

343835



Memoria Descriptiva

sobre

" Procedimiento de obtención de carboxilatos aromá-
ticos a partir de nitrilos orgánicos".

- - - - -

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL INC., entidad norteamericana,
residente en 2 Park Avenue, New York, New York
10016, EE.UU. de A.

- - - - -

Este invento se refiere a un procedimiento para
la producción de ésteres y en particular a un procedimien-
to de conversión de nitrilos a ésteres.

5. Se han perfeccionado varios procedimientos para
la producción de nitrilos a partir de ésteres mediante

343835 4 AGO 1977



5. reacción de un nitrilo orgánico, que puede ser un nitrilo aromático, con un alcohol polihídrico y agua, preferentemente en fase líquida con evolución de amoníaco y la formación de un éster de un ácido carboxílico orgánico. A este respecto se hace referencia en particular a la patente estadounidense 2.921.088 que describe en detalle la reacción general y los diversos reactivos que se puedan emplear.

10. Una desventaja que tienen las citadas técnicas anteriormente a este invento está en el hecho de que no se han obtenido con facilidad conversiones completas. Por ejemplo, en la columna 3, líneas 21 a 27 de dicha patente, se afirma que la reacción se retarda considerablemente a falta de una total conversión y que el procedimiento preferible de elaboración implica el uso de
15. tal solo una conversión parcial con recuperación y reciclaje de los componentes que no han reaccionado.

20. Evidentemente, es de desear el disponer de un medio para conseguir convenientemente conversiones elevadas a niveles elevados de selectividad en esta reacción. El uso de tales conversiones elevadas ofrece la notable ventaja de evitar el costo e ineficiencias que lleva consigo la tecnología de la conversión parcial y reciclaje.

25. Este invento tiene por objeto proporcionar un procedimiento perfeccionado para la producción de ésteres a partir de nitrilos orgánicos.

30. Una finalidad particular del invento es proporcionar una mejora en la producción de ésteres orgánicos a partir de nitrilos orgánicos por la que se pueden obtener altas conversiones con selectividades elevadas,

343835



con facilidad. Otros objetos del invento se harán evidentes en el transcurso de la descripción siguiente.

- La reacción general empleada en el presente invento así como los reactivos y condiciones de la reacción son los que se exponen en detalle en la patente estadounidense No. 2.921.088. El presente invento se refiere al descubrimiento de que mediante el uso de un catalizador apropiado, la reacción de esterificación puede realizarse hasta completarse prácticamente manteniendo al mismo tiempo elevadas selectividades