

251989

P - 18.708

A-43089 - File 2523

14 OCT. 1959



251989

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E   D E   I N T R O D U C C I O N

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de THE STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Midland Building, Cleveland, Ohio, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ESTERES INSATURADOS"

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de los esteres alquílicos inferiores de ácidos alifáticos insaturados. Más particularmente, la invención se refiere a la preparación de los esteres alquílicos de ácidos carboxílicos  $\alpha$  -  $\beta$  - insaturados, tales como ácido acrílico y ácido metacrílico por una reacción de esterificación en fase vapor utilizando un catalizador de gel de sílice. Los esteres alquílicos de ácidos insaturados se emplean en la preparación de muchas composiciones plásticas, aumentando continuamente la demanda de estos esteres. Algunos esteres insaturados, tales

251989



14 063

como el acrilato de etilo y el metacrilato de metilo, constituyen productos comerciales de gran volumen.

5 Uno de los métodos propuestos hasta ahora para la preparación de esteres se funda en la esterificación en fase vapor de un ácido con el alcohol deseado. Los procedimientos hasta ahora propuestos indican que puede mejorarse el rendimiento de dichas reacciones eliminando el agua producida en la reacción, de acuerdo con las leyes conocidas del equilibrio químico.

10 Hemos descubierto ahora que, contrariamente a las proposiciones que hasta ahora se han hecho, puede mejorarse realmente el rendimiento de ciertas reacciones de esterificación en fase vapor utilizando gel de sílice como catalizador, añadiendo agua a la reacción. La magnitud del mejoramiento es de tal índole que el procedimiento se ha convertido en atractivo desde el punto de vista comercial.

15 De acuerdo con esta invención, se proporciona un procedimiento para la producción de esteres de ácidos carboxílicos  $\alpha$  -  $\beta$  insaturados, que comprende la operación de poner en contacto una mezcla gaseosa que contiene un alcohol alifático, un ácido carboxílico  $\alpha$  -  $\beta$  insaturado y agua adicionada con gel de sílice a una temperatura elevada.

20 Los perfeccionamientos que se consiguen por el método de esta invención son completamente sorprendentes no habiéndose desarrollado ninguna teoría que explique de un modo adecuado los fenómenos que tienen lugar. De todos modos, nuestros datos demuestran claramente que, por el método de esta invención, resulta un mejoramiento en el rendimiento de la reacción y, por consiguiente, la teoría que explique este mejoramiento carece de importancia.

30 Esta invención tiene por objeto principalmente la esterifi-

25 1989



14 005

5 ficación de los ácidos acrílico y metacrílico, pero también pueden emplearse otros ácidos alifáticos  $\alpha$ - $\beta$  insaturados inferiores. Análogamente, pueden emplearse en el proceso de esta invención, cualquiera de los alcoholes alifáticos bajos; por ejemplo, metanol, etanol, butanol-1, 2-etilhexanol y análogos. Con la denominación "bajos" o "inferiores" se alude a un compuesto que no tiene más de 8 átomos de carbono.

10 El proceso se pone en práctica en aparatos corrientes, habiendo muchas clases de equipo disponible para las reacciones de esterificación. Una pieza adecuada particularmente para este equipo está constituida por una vasija vertical que contiene un lecho catalítico fijo. Los productos reaccionantes pueden introducirse en dicha vasija por el fondo, y sacar el producto obtenido por la parte superior, o al revés. Igualmente, puede colocarse la vasija en posición horizontal e introducir los productos reaccionantes por un extremo, sacando los productos obtenidos por el otro.

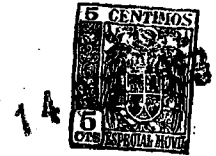
15 Se considera incluido dentro del alcance de esta invención el que los reaccionantes pueden pre-calentarse a la temperatura de reacción antes de su contacto con el catalizador dentro de la vasija de reacción, y también se considera que entra dentro del objeto de esta invención la posibilidad de transferencia térmica a la vasija de reacción (o desde la misma hacia afuera) mientras dura el proceso.

20 Como se ha señalado arriba, el proceso de la presente invención se realiza en presencia de gel de sílice que sirve como catalizador para la reacción. El tamaño de las partículas de gel de sílice en el lecho no es fundamental pudiendo emplearse cualquier tamaño adecuado. Se ha encontrado que da resultados completamente satisfactorios un tamaño de partícula comprendido

25

30

251989



entre los límites de 28 y 200 mallas.

