

PATENTE DE INVENCION

CAS 157.



185791

MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION CONTINUA DE ESTERES ALIFATICOS INFERIORES".

SOLICITANTES: LES USINES DE MELLE, residentes en :  
Saint-Léger-Les Melle, DEUX SEVRES,  
Francia.

- Varios procedimientos de fabricación continua de los ésteres están basados en el principio siguiente: un baño compuesto de ácido, de alcohol, de catalizador (por lo general, ácido sulfúrico) y de los productos de la reacción (éster y agua) se alimenta en continuo por una mezcla equimolecular de ácido y de alcohol y calentada de tal modo que, en un tiempo dado el éster y el agua correspondientes a la alimentación durante este mismo tiempo, se eliminen del baño en forma de vapores.
- 5.
10. Los vapores generados por el baño de esterifica-

185791

- 2 -



ción contienen en todos los casos los cuatro constituyentes volátiles del baño, dependiendo la composición de los vapores de las volatilidades relativas de estos constituyentes y de la composición cuantitativa del baño.

15. En todos los casos también, para mantener constante la composición del baño, lo cual es una condición de la continuidad de la operación, se tratan los vapores generados para separar de ellos los constituyentes; siendo enviados de nuevo al baño el ácido y el alcohol que
20. contienen así como una parte de los productos de la reacción (agua o ester) que se ha comprobado se extrae de los vapores en cantidad superior a la cantidad producida. Por consiguiente, en un tiempo dado, se extrae del conjunto de la instalación un número de moléculas de agua y de ester exactamente igual al de las moléculas de ácido y de alcohol introducidas en el mismo tiempo.

- En el caso especial de los esteres alifáticos inferiores, tales como los formiatos de metilo, de etilo, de propilo, de isopropilo y de alilo, acetatos de metilo, de etilo y de isopropilo y propionato de metilo, la tensión de vapor de los esteres y de los alcoholes es muy superior a la del agua; además, la cantidad de agua producida es relativamente mayor que con los esteres superiores (18 g. por 60 g. cuando se trate del formiato de metilo; 18 g. por 88 g. cuando se trate del acetato de etilo).
- 30.
- 35.

- De ello resulta que con los baños de esterificación que generalmente se emplean y que son ricos en alcohol o en ácido, pero pobres en agua, la relación entre el agua y el ester contenidos en los vapores generados
- 40.



185791

por el baño es muy inferior a la relación en que se forman y se debe, para llegar a extraer en forma de vapor toda el agua formada, destilar un gran volumen de vapores que contienen una cantidad total de ester muy superior a la que corresponde a la alimentación en ácido y en alcohol y con frecuencia una cantidad de alcohol igualmente considerable. Estos productos extraídos inútilmente del baño, vuelven a él, lo cual representa, económicamente hablando, un gasto de calorías inútil.

45. Ahora bien, la Sociedad solicitante ha descubierto, contra todo lo que podía esperarse, que la velocidad de reacción entre el ácido y el alcohol, no disminuía de un modo marcado, en un medio reaccional rico en agua y que la producción horaria de un baño muy acuoso de volumen dado era de la misma proporción que el de los baños más activos, muy pobres en agua, propuestos hasta ahora. Esta comprobación imprevisible facilita, pues, el medio de aproximarse a condiciones idealmente económicas en las que los vapores que escapan del baño estarán compuestos exclusivamente de ester y de agua en las proporciones exactas de su producción.

50. El invento se caracteriza, pues, esencialmente por el hecho de constituir, como medio reaccional que recibe en continuo el ácido y el alcohol a combinar, un baño catalítico acuoso en el que el agua figura en proporción preponderante.

55. En la práctica la proporción del agua en este baño es, de preferencia, superior a 50%.

60. El baño catalítico constituido inicialmente comprende esencialmente agua, ácido y alcohol a combinar

70.

