

329010



P - 32.458

File N° P/179/662

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de THE LUMMUS COMPANY, entidad norteamericana,
establecida en 385 Madison Avenue, Nueva York, N.Y., Es-
tados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN ESTER"

=====

Esta invención se refiere a la fabricación de és-
teres, y más particularmente a la fabricación de ésteres
del ácido acrílico y de ácidos acrílicos sustituidos.

5 En esencia, el procedimiento de la invención com-
prende hacer reaccionar una amina y un alcohol en presen-
cia de agua y un ácido, lavar con agua el producto de reac-
ción, separar del producto de la operación de lavado una
fase acuosa y una fase orgánica, reciclar dicha fase acuo-
sa a dicha reacción; y separar dicho éster de dicha fase
10 orgánica.



La invención reside en la técnica para reciclar, sin tratamiento adicional, sustancialmente toda la fase acuosa desde la operación de lavado a la operación de esterificación. Se consiguen mayores rendimientos con la nueva técnica de reciclado que se estudia en la Memoria de la invención.

La invención se ilustra por medio de la preparación de metacrilato de metilo a partir de metacrilamida. La amida, disuelta en ácido sulfúrico, está en forma del sulfato de amida. La disolución se hace reaccionar después con un exceso de alcohol metílico en presencia de agua, con lo que se forma el éster deseado, metacrilato de metilo. El éster se recoge por arrastre con vapor de agua o separación de fases de la mezcla de reacción que contiene al mismo y algo de ácido metacrílico. Como el alcohol metílico forma un azeótropo con el metacrilato de metilo el alcohol se separa por lavado con agua antes de la destilación final del éster. El alcohol se recupera por destilación primaria o descabezado del líquido de lavado con agua. No obstante, el ácido metacrílico contenido en el flujo acuoso de descarga se desecha generalmente. Esto, desde luego, causa pérdidas de ácido metacrílico. Como se ha indicado, para que el alcohol metílico pueda recuperarse es necesario incluir una torre de recuperación de alcohol en una técnica de tratamiento tal como la descrita anteriormente.

La presente invención se refiere a una operación de tratamiento en la que son mínimas las pérdidas de ácido metacrílico y se suprime la torre de recuperación de alcohol.



Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una técnica eficiente de fabricación para formar ésteres del ácido acrílico y de ácidos acrílicos sustituidos.

5 Es un objeto adicional de la invención el evitar sustancialmente las pérdidas de tales ácidos en la fabricación de los ésteres afines. Otro objeto aún es eliminar la necesidad de una torre de recuperación de alcohol en tal procedimiento. De la descripción siguiente se deducirán otros objetos de la invención.

10

Para que la invención pueda comprenderse más fácilmente, se describe a continuación una operación típica del procedimiento, tal y como se estudia en la Memoria, haciéndose referencia a la figura anexa a la misma.

15 Haciendo referencia a la figura, en un dispositivo de reacción 11 se introducen metacrilamida, ácido sulfúrico, metanol, agua y tanino por medio de la conducción 10. Ha de entenderse que la alimentación de la conducción 10 puede ser un material de alimentación nuevo de las sustancias indicadas, o puede constar de componentes reciclados, juntamente con materiales añadidos para compensar las pérdidas. Los materiales introducidos en el dispositivo 11 de reacción se mantienen a una temperatura de aproximadamente 79 a 85°C durante tres horas aproximadamente. Esta temperatura puede mantenerse introduciendo intermitentemente vapor de agua bajo la superficie del líquido, a través de la conducción 12.