El proceso de esta invención se verifica en fase vapor y a cualquier temperatura por encima del punto de ebullición de los reaccionantes y los productos. Como el agua constituye uno de los productos de esta reacción, esto fija el límite de temperatura inferior por encima de unos 100° C. En general, los límites de temperatura varían preferiblemente entre 175 y 395° C. En el caso del acrilato de etilo, es preferible trabajar entre los límites de 230 y 312,5° C., con un óptimo a 285° C. La única precaución que hay que observar es que la reacción ha de llevarse a cabo por debajo de las temperaturas de descomposición del material. También es preferible operar a la presión atmosférica, puesto que parece que no se consigue ninguna ventaja operando a presión elevada. En realidad, la tendencia de los reaccionantes y de los productos a polimerizarse bajo la influencia de la presión se opone al uso de presión elevada.

En general, la reacción requiere tiempos de contacto relativamente prolongados. El tiempo de contacto se determina dividiendo el volumen aparente de catalizador en el reactor de esterificación por el volumen real de material cargado en la columna por unidad de tiempo, en las condiciones de reacción. En general, puede decirse que son convenientes tiempos de contacto entre los límites de 15 y 120 segundos, y nosotros preferimos emplear un tiempo de contacto de 20 segundos, por lo menos, puesto que la conversión baja rápidamente en cuanto el tiempo de contacto disminuye por debajo de 20 segundos. Los tiempos mayores parece que no aumentan la conversión, pero no son perjudiciales. Cuando el producto que se busca es acrilato de etilo, el tiempo de contacto de aproximadamente 60 a 80 segundos parece dar la conversión óptima, pero el rendimiento es menor

251989

140



para un determinado reactor y los tiempos de contacto de 25 a 35 segundos, se consideran óptimos considerando todos los factores.

5 La relación de alcohol a ácido en la carga introducida en la reacción debe ser en todos los casos la relación estequiométrica, por lo menos, y nosotros preferimos emplear un exceso sustancial de alcohol en la mezcla de reacción. Una relación de 8:1 da una conversión mayor de 1:1, pero en el caso del acrilato de etilo, la relación de alcohol etílico a ácido acrílico es preferiblemente de 2:1, aproximadamente ya que el incremento en la conversión a relaciones mayores se contrarresta por el coste de la recuperación y reciclado del exceso.

15 De acuerdo con el procedimiento de nuestra invención, hay que emplear un exceso sustancial de agua en la mezcla de reacción. Desde el punto de vista práctico, la relación de agua a ácido debe estar comprendida entre los límites de 1:1 y 8:1, y en el caso del acrilato de etilo, nosotros preferimos emplear 4 moles de agua por mol de ácido en la mezcla de reacción.

20 Los productos de la esterificación se recuperan condensando el efluente gaseoso del reactor, y el ester se separa del alcohol y el ácido residuales por los métodos corrientes; por ejemplo, por destilación extractiva y destilación en vacío. El alcohol y el ácido que han quedado sin convertir, una vez recuperados, pueden reciclarse a la vasija de reacción.

25 El ejemplo 1 que se indica a continuación ilustra el aspecto preferido de nuestra invención. Para demostrar los perfeccionamientos conseguidos por nuestra invención, se da también un ejemplo que es ilustrativo de los métodos de esterificación que se venían utilizando hasta la fecha, en el que no se ha añadido agua a la reacción. En todos los ejemplos,

30

251989



los datos de conversión se refieren a la cantidad de ácido transformada en esteres. El rendimiento, en todos los ejemplos, es aproximadamente 100 %, ya que en el proceso no se produce prácticamente ninguna reacción secundaria indeseable, tal como descomposición o polimerización.

En todos los ejemplos que se indican a continuación se ha empleado un reactor de esterificación de un diámetro de 6,35 cm. y 35,56 cm. de altura. El gel de sílice introducido en el reactor pesa 650 gramos y tiene tamaño de partícula comprendido entre 28-200. El lecho catalítico tiene un volumen aparente de 910 ml.

EJEMPLO 1

A. Se carga en el reactor una mezcla que tiene la siguiente composición a una temperatura de 257,4<sup>o</sup> C. y a la presión atmosférica.