185791<sup>4</sup> -



75. y por último un catalizador de esterificación, por ejemplo, ácido sulfúrico. Es conveniente que haya presente alcohol en una proporción inferior a la del ácido y, desde luego, tan reducida como sea posible sin afectar desfavorablemente la velocidad de reacción entre el ácido y el alcohol. Las concentraciones más convenientes, en la práctica, son de un 5 a 20% de alcohol en el baño, siendo preferibles por lo general las concentraciones inferiores a 10%.

80. Para la ejecución del invento se procede, preferentemente del siguiente modo: se calienta el baño catalítico al mismo tiempo que se alimenta en forma continua de ácido y de alcohol en las proporciones relativas calculadas para la producción del ester deseado, se regula el calentamiento de modo que el ester se vaporice prácticamente en su totalidad a medida que se va formando y  
85. que de este modo su proporción en el baño permanece muy reducida y por último se efectúa de modo continuo una aportación de ácido y de alcohol en el baño para compensar las pérdidas por evaporación y mantener constante o casi constante la proporción de estos constituyentes en el baño y  
90. del volumen de este último. Por regla general se opera de modo que la concentración del ester en el baño no sobrepase sensiblemente el 5%.

95. Para la aportación compensadora de las pérdidas por evaporación, es evidentemente beneficioso recuperar, en los vapores generados, la totalidad o una parte de uno o varios de los constituyentes, otros que no sean el ester y el agua; sin embargo, toda o parte del agua puede ser introducida en el baño como substancia de acompañamiento del alcohol y/o del ácido de alimentación que de este  
100.

185791



2 NO 5

modo se introducen en forma de soluciones acuosas.

Esta recuperación de constituyentes evaporados se puede efectuar en un aparato de cualquier clase o instalación de separación de tipo conocido y, en muchos casos, 105. dicha recuperación puede limitarse al alcohol, en consideración al hecho de que el ácido es, después del agua, el constituyente menos volátil del baño y que, por consiguiente, las pérdidas de ácido por evaporación son poco importantes relativamente.

110. De todos modos, se ha comprobado que la gran producción horaria de éster, unida a la reducción importante en el gasto de calorías y a la disminución de los órganos de tratamiento de vapores -disminución que resulta de la del volumen de vapores que escapan del baño- hacen que el procedimiento objeto de la presente invención 115. sea especialmente económico.

El invento abarca igualmente un procedimiento de esterificación que ofrece además de las características definidas anteriormente, una particularidad con respecto a la recuperación del ácido vaporizado. Según esta 120. particularidad se someten los vapores procedentes del baño, a un lavado por medio de líquido producido por la condensación de vapores precedentes, en una proporción lo suficiente para constituir una obstrucción con relación a 125. los vapores de ácido, pero que no es lo suficientemente grande para permitir la formación de la mezcla azeotrópica agua-éster que sería demasiado rica en éster.

Es pues, fácil efectuar este lavado por barboteo de los vapores en los platos de líquido de una columna, coronados por un condensador de vapor, pero este modo 130. na, coronados por un condensador de vapor, pero este modo

1 85791



de ejecución no es limitativo.

135. A título de variante se puede emplear como líquido de lavado, por ejemplo en una columna de platos, una torre de riego o pulverización, etc., éster puro procedente, por ejemplo, del aparato o instalación de tratamiento de los vapores y hasta el agua misma.

140. En todos los casos es conveniente que no se favorezca la formación de la mezcla binaria éster-agua y no incurrir en los defectos de los procedimientos habituales que por un exceso de refinado dan lugar a gastos de calorías excesivas y a una disminución de rendimiento por unidad de volumen de los baños. Según el invento, la proporción de líquido de lavado está comprendida de preferencia entre 0,2 y 0,5 veces el peso de los vapores que se escapan del baño.

145. Por los ejemplos que siguen se podrá formar una idea numérica de los caudales relativos de todos los fluidos.

150. La descripción que sigue, comparada con el dibujo adjunto dado a título de ejemplo, no limitativo, permitirá comprender con facilidad el modo en que el invento puede ejecutarse, sobreentendiéndose que las particularidades que resulten tanto del dibujo como del texto, forman parte de la expresada invención.