20

25

Se deja que la mezcla de reacción situada en el dispositivo 11 de reacción alcance el equilibrio, y después se destila por arrastre con vapor de agua introducido

30



a través de la conducción 12. El destilado por vapor de agua resultante se retira del dispositivo 11 de reacción a través de la conducción 13 de cabeza. Como se ve en el dibujo, el destilado se hace pasar a un aparato lavador 5 14, o una parte del material de la conducción 13 se somete a reflujo y se recicla a través de la conducción 15. Por la conducción 16 se introduce agua en el aparato lavador 14, en el que cumple con el fin que se pretende de lavar la mezcla de metacrilato de metilo, alcohol metílico, agua y ácido metacrílico introducida a través de 10 la conducción 13. En el aparato lavador 14 se forman dos fases. Una es una fase de metacrilato de metilo que contiene algo de alcohol, agua y ácido metacrílico. La fase de éster se retira del aparato lavador 14 a través de la 15 conducción 17 y se hace pasar a una torre de destilación 18. En la torre 18 de destilación, se separa, por medio de la conducción 19, alcohol, agua y algo de éster como producto de cabeza. El producto de cabeza puede reciclarse al dispositivo de reacción 11 a través de la conduc- 20 ción 19. De la torre de destilación 18 se separa, a través de la conducción 20, metacrilato de metilo crudo. Se libera de ácido metacrílico disuelto en una última columna (que no se muestra en el dibujo), o, más ventajosamente, como se describe más adelante.

25 La fase acuosa formada en el aparato lavador 14 se separa a través de la conducción 21 y se hace pasar a una unidad 22 de almacenamiento de material de reciclaje, desde la que se hace pasar por la conducción 23 de reciclaje hasta introducirla en el dispositivo en reacción 11. 30 Se ha comprobado, sorprendentemente, que la fase acuosa



puede reciclarse al aparato de reacción de esterificación sin causar una hidrólisis sustancial del éster que hay en el mismo. De hecho, se consiguen mayores rendimientos del éster deseado con la nueva técnica de reciclado que se estudia en la invención.

A través de la conducción 24 se descargan del aparato de reacción 11 sulfato de amonio, bisulfato de amonio, ácido sulfúrico, ácido metacrílico, agua y materiales diversos.

Una modificación preferida de la técnica que se muestra en el dibujo implica el empleo de un material alcalino, tal como hidróxido de sodio, hidróxido de amonio e hidróxido de potasio, juntamente con agua, en la conducción 16, para llevar a cabo la operación de lavado en el aparato lavador 14. El hidróxido de sodio así empleado, por ejemplo, convierte en metacrilato de sodio el ácido metacrílico presente en los materiales introducidos en el aparato lavador 14 a través de la conducción 13. El metacrilato de sodio se separa a través de la conducción 21, y se recicla sin neutralización hasta el aparato de reacción 11, como parte de la fase acuosa de reciclo.

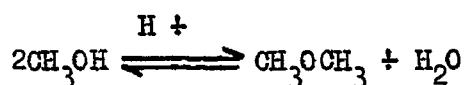
Se estudia también que el efluente de la conducción 24 puede tratarse para recuperar sulfato de amonio, que puede emplearse como fertilizante. Empleando agua e hidróxido de amonio como medio de lavado en la conducción 16 se forma una cantidad mayor de sulfato de amonio. El empleo de hidróxido de potasio como material alcalino permitiría la recuperación de un producto de sulfato de amonio que contendría cierto tanto por ciento en peso de sulfato de potasio, lo que aumentaría el va-



lor de este producto como fertilizante.

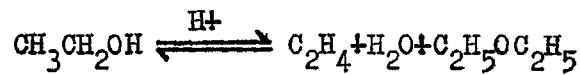
5 Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, en el que se llevó a cabo el reciclado de toda la fase acuosa, se obtuvo un rendimiento de 94% de la cantidad teórica de metacrilato de metilo, con relación a la metacrilamida cargada. Mientras que siguiendo las mismas condiciones pero omitiendo el reciclado de la fase acuosa, el rendimiento del éster deseado fué de solamente 88%. Además, el rendimiento con respecto a metanol empleando el esquema con reciclaje es cuantitativo; mientras que el tratamiento convencional, seguido de la recuperación del metanol por destilación de las fases de lavado, da rendimientos en metanol de solo aproximadamente 93%

