

273479



P.- 22.151

OZ 208

9 FEB. 1962

273479

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 8 de Enero de 1962, con el núm. 273.479
en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG,
entidad suiza, establecida en Tiefenhöfe 10, Zurich, Suiza,
por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA ESTERIFICACION CONTINUA DE ACIDOS
ORGANICOS O SUS ANHIDRIDOS"

La esterificación de ácidos orgánicos se puede
realizar de manera continua o discontinua. En el procedi-
miento discontinuo por tandas se introducen los ácidos y
el alcohol juntos en el reactor, dado el caso, en presen-
5 cia de catalizadores, y se calienta. El agua que se separa
en la esterificación es expulsada con el exceso de alcohol
o por medio de un agente de arrastre especial.

La esterificación continua se lleva a cabo, por
ejemplo, en los conocidos platos de campana o en columnas
10 de cuerpos de relleno. A este respecto se halla la colum-
na llena de gas, principalmente de alcohol evaporado, mien-



273479

tras que el ácido cae en forma de lluvia a través del relleno de la columna.

5 Se ha descubierto ahora que, en comparación con los procedimientos conocidos, se puede obtener un mayor rendimiento manteniendo la columna de la reacción llena de líquido. El procedimiento de acuerdo con el invento para la esterificación continua de ácidos orgánicos con alcoholes alifáticos de un punto de ebullición más bajo que el de los ácidos orgánicos, para producir ésteres que hiervan a una
10 temperatura más elevada que el alcohol dentro de una columna de reacción de acuerdo con el principio de la contracorriente, se caracteriza por el hecho de que la columna está llena de una mezcla de reacción líquida, haciéndose pasar el alcohol en forma gaseosa desde abajo hacia arriba a través
15 de la mezcla de la reacción que contiene el ácido y que fluye en sentido contrario, impidiéndose al mismo tiempo una turbulencia en la mezcla de la reacción mediante inserciones o cargas de cuerpos de relleno en la columna.

20 La esterificación se realiza generalmente bajo presión atmosférica; cuando se emplean alcoholes de un elevado punto de ebullición, puede resultar ventajoso el trabajar bajo vacío, puesto que con ello resulta posible establecer una temperatura óptima de esterificación. Cuando se emplean ácidos grasos de bajo punto de ebullición y fácilmente volátiles, es ventajoso llevar a cabo la reacción bajo presión,
25 con lo que se impide una fuerte destilación de los ácidos. Lo mismo puede decirse, naturalmente, cuando se trata de esterificar ácidos de un punto de fusión relativamente elevado (por ejemplo el ácido p-oxibenzóico) con alcoholes de
30 punto de fusión relativamente bajo (por ejemplo butanol).

273479-5



Las inserciones montadas en la columna de reacción, tales como, por ejemplo, cuerpos de tejidos de malla (spray-packs), o bien los cuerpos de relleno existentes en dicha columna, tales como anillos Rasching o cuerpos con forma de silla de montar, no solamente sirven para distribuir el ácido que llena la columna y que fluye de arriba hacia abajo, sino que distribuyen también el alcohol gaseiforme, que fluye a través del líquido desde abajo hacia arriba, evitando asimismo en amplio grado toda turbulencia, es decir, la mezcla de la mezcla de la reacción procedente de la parte inferior de la columna de reacción, con la procedente de la parte superior. Para aumentar la velocidad de la reacción se pueden emplear los catalizadores usuales para la esterificación, es decir, agregándolos al ácido o bien introduciéndolos por separado por la parte superior de la columna, empleándose, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido p-toluolsulfónico y similares, o bien sales ácidas.

Las figuras 1 y 2 muestran esquemáticamente dos variantes de la realización del procedimiento de acuerdo con el invento, refiriéndose la figura 1 a una esterificación con un alcohol bajo hidrosoluble (metanol, etanol) y la figura 2, a una esterificación con un alcohol más elevado, no soluble en agua o bien difícilmente soluble.

En una esterificación del ácido láurico con metanol, por ejemplo, se emplea el siguiente procedimiento de acuerdo con la figura 1: A través de la tubería 1 se introduce, por medio de la bomba 2, metanol en el recalentador 3 y se evapora allí. El vapor de metanol se conduce por abajo a través de la columna 5 provista de los cuerpos de