155. La figura única es un esquema de una instalación adecuada para la puesta en práctica del invento.

160. Una caldera de esterificación 1 que lleva un dispositivo de calentamiento 2, tal como un serpentín sumergido y un tubo de partida de vapores 4 que termina en la parte inferior de una columna de platos 3. Del pie o extremo de esta última, parte un tubo de retorno de líqui-

185791

- 7 -

2 NOV



do 5 que termina en la caldera 1. Por encima de la columna 3 va montado un condensador 6 libre de vapores procedentes de la columna 3 por un tubo con válvula de regulación 7' unido al tubo de escape de vapores 7; en 8 va  
165. indicado un tubo de retrogradación de líquido condensado.

Al tubo 7 va también unido un tubo 9 provisto de una válvula y que termina en un aparato de separación 13, de un tipo cualquiera, en el que el alcohol se separa del ester.

170. Un tubo 10 que va del aparato 13 a la caldera 1, permite que vuelva a él el alcohol recuperado. En 11 y 12 van indicados los tubos de entrada de ácido y del alcohol de alimentación.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran el modo de ejecutar la invención:  
175.

EJEMPLO 1 - FABRICACION DEL ACETATO DE METILO.

La caldera 1 de una capacidad de 2.500 litros, está cargada con un pie de cüba que comprende:

180.	Agua	800 kilos o sea	53%
	Acido acético	430 " " "	29%
	Alcohol metílico	255 " " "	17%
	Acido sulfúrico	15 " " "	1%

Por los tubos 11 y 12 se introducen respectivamente 400 kilos de ácido acético glacial y 215 kilos de alcohol metílico puro por hora.  
185.

Se calienta, por medio del serpentín 2, de tal modo que escape del baño un peso total de 965 kilos de vapores por hora; estos vapores contienen 4% de ácido con relación al acetato de metilo. Al condensador 6 se envían  
190. 250 kilos de vapores que se condensan en él y el líquido

185791

- 8 -



correspondiente se vuelve por el tubo 8. De este modo, no queda más en los vapores que escapan por el tubo 9, que 0.2% de ácido con relación al acetato de metilo.

195. Por el tubo 10 vuelven al pie de cuba 100 kilos de alcohol metílico recuperado por hora.

El volumen y la composición del pie de cuba se mantienen perfectamente compensados de un modo indefinido, siendo la producción de ester de 500 kilos por hora.

EJEMPLO 2 - FABRICACION DEL FORMIATO DE ETILO.

200. El baño que se introduce en la caldera es el siguiente:

	Agua	1.050 kilos o sea	70%
	Acido fórmico	330 " " "	22%
	Alcohol etílico	105 " " "	7%
205.	Acido sulfúrico	15 " " "	1%

Se introducen por hora en este baño 470 kilos de ácido fórmico técnico a 80% y 390 kilos de alcohol a 96,5° G.L. o sean 374 kilos de ácido fórmico puro y 374 kilos de alcohol etílico puro.

210. Se destilan 1.310 kilos de vapores por hora y, teniendo aislado el condensador 6 por cierre de la válvula 7' se devuelven 300 kilos por hora de formiato de etilo anhidro a la parte superior de la columna, por ejemplo, por un tubo que va del aparato 13 al tubo 8.

215. En los vapores que escapan por el tubo 9 se obtienen 150 kilos por hora de alcohol que después de separado de los otros elementos que componen estos vapores se devuelven a la caldera por el tubo 10. De este modo, se producen 600 kilos por hora de formiato de etilo puro, 220. permaneciendo constante la composición del baño.



185791

EJEMPLO 3 - FABRICACION DE ACETATO DE ETILO.