<u>Ingrediente</u>	<u>Moles, %</u>
Acido acrílico	14
Agua	57
Etanol	29

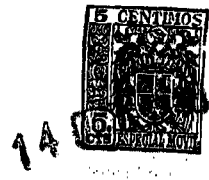
El tiempo de contacto durante la prueba es 25 segundos. Se ha comprobado que el 58 % del ácido acrílico cargado en el reactor se ha convertido en acrilato de etilo.

B. En otra prueba, se introduce en el reactor un material que tiene la composición siguiente, a una temperatura de 257,4<sup>o</sup> C.

<u>Ingrediente</u>	<u>Moles, %</u>
Acido acrílico	33
Etanol	67

El reactor se mantiene a la presión atmosférica durante todo el ensayo y el tiempo de contacto es 24 segundos. Se ha

251989



determinado que la conversión del ácido acrílico cargado en el reactor en acrilato de etilo es solamente de 45 %.

5 Una comparación entre los ejemplos 1A y 1B muestra claramente las ventajas derivadas del proceso de esta invención. En el Ejemplo 1A que se ha realizado de acuerdo con el método de nuestra invención, se transforma en acrilato de etilo el 58 % del ácido acrílico. Esto supone una diferencia neta con el Ejemplo 1B que se ha realizado bajo condiciones casi idénticas, a excepción de que no había agua añadida en la mezcla de reacción. 10 En la última prueba, solamente se ha convertido en acrilato de etilo el 45 % del ácido acrílico. El nivel de transformación ha aumentado aproximadamente 13 % por la adición de agua al reactor, lo cual demuestra claramente el mejoramiento conseguido mediante esta invención.

15

EJEMPLO II

En otra prueba empleando el proceso de esta invención, se carga en el reactor un material que tiene la siguiente composición, a 257,4<sup>o</sup> C.

	<u>Ingrediente</u>	<u>Moles, %</u>
20	Acido metacrílico	14
	Metanol	29
	Agua	57

El reactor se mantiene a la presión atmosférica y el tiempo de contacto es 25 segundos. Se ha comprobado que durante este 25 ensayo se ha transformado en metacrilato de metilo el 79 % del ácido metacrílico. Un ensayo comparable sin añadir agua da un rendimiento mucho menor.

EJEMPLO III

30 Se prepara acrilato de butilo de acuerdo con el procedimiento de esta invención, a base de un material de carga

251989



que tiene la composición siguiente:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Moles, %</u>
	Acido acrílico	14
	Butanol-1	29
5	Agua	57

Esta reacción se realiza a una temperatura de 257,4<sup>o</sup> C. y a presión atmosférica, y el tiempo de contacto es 25 segundos. Se ha comprobado que, en esta prueba, el 39,7 % del ácido acrílico se convierte en acrilato de butilo. Un ensayo comparable en ausencia de agua añadida da un rendimiento notablemente menor.

Aun cuando el ácido empleado en los ejemplos anteriores era bastante puro, esto se ha hecho simplemente con fines experimentales y el procedimiento es aplicable a mezclas de ácido bruto. Por ejemplo, si el ácido acrílico se obtiene por oxidación de acroleína, el ácido introducido en la reacción de esterificación puede contener cantidades variables de acroleína. Casualmente, las cantidades minúsculas de materiales tales como acroleína no influyen desfavorablemente en la reacción.

Como se comprenderá lógicamente por los expertos en esta técnica, pueden hacerse varias modificaciones de esta invención sin apartarse del espíritu o del alcance de la misma. Según esto, esta solicitud de patente se considera que abarca todas aquellas modificaciones que razonablemente estarían comprendidas dentro del alcance de las reivindicaciones que se indican al final.



251989

NOTA

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

1.º - Un procedimiento para la producción de esteres de ácidos carboxílicos  $\alpha$ - $\beta$  insaturado caracterizado por la operación de poner en contacto una mezcla gaseosa que comprende un alcohol alifático, un ácido carboxílico  $\alpha$ - $\beta$  insaturado y agua añadida con gel de sílice a una temperatura elevada.

2.º - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que hay exceso estequiométrico de alcohol.

3.º - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó la 2, caracterizado por el hecho de que la presión es la atmosférica y la temperatura está comprendida entre los límites de 175 y 395º C.

4.º - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el ácido acrílico se esterifica por uno de los siguientes alcoholes: etanol, butanol-1 o 2-etilhexanol.

5.º - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que la temperatura es aproximadamente 258º C.

6.º - Un procedimiento para la producción de esteres insaturados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y

25 1989



14 OCT 59

con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 14 OCT. 1959

P. A.

Alberta de Elzaburu