273479

relleno 4. Al mismo tiempo se carga, desde arriba, a través de la tubería 6 y por medio de la bomba 7, ácido láurico precalentado en el grupo calefactor 8, en la columna 5. El ácido descendente llena la columna y reacciona con el metanol ascendente. El éster en bruto que se produce, pasa al pié 9, donde una gran parte de las impurezas volátiles (principalmente metanol y agua de la reacción) es extraída por medio de evaporación. El éster es extraído a través de la tubería 11, en caso necesario, se puede purificar de la manera usual, por ejemplo, mediante destilación fraccionada una vez neutralizado el catalizador ácido. En la parte superior 12 de la columna se recoge una mezcla gaseosa de agua de la reacción, metanol, ácido graso arrastrado y éster, que es conducida a la columna de destilación 14 a través de la tubería 13. Aquí se expulsa el metanol por medio de la calefacción 15. Este metanol pasa, a través de la tubería 16, a la tubería 1, es decir, que junto con metanol nuevo es empleado otra vez para la esterificación, o sea que es conducido en ciclo. Desde el pié de la columna 14 es conducida la mezcla restante de agua, éster y ácido graso, al separador de agua 17. El agua escapa a través de la tubería 18; a través de la tubería 9 pasa la mezcla de ácido graso y éster a la tubería 6, o sea que es conducida de nuevo al proceso de esterificación. Por esta disposición del procedimiento queda asegurado en todas las partes de la columna un equilibrio favorable para la esterificación.

De acuerdo con el procedimiento representado en la figura 2, se puede por ejemplo, esterificar butanol con ácido butírico. La instalación se diferencia de la representada



273479

en la figura 1, únicamente por faltar la columna de destilación para la mezcla de éster, alcohol, agua, y ácido graso, que se obtiene en la parte superior de la columna. En el presente caso se puede separar el agua de la reacción de la
5 mezcla condensada, sin tener que destilar el alcohol, puesto que el butanol es tan sólo, poco soluble en agua. El producto de la parte superior, por lo tanto, es conducido a través de la tubería 13 al refrigerador 20, donde se condensa. Del separador de agua siguiente, se extrae entonces
10 el agua a través de la tubería 18. La mezcla restante de butanol y éster butílico del ácido butírico pasa a través de la tubería 19 para llegar a la tubería 6, es decir, que es utilizada de nuevo para la esterificación.

De las anteriores explicaciones de las figuras y del
15 procedimiento se desprende, que la esterificación de acuerdo con el invento, únicamente se puede llevar a cabo, naturalmente, cuando el alcohol empleado tiene un punto de ebullición inferior al del ácido, puesto que tiene que ascender a través del ácido líquido, en forma gaseosa y, por otro
20 lado, cuando el éster producido hierve a temperatura más alta que el alcohol, puesto que el exceso de alcohol en el pié de la columna de reacción, tiene que ser expulsado del éster mediante calentamiento. Por el contrario, no es preciso que el ácido orgánico, o bien el anhídrido empleado
25 en su lugar con el mismo resultado -cuando se trata de ácidos polivalentes- sean líquidos a la temperatura de la reacción. Puede emplearse, sin más ni más, una solución del ácido o del anhídrido en alcohol, o bien su semiéster, utilizándose como disolvente, naturalmente, una parte del alcohol
30 de la esterificación, aplicado en exceso. A temperatura am-

273479



biente se pueden utilizar ácidos sólidos, cuando las tuberías de alimentación pueden ser caldeadas. En los ejemplos siguientes no se vuelve a representar el procedimiento más arriba explicado, sino únicamente se tienen en cuenta las condiciones de la reacción y se explica la columna de la reacción, lo que es absolutamente suficiente para la representación del procedimiento de acuerdo con el invento. En los ejemplos 1 y 2, y a efectos de poner de manifiesto las ventajas del procedimiento de acuerdo con el invento, se han indicado además de los resultados conseguidos con este procedimiento, resultados comparativos, es decir, resultados que han sido obtenidos con los procedimientos de esterificación conocidos.

Ejemplo 1º

En una instalación mostrada de manera esquemática en la figura 1, se esterificó ácido láurico con metanol. La columna de reacción tenía una longitud de 60 cm. y un diámetro de 3 cm, estando llena de anillos Raschig de 4 mm hasta una altura de 40 cm. La temperatura de la reacción ascendió a 130°C. Se trabajó con una carga de 12 g de ácido láurico por minuto con un exceso de metanol de 90%, estando la columna llena de líquido, de acuerdo con el invento. Al ácido láurico se agregó 1,0% en peso de ácido sulfúrico en calidad de catalizador. El rendimiento, calculado a base del ácido esterificado, ascendió a 99,6%.

En comparación a esto, ascendió el rendimiento en una esterificación por el procedimiento de riego, es decir, estando la columna llena de gas, a la misma temperatura de reacción, igual carga de ácido, idéntico catalizador, pero después de pasar el ácido tres veces a través de la columna



273479

y de alimentarse tres veces metanol nuevo en forma de vapor con 100% de exceso (con relación al ácido empleado), únicamente a 98,4%.