Composición del baño:

	Agua	870 kilos o sea	58%
	Acido acético	540 " " "	36%
225.	Alcohol etílico	68 " " "	4,5%
	Acido sulfúrico	22 " " "	1,5%

Alimentación por hora

- Tubo 11 288 kilos de ácido acético a 99%
- Tubo 12 225 " de alcohol etílico a 96,5° G.L.
- 230. Tubo 10 retorno de 146 kilos alcohol etílico a 96,5°G.L.
- Flujo de vapor en la columna 3: 1.300 kilos
- Admisión en el condensador 6: 650 "

La producción del aparato se establece en estas condiciones a 420 kilos por hora de acetato de etilo puro.

235. Se sobreentiende que ni los ejemplos precedentes ni el esquema de instalación que se adjunta, tienen un carácter limitativo. Así, pues, especialmente, la columna 3 y la caldera 1, pueden ir agrupadas una por encima de la otra en un solo aparato.

240. - N O T A -

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza del invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, se hace constar que los procedimientos anteriormente descritos son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento. También se hace constar que dicho invento se refiere a una Patente presentada en Francia, con fecha 5 de Noviembre de 1947 bajo el N° 544.090, acogéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la

245.

250.

185731

- 10 -

2



esencia del mismo y por lo que se solicita Patente de Invención en España por veinte años: "Procedimiento de fabricación continua de ésteres alifáticos inferiores"; caracterizándose por lo siguiente:

255.

1º - Procedimiento de fabricación continua de ésteres alifáticos inferiores, caracterizado por el hecho de que se constituye, como medio reaccional que recibe en continuo el ácido y el alcohol que se han de combinar, un baño catalítico acuoso en el que el agua figura en propor-

260.

ción predominante.

2º - Procedimiento de fabricación continua de ésteres alifáticos inferiores, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la proporción de agua en el baño catalítico es superior al

265. 50%.

3º - Procedimiento de fabricación continua de ésteres alifáticos inferiores, según lo especificado en la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque la proporción de alcohol en el baño catalítico es inferior a la

270.

proporción de ácido.

4º - Procedimiento de fabricación continua de ésteres alifáticos inferiores, según lo especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la proporción de alcohol en el baño catalítico es de un 5 a 20%, de preferencia inferior a 10.

275.

5º - Procedimiento de fabricación continua de ésteres alifáticos inferiores, según lo especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, ca-

280.

racterizado por el hecho de que se calienta el baño cata-

185791

2



lítico al mismo tiempo que se alimenta de modo continuo de ácido y de alcohol en las proporciones relativas calculadas para la producción del éster deseado, se regula el calentamiento de modo que el éster se vaporice prácticamente en su totalidad a medida que se va formando, permaneciendo de este modo muy reducida su proporción en el baño y por último se efectúa de modo continuo una aportación de ácido y de alcohol en el baño para compensar las pérdidas por evaporación y mantener constante o casi constante la proporción de estos constituyentes en el baño y el volumen de este último.

285. 6º - Procedimiento de fabricación continua de ésteres alifáticos inferiores, según lo especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se regula el calentamiento de modo que la proporción de éster en el baño no exceda sensiblemente de 5%.

290. 7º - Procedimiento de fabricación continua de ésteres alifáticos inferiores, según lo especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se separa de los vapores generados por el baño catalítico, todo o parte de uno o de varios de los constituyentes de estos vapores otros que no sean el éster y se les envía del nuevo al baño.

300. 8º - Procedimiento de fabricación continua de ésteres alifáticos inferiores, según lo especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se someten los vapores generados por el baño a un lavado por un líquido para licuar el ácido contenido en estos vapores con exclusión de la mezcla bi-

310.

185791

- 12 -



315. naria éster-agua y se devuelve al baño el producto líquido de este tratamiento, pudiendo ser este líquido de lavado el producto de la condensación de una parte de los vapores precedentes o también del éster puro, estando comprendida, de preferencia, la proporción de líquido de lavado, entre 0,2 y 0,5 veces el peso de los vapores generados por el baño.

320. 9º - Procedimiento de fabricación continua de ésteres alifáticos inferiores, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria y representado en el dibujo que se acompaña.

