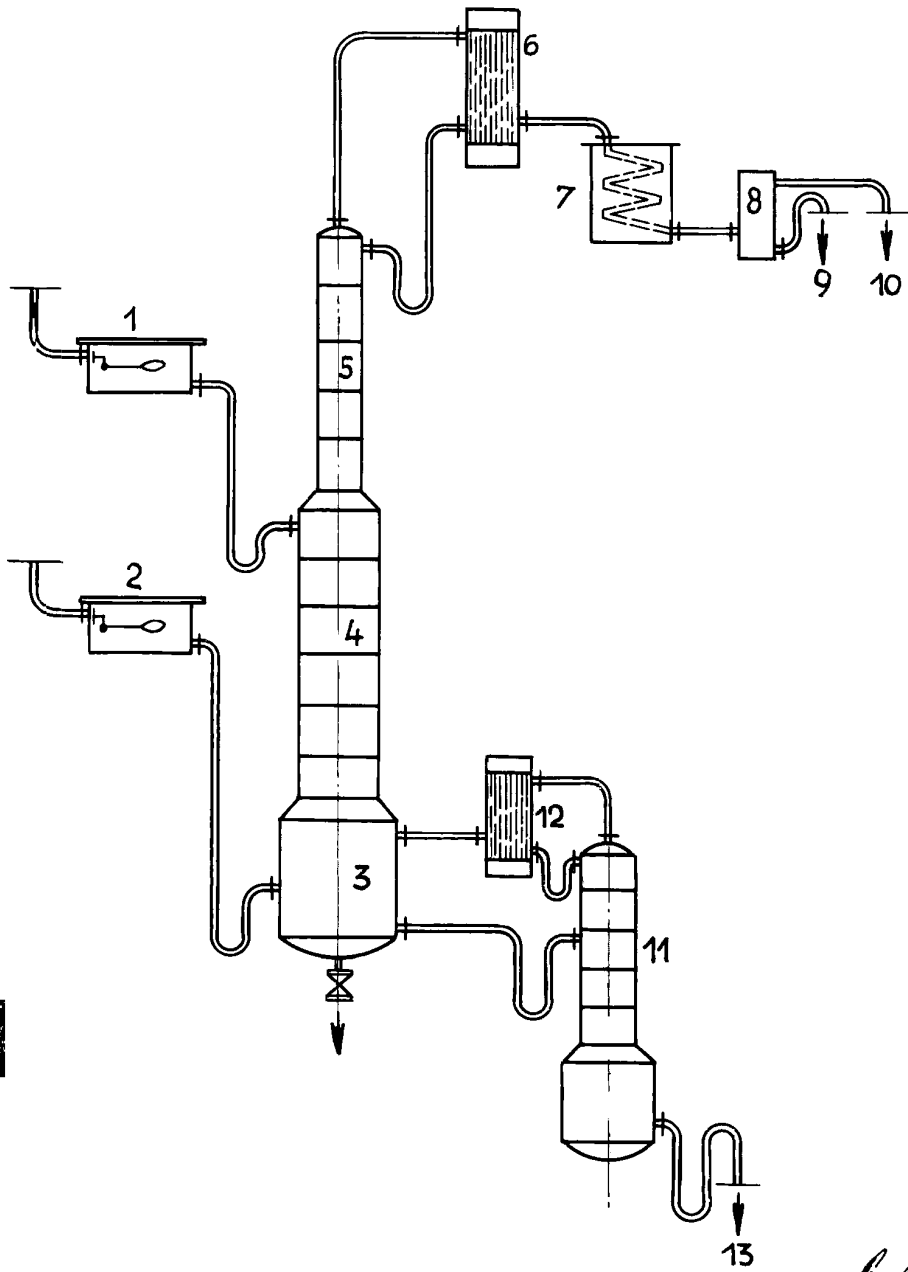
II Año Triunfal

P. A.  
ALBERTO DE ELZABURO  
Agente de la Propiedad Industrial

P. P. *[Firma]*



Fig. 1