Ejemplo 2º

5 En una columna de ensayo de 6,5 cm. de diámetro, 300 cm. de longitud y 240 cm. de altura de cuerpos de relleno, llena de silletas Berl de 10 mm. se esterificó ácido esteárico con metanol. La columna fué hecha funcionar llena de líquido sobre 200 cm. de altura de cuerpos de relleno, a una temperatura de reacción de 135°C, con 100% de exceso de metanol y 1% en peso de ácido sulfúrico como catalizador, con relación al ácido esteárico. La carga ascendió a 10 kg. de ácido graso por hora, y el rendimiento fué de 99,8%.

10 A manera de comparación se hizo funcionar la columna a la misma temperatura, con el mismo exceso de alcohol y con la misma carga de ácido, pero por el procedimiento de riego, es decir, llena de gas y con el ácido cayendo a manera de lluvia a través de ella. En este caso ascendió el rendimiento en la primera pasada a 75%, en la segunda pasada, alrededor de 22%, de modo que el rendimiento total al cabo de dos pasadas, ascendió a 97%.

Ejemplo 3º

15 En la columna de ensayo descrita en el Ejemplo 2 se esterificó una mezcla de ácidos grasos (C₇ a C₉) con metanol. La carga ascendió a 4 kg. de mezcla de ácidos grasos por hora, la temperatura de la reacción, a 118°C, el exceso de metanol, a 100%. Como catalizador se agregó al ácido graso 1% de ácido fosfórico. Se logró conseguir un rendimiento de 99,1%.

Ejemplo 4º

20 En una columna de ensayo con 970 mm de altura de cuer-



73479

5 pos de relleno (anillos Raschig de 7 mm) y 30 mm de diámetro interior, se esterificó ácido butírico con butanol. La columna estaba llena de líquido por toda la altura de los cuerpos de relleno. La temperatura de la reacción ascendió a 136°C, el exceso de butanol, a 50%. La carga fué de aproximadamente 0,26 kg. de ácido butírico por hora. Como catalizador se mezcló con el ácido butírico 1% de ácido sulfúrico. El rendimiento fué de aproximadamente 99,6%. El éster en bruto obtenido tuvo la composición siguiente; 0,33% de ácido butírico, 84,3% de éster, 15,36% de butanol.

10 El condensado obtenido en la parte superior de la columna de esterificación fué recogido en un separador y la capa superior, sustancialmente compuesta por butanol, éster y ácido butírico, se devolvió a la parte superior de la columna de esterificación (compárese la figura 2).

15 Ejemplo 5º

20 En la columna de ensayo descrita en el Ejemplo 4 se esterificó anhídrido del ácido ftálico con butanol. La temperatura de la reacción en la columna de esterificación ascendió a 142° C, el exceso de butanol, a 50%. Por la parte superior de la columna se introdujo una mezcla de 1 mol de anhídrido del ácido ftálico, 2 moles de butanol y 1% de H₂SO₄ al 78%, con relación al anhídrido del ácido ftálico, mientras que a contracorriente se introdujo 1 mol de butanol en forma de vapor. La carga ascendió a 0,18 kg. de anhídrido del ácido ftálico por hora. El éster en bruto contenía todavía aproximadamente 15% de butanol n y tenía, una vez separado el ácido sulfúrico que sirvió de catalizador, un índice de acidez (SZ) de 2,2 (SZ 2,2 significa que para la neutralización de 1 g de éster en bruto, se emplearon 2,2



273479

mg de lejía de potasa).

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza el 3 de Febrero de 1.961, bajo el número 1300/61, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1ª.- Un procedimiento para la esterificación continua de ácidos orgánicos o de sus anhídridos disueltos en una parte del alcohol empleado para la esterificación, con alcoholes alifáticos que tienen un punto de ebullición menor que el de los ácidos orgánicos o sus anhídridos, para formar ésteres que hierven a mayor temperatura que el alcohol, en una columna de reacción según el principio de la contracorriente, caracterizado porque la columna está llena con la mezcla líquida de reacción y el alcohol es conducido en forma de gas desde abajo hacia arriba a través de la mezcla de reacción que fluye en sentido contrario y que contiene el ácido o su anhídrido, evitándose una turbulencia en la mezcla de reacción por inserciones o rellenos de cuerpos con forma en la columna.

2ª.- Un procedimiento según el punto 1ª, caracterizado porque se ejecuta a presión disminuida.

3ª.- Un procedimiento según el punto 1ª, caracte-



273479

rizado porque se ejecuta a presión aumentada.