10 En el ejemplo ilustrativo precedente se añadieron, por cada mol de metacrilamida cargada, 1'9 moles de ácido sulfúrico y 1'0 mol de metanol. Se añadió agua suficiente a la corriente reciclada a partir de una carga anterior, de tal modo que contenía aproximadamente 8'5 moles de agua, 1'2 moles de metanol aproximadamente, y 20 0'5 moles de ácido metacrílico aproximadamente. El mejor rendimiento con respecto al alcohol se debe, no solamente a la eliminación de las pérdidas de la destilación, sino también a la presencia de mayor cantidad de agua en la esterificación que la que hasta ahora ha sido posible. Esta cantidad adicional de agua elimina esencialmente la deshidratación del alcohol, que, con el metanol, da solamente el éster:





pero que con otros alcoholes da también olefinas. Con etanol, por ejemplo



5 Otra modificación deseable del procedimiento descrito anteriormente implica la separación por decantación del éster formado en el aparato 11 de reacción. De este modo pueden separarse una fase de éster y una fase acuosa. Cuando se separa, la fase de éster se lava con agua, o con álcali y agua, en el aparato lavador 14 por ejemplo
10 la fase acuosa lavada se conserva para ser reciclada al aparato 11 de reacción de esterificación. Un ejemplo de esta modificación es el tratamiento de una mezcla de la composición siguiente, calentando la misma hasta una temperatura próxima a la de reflujo durante un período de
15 aproximadamente 4 horas:

- 1 mol de sulfato de metacrilamida (inhibido con tanino)
- 0,33 moles de ácido metacrílico (sal de sodio)
- 0,33 moles de SO_4H_2
- 20 1 mol de alcohol metílico
- 4 moles de agua (que contienen 0,4 moles de alcohol metílico)

25 Como se muestra, el ácido metacrílico y la disolución de agua, se conservan sin tratamiento adicional desde una operación previa para su empleo en este ejemplo. Después se enfría la mezcla de la reacción de esterificación que hay en el aparato o dispositivo de reacción 11. Se separan una fase orgánica y una fase acuosa. La fase or-



gánica se introduce en el aparato lavador 14, en el que se lava con 3 moles de agua que contienen 0'36 moles de hidrógeno de sodio, y después se lava con un mol más de agua. Los líquidos del lavado con agua se combinan y se conservan para ser reciclados en la operación siguiente. El éster así lavado se fracciona de la manera usual, en la torre 18 por ejemplo.

Como se ha explicado en su momento, la invención presente reside en la técnica para reciclar, a la operación de esterificación, sin tratamiento adicional, sustancialmente toda la fase acuosa procedente de la operación de lavado. La fase acuosa contiene prácticamente todo el metanol en exceso y el ácido metacrílico producido simultáneamente. No obstante, es esencial que la cantidad de agua empleada en la operación de esterificación y lavado se mantenga entre ciertos límites, para que, como se ha indicado, pueda reciclarse sustancialmente toda la fase acuosa, sin tratamiento de la misma. La cantidad real de agua empleada está íntimamente relacionada con varias variables del tratamiento. Algunas de las influencias de la cantidad de agua son las siguientes:

- (1) La relación de agua, y ácido sulfúrico, a amida, determina si la corriente residual de esterificación contiene bisulfato de amonio sólido (en la conducción 23)
- (2) La relación entre la concentración de agua, alcohol y amida determina cuánta amida se convierte en ácido orgánico en virtud de los equilibrios químicos y de fases implicados;
- (3) La relación del punto (2) determina la can-



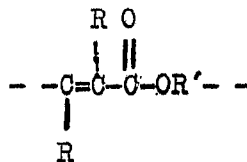
5
 10
 15

tividad de alcohol y de ácido orgánico que quedan en la fase de agua, si el éster deseado se recoge por decantación;

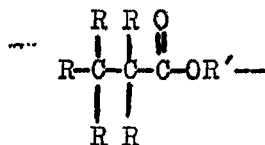
(4) si se emplea la destilación por vapor de agua, hay una relación entre el vapor de agua (calor) requerido para la destilación y la cantidad de ácido orgánico que queda en el residuo (en la conducción 13);

(5) la cantidad de agua empleada para lavar en el aparato lavador 14 el material procedente de la conducción 13 determina la cantidad de alcohol, éster y agua reciclados desde la columna 18.

