

309765

P.- 28.692

1684 S



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 24 de Febrero de 1.965, con el número 309765

e m

E S P A Ñ A

por VEINTE Años

a nombre de STAMICARBON N.V. entidad holandesa, establecida
en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ESTER
DE NITRITO DE UN ALCOHOL"

=====

El presente invento se refiere a la preparación de
nitritos o mezclas de nitritos de alcoholes, tales como,
por ejemplo, nitrito de metilo, nitrito de etilo, nitrito
de butilo, nitrito de amilo y nitrito de ciclohexilo.

5 Una forma conocida de preparación está basada en la
reacción del alcohol en cuestión con un nitrito alcalino
y un ácido, tal como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

Este procedimiento tiene la desventaja de que, ade-
más del éster, se produce una cantidad equivalente de una
10, sal alcalina.

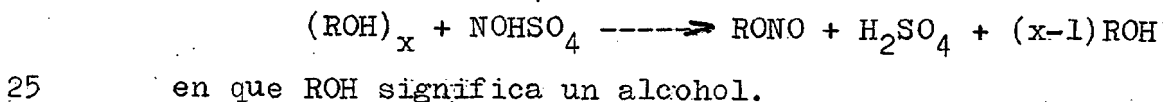


Para evitar esto se ha propuesto también preparar los ésteres directamente a partir del alcohol en cuestión y de gases nitrosos (memorias descriptivas de patentes USA 2.739.166 y 2.831.882).

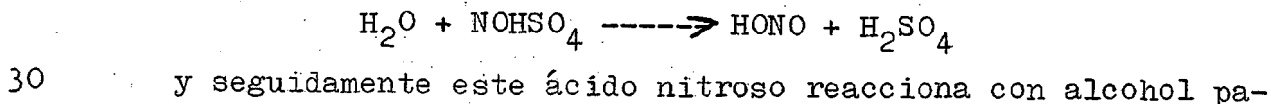
5 Sin embargo, en este procedimiento la eficacia queda por debajo del 90%. El invento crea un procedimiento alternativo en el que no se forma sal como producto secundario y que, con tal que se ejerza un simple control de concentración y temperatura, hace posible obtener eficacias de conversión del 95%, o incluso mayores.

De acuerdo con el invento, la formación del nitrato se efectúa haciendo reaccionar a un exceso del alcohol en cuestión con una solución de ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico. El exceso de alcohol es necesario para convertir completamente todo el ácido nitrosilsulfúrico, ya
15 que de otra manera se forman gases nitrosos que contaminarían el éster resultante. El exceso preciso puede variar dentro de extensos límites. En la práctica será suficiente un exceso de, por ejemplo, 5 a 60%, aunque un exceso mayor no retardará a lo último la reacción, sino que por el
20 contrario la acelerará.

La reacción se verifica de acuerdo con la ecuación de reacción general:



Probablemente esta reacción tiene lugar en dos etapas en las que se forma primeramente ácido nitroso de acuerdo con la ecuación:





ra formar el éster de nitrito:



Se puede obtener una solución de ácido nitrosil-sulfúrico en ácido sulfúrico de manera simple por adsorción de gases nitrosos en ácido sulfúrico, que para obtener una absorción cuantitativa, debe tener una concentración de aproximadamente 80% en peso, como mínimo. La solución resultante que contiene ácido nitrosil-sulfúrico puede ser de esta manera tal que tenga una composición molecular de, por ejemplo, dos moles de ácido nitrosil-sulfúrico y 6 moles de ácido sulfúrico por 9 moles de agua, es decir, una solución de ácido nitrosil-sulfúrico en 78,5% en peso de ácido sulfúrico.

Sin embargo, la formación de éster tiene solamente una alta eficacia con una concentración de ácido sulfúrico considerablemente más baja. De acuerdo con una forma preferida de llevar a cabo el procedimiento, la concentración de la solución de ácido sulfúrico y la temperatura empleadas en el procedimiento son seleccionadas de forma que la eficacia de conversión sea al menos del 95%.

En la preparación de nitrito de metilo en experimentos en los que se determinaron los rendimientos en nitrito de metilo, calculados sobre el ácido nitrosilsulfúrico presente, obtenidos a diversas temperaturas y contenidos en ácido sulfúrico de la mezcla de reacción, después que el éster resultante hubo sido separado por destilación, se observó que el rendimiento del éster resultante se había reducido considerablemente a temperaturas y/o concentraciones en ácido sulfúrico mayores.