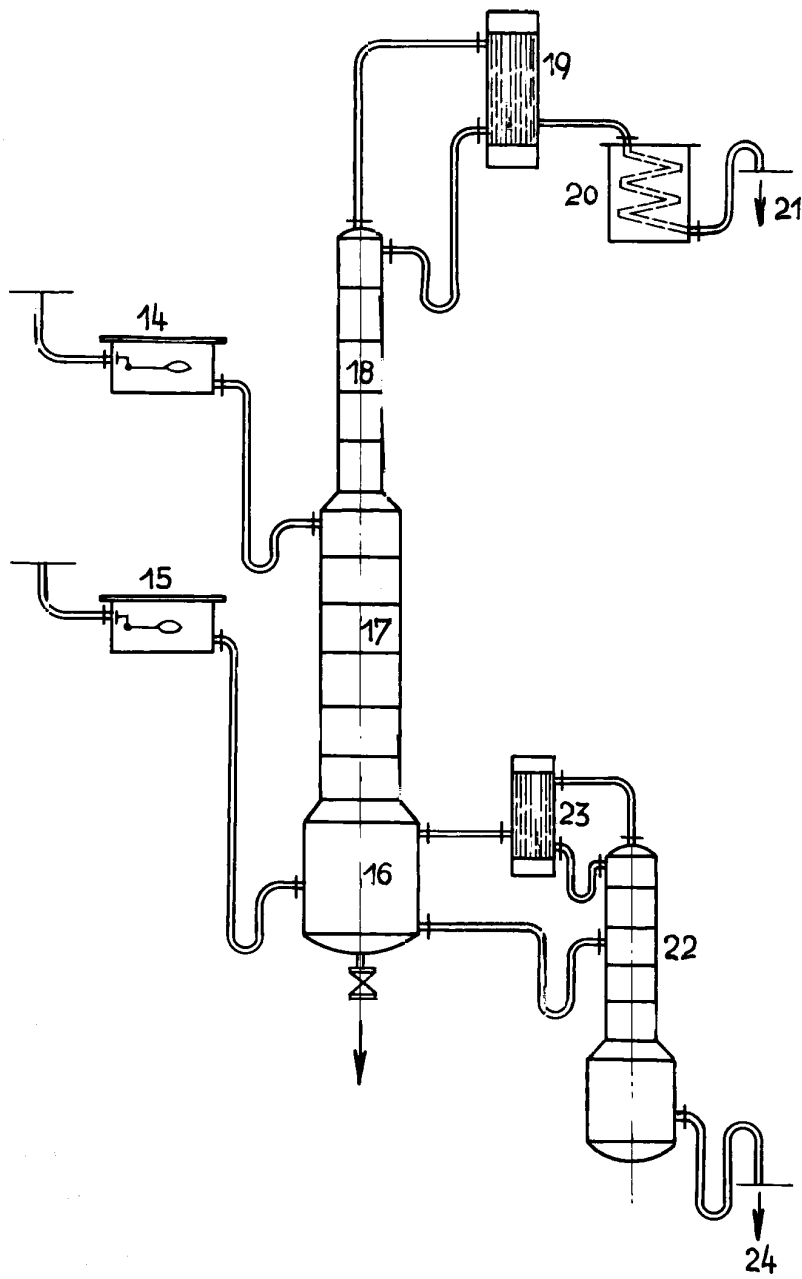


P.A.

*J. P. P. Allen*



Fig. 2

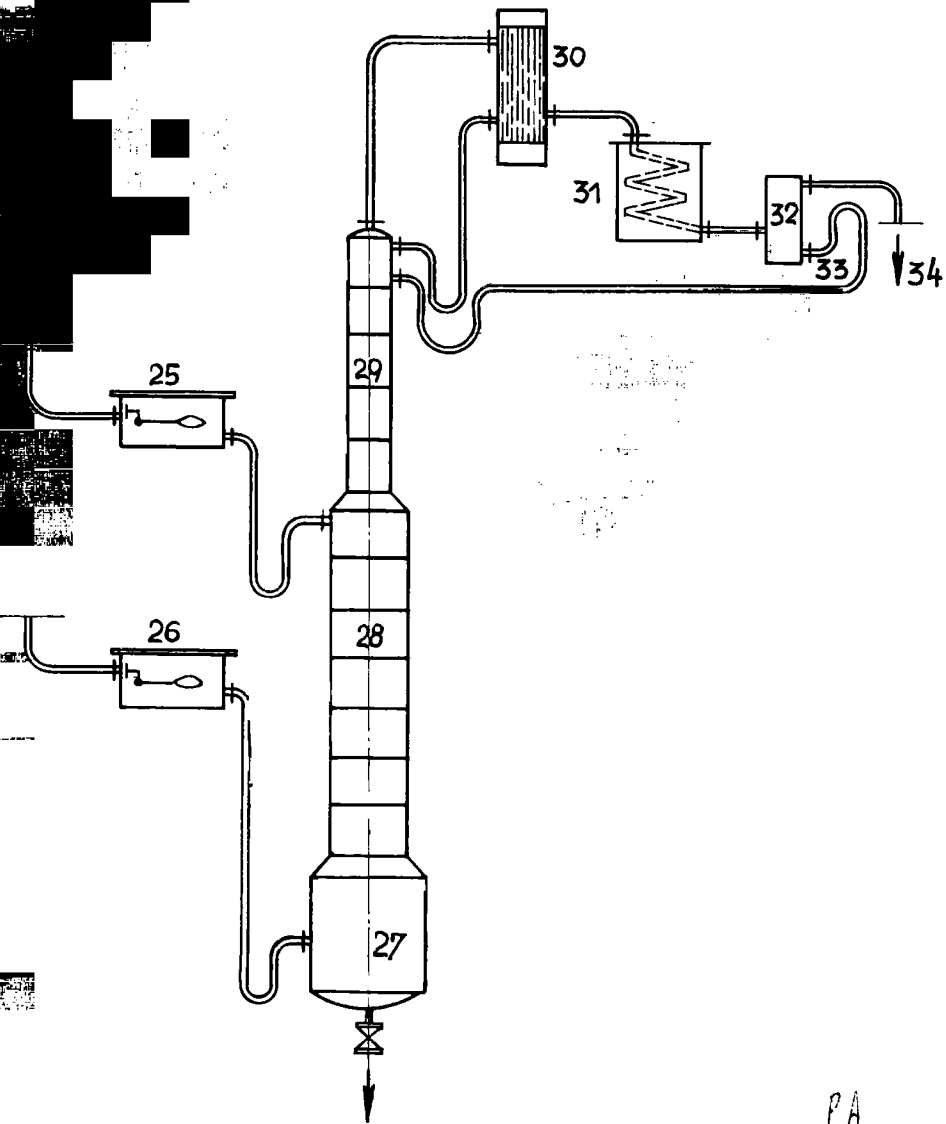


P.A.

*J. B. P. Allen*



Fig. 3



P.A.

*J. Robert Allen*