4º.- Un procedimiento para la esterificación continua de ácidos orgánicos o sus anhídridos.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en dibujo que se acompaña, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 9 FEB. 1962

Alberto de Elzaburu
Por Poder

273479-8 FEB 23 1957



FIG.1

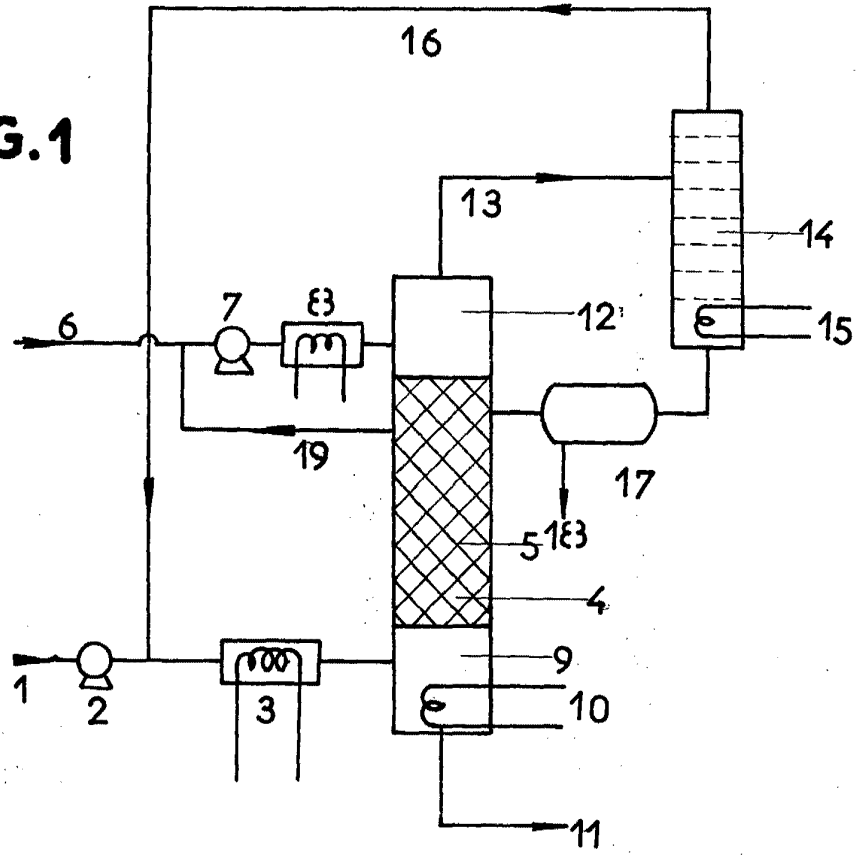
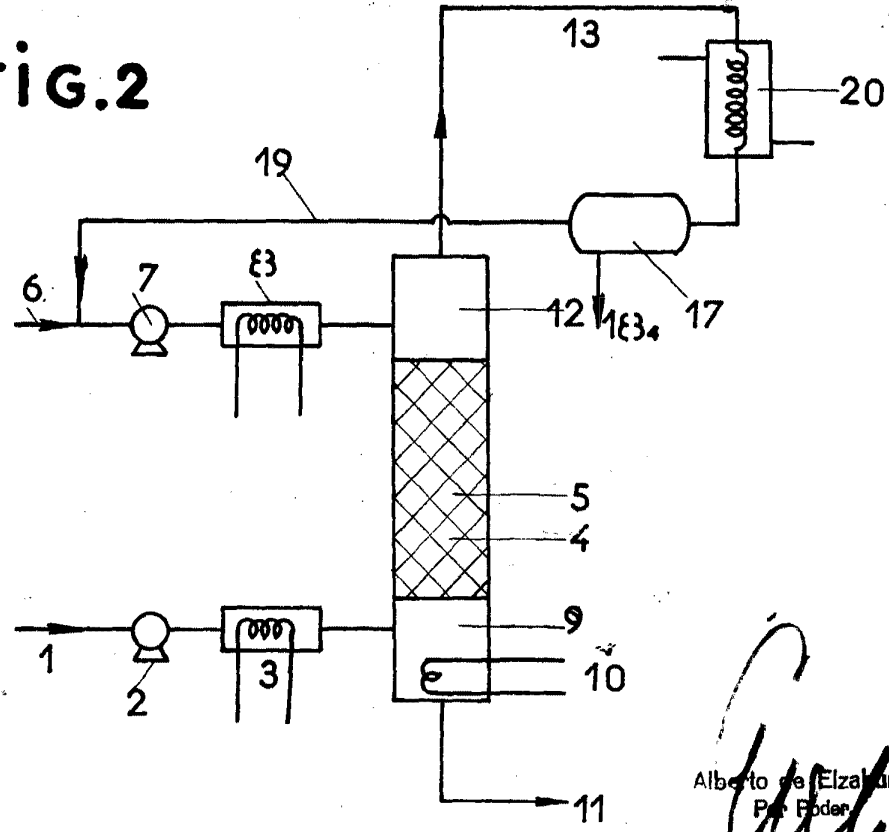


FIG.2



Alberto de Elzaburu
Pat. Edoen