La tabla que sigue es un resumen de estos resultados

309765



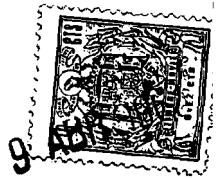
5 experimentales de la preparación de nitrito de metilo bajo condiciones variables de temperatura de reacción y concentración de ácido sulfúrico. La preparación se llevó a cabo de forma continua, es decir, que se añadieron de forma continua cantidades equivalentes de alcohol metílico y ácido nitrosil-sulfúrico a una mezcla de reacción de una mezcla de reacción de una composición dada, y el nitrito de metilo resultante fué descargado de forma continua como gas.

10 Sobre la base de estos resultados es evidente que si se prepara inicialmente una solución de ácido nitrosil-sulfúrico en 78,5% en peso de ácido sulfúrico, se puede obtener una conversión altamente eficaz solamente si se añase agua a la mezcla de reacción en cantidad suficiente para
15 asegurar que el contenido en ácido sulfúrico no exceda considerablemente, por ejemplo, de 45% en peso durante la reacción, y la temperatura de la mezcla de reacción deberá ser mantenida entonces a aproximadamente 25°C o menos.



309765

Experimento número,	Temperatura C,	Composición de la mezcla de reacción			Nitrito de metilo contenido en el gas deschargado en % en volumen
		H ₂ O en % en peso,	Alcohol metílico en % en peso,	Acido sulfúrico en % en peso	
1	10	80	10	10	100
2	25	80	10	10	100
3	50	80	10	10	95
4	10	50	10	40	100
5	25	50	10	40	96
6	50	50	10	40	60
7	0	30	10	60	86
8	10	30	10	60	47
9	25	30	10	60	37
10	50	30	10	60	15



Preferiblemente, el ácido sulfúrico diluido remanente después de la formación del éster es vuelto a utilizar, después de haber sido concentrado, para la preparación del ácido nitrosil-sulfúrico. Las plantas para llevar a cabo un procedimiento de esta forma se muestran en los dibujos esquemáticos anejos que comprenden las figuras 1 y 2.

La Figura 1, se refiere a un procedimiento para la preparación continua de un éster que es gaseoso bajo las condiciones de reacción, tal como nitrito de metilo, y la Figura 2 se refiere a la preparación continua de un éster que es líquido bajo las condiciones de reacción, por ejemplo nitrito de butilo.

De acuerdo con el diagrama de la Figura 1, la formación de éster se efectúa en el reactor A, en el que se alimenta una mezcla de alcohol metílico y agua, a través del conducto 1, y el ácido nitrosil-sulfúrico disuelto en 78,5% en peso de ácido sulfúrico, a través del conducto 2. La temperatura de la mezcla de reacción es mantenida a 10°C; el éster resultante abandona el reactor como vapor a través del conducto 3, mientras que el ácido sulfúrico diluido que contiene todavía algo de alcohol metílico y nitrito de metilo disueltos, es hecho pasar a través del conducto 4 a la columna de destilación B que trabaja a vacío. El producto de cabeza, una mezcla de alcohol metílico, nitrito de metilo y agua, es hecho pasar al conducto 1 a través del conducto 5. El producto de cola, ácido sulfúrico diluido, es alimentado dentro del evaporador C a través del conducto 6, mientras que la parte del producto de cabeza, agua, que es necesaria para mantener un contenido en agua apropiado en el reactor A, es reciclada haciéndola pasar al conducto 1 a través del conducto 7. El resto es separado del



sistema a través del conducto 8.

El producto de cola, ácido sulfúrico concentrado, es hecho pasar a través del conducto 9 a la parte superior de la columna de absorción D, en que son absorbidos los gases nitrosos por un procedimiento de combustión de amoníaco. La solución resultante de ácido nitrosil-sulfúrico en ácido sulfúrico fluye en el reactor A a través del conducto 2. Los gases residuales liberados de gases nitrosos, y que consisten sustancialmente en nitrógeno y un poco de oxígeno abandonan el sistema a través del conducto 11. El alcohol metílico preciso para la reacción es alimentado continuamente a través del conducto 12.

En la preparación de un éster que es líquido bajo las condiciones de reacción se deberán tomar medidas especiales separador y una columna de extracción, por ejemplo en la forma de un separador y una columna de extracción para separar el éster resultante desde la mezcla de reacción.

A este fin, en la planta de acuerdo con la figura 2, la mezcla de reacción contenida en el reactor A es hecha pasar a través del conducto 13 a un separador E, en que se forman una capa superior consistente principalmente en éster y alcohol y una capa inferior consistente principalmente en ácido sulfúrico diluido. La capa superior fluye a través del conducto 15 dentro de la columna de extracción F, en que es lavada, hasta quedar exenta de ácido, con agua alimentada a través del conducto 16. El producto superior descargado entonces a través del conducto 3, es una mezcla del éster y alcohol que, si se desea, puede ser desdoblada nuevamente en sus constituyentes en una columna de destilación (no representada). La solución de alcohol, ácido sulfúrico y agua,



descargada del fondo de la columna de extracción F es añada a través del conducto 17 a la capa de ácido sulfúrico diluido descargada del separador E a través del conducto 4 y es tratada de nuevo de la forma indicada en la figura 1 haciendo pasar el líquido a la columna de destilación B y devolviendo el producto superior resultante, una mezcla de alcohol y agua, al reactor A a través del conducto 5.

El producto de cola, ácido sulfúrico diluido, de la columna de destilación B es concentrado en el evaporador C de la misma forma indicada en la figura 1. Parte del producto superior resultante, agua, es separada del sistema a través del conducto 7, parte de ésta a través del conducto 8, y el resto es reciclado a través del conducto 16, mientras que el producto de cola, ácido sulfúrico concentrado, es utilizado en la columna D como agente de absorción para los gases nitrosos alimentados a través del conducto 10.

Ejemplo: Para obtener una producción de 1.000 kg. de nitrito de metilo en un procedimiento tal como se describe con referencia a la figura 1, se alimentan 528 kg. de alcohol metílico a través del conducto 12, y 2.924 m³ de gases nitrosos con un contenido nitroso de 12,5% en volumen y un punto de rocío de 15°C, se alimentan a través del conducto 10.

El reactor A, que es mantenido a 10°C, recibe entonces 8.876 kg. de una mezcla de alcohol metílico y agua, consistente en 832 kg. de alcohol metílico, 7.988 kg. de agua y 56 kg. de nitrito de metilo, a través del conducto 1, y 8.230 kg. de ácido sulfúrico que contiene ácido nitrosil-sulfúrico, consistente en 2.082 kg. de ácido nitrosil-sulfúrico, 4.820 kg. de ácido sulfúrico, y 1328 kg. de agua, a tra-

vés del conducto 2.

En la columna de destilación B el producto superior es una mezcla de 304 kg. de alcohol metílico, 2.366 kg. de agua y 56 kg. de nitrito de metilo, que es reciclada al reactor A, mientras que el producto de cola obtenido es de 13.365 kg. de ácido sulfúrico del 48% en peso.

Este ácido sulfúrico es concentrado en la columna C a ácido sulfúrico del 83% en peso, que es utilizado seguidamente en la columna D como absorbente para los gases nitrosos.

35 kg. del agua que sale de la columna C como un producto superior son separados del sistema a través del conducto 8, y el resto del agua es devuelto al reactor A. El nitrito de metilo resultante, que abandona el reactor A como un gas a través del conducto 3, contiene 1,6 kg. de agua y 3,3 kg. de alcohol metílico por 1.000 kg. de nitrito de metilo.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 28 de Febrero de 1.964, bajo el número 6.401.962 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:

1.- Un procedimiento para preparar un éster de nitrito de un alcohol, en el cual un exceso del alcohol es hecho



reaccionar con una solución de ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico y el éster de nitrito resultante es separado de la mezcla de reacción que contiene ácido sulfúrico, éster, alcohol y agua.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de alcohol, agua y ácido sulfúrico que ha sido liberada del éster de nitrito, es utilizada, después de la re separación del alcohol y después de la concentración, para preparar ácido nitrosilsulfúrico por absorción
10 de gases nitrosos en esta mezcla.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la concentración del ácido sulfúrico y la temperatura durante la reacción son tales que el rendimiento de conversión es de por lo menos 95%.

15 4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, aplicado a la preparación de nitrito de metilo, nitrito de etilo, nitrito de butilo, nitrito de amilo o nitrito de ciclohexilo.

20 5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el alcohol se utiliza en un exceso del 5% o más.

6.- Un procedimiento para preparar un éster de nitrito de un alcohol.

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

309765



Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 ABR. 1965

P.A.

Alberto de Ezaburo
Por Poder

JJV. *CM*

309765

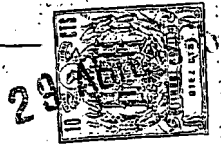


FIG.1

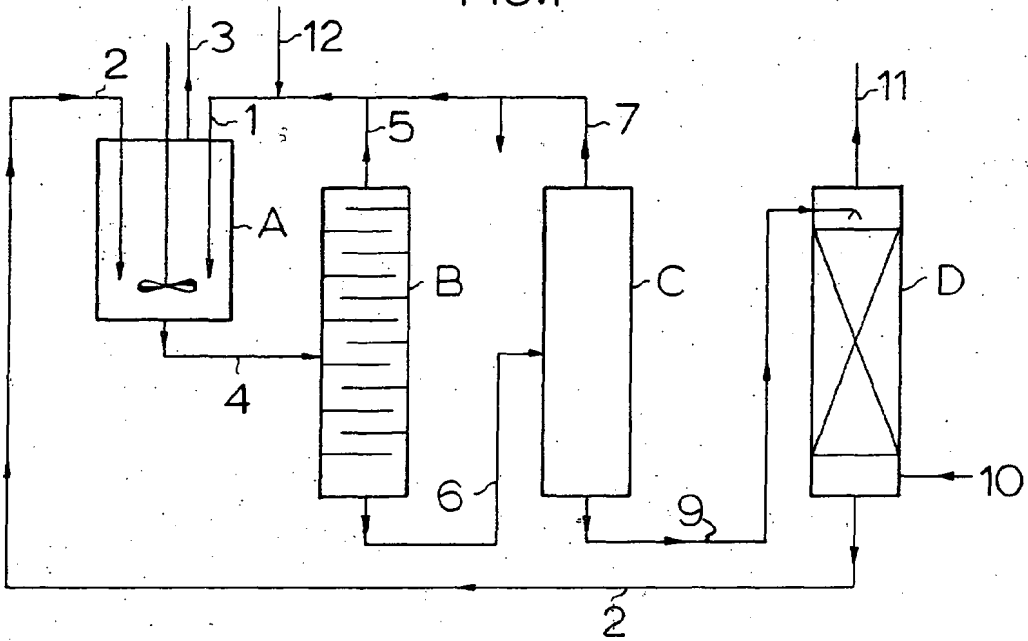
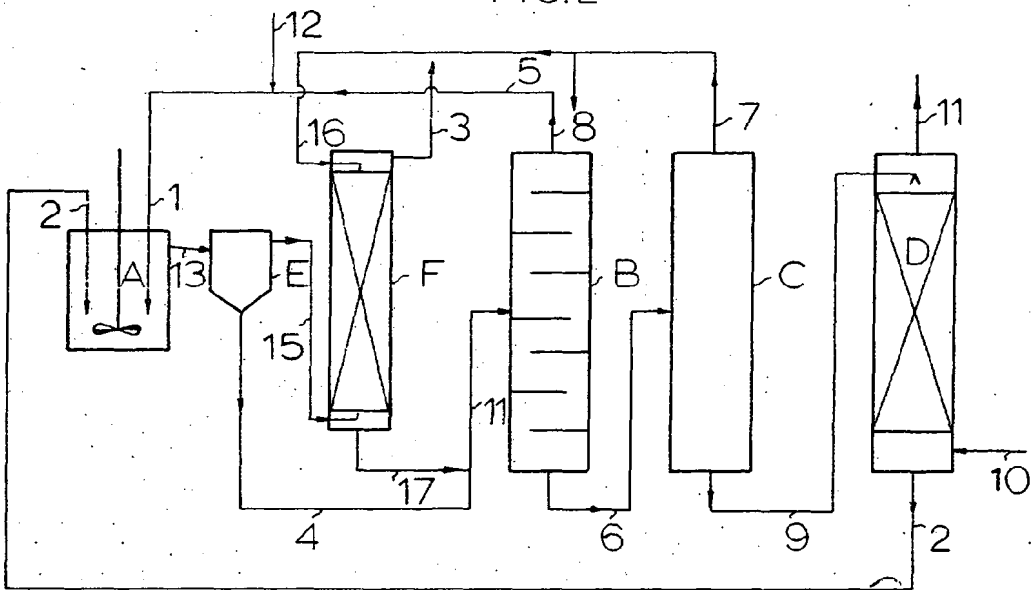


FIG.2



Handwritten signature or initials.