Aun cuando la invención se ha explicado particularmente con respecto a la preparación de metacrilato de metilo, ha de entenderse que la invención no se limita a la misma. De la misma manera pueden formarse otros ésteres afines del ácido acrílico. Así pues, los ésteres que se estudian en la invención son los representados por las fórmulas generales



y



20 en las que R es hidrógeno o un grupo metilo, y R' es un



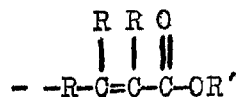
del espíritu o alcance de la invención, y el propósito de las reivindicaciones anexas es incluir tales cambios y modificaciones.

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 13 de julio de 1965, bajo el nº. 477.070, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

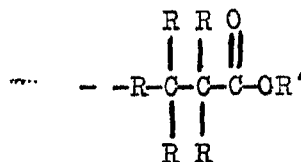
N O T A

10 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:

15 1.- Un procedimiento para producir un éster representado por las siguientes fórmulas generales



y



en las que R es hidrógeno o un grupo metilo, y R' es un grupo metilo o etilo procedimiento en el que una amida re-

12 JUL 1966

2.- El procedimiento definido en el punto 1, en que el álcali es hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio.

3.- El procedimiento según los puntos 1 y 2, en el que se hace reaccionar metacrilamida con alcohol metílico en presencia de agua y ácido sulfúrico, formandose así metacrilato de metilo.

4.- Un procedimiento para producir un ester. 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.

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

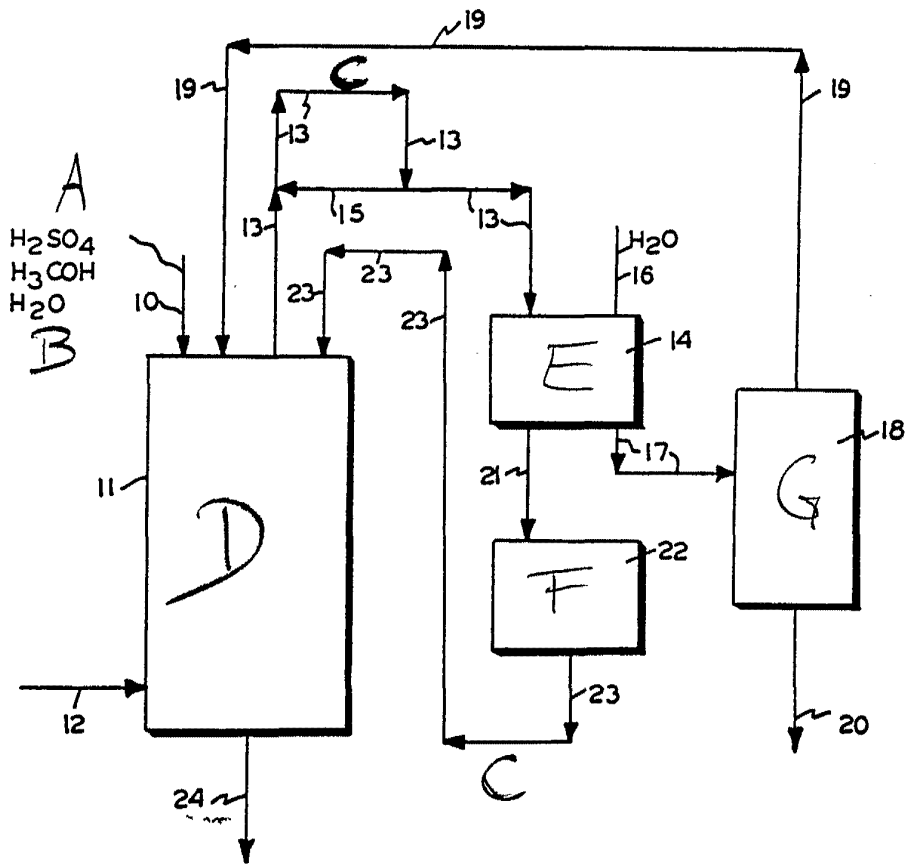
P. A.

12 JUL 1966

Alberto de Elizaburu
Por Poder.

EED/.

12 JUL.



Alberto de Elizabara
Por Fison