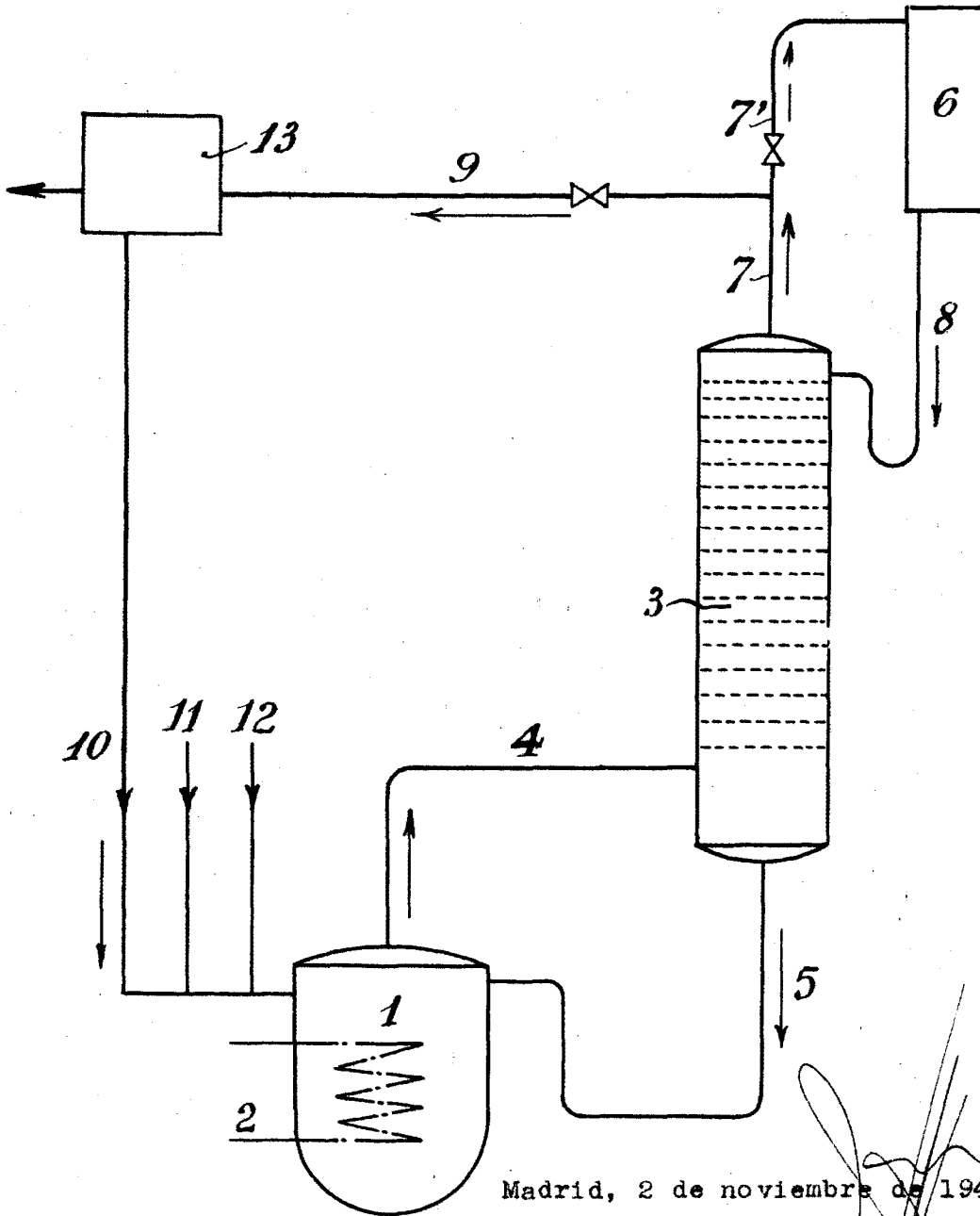
Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por sola una de sus caras.

Madrid, 2 de noviembre de 1948.

LES USINES DE REFIN

Per Poder de J. GOMEZ ACEBO

185791



Madrid, 2 de noviembre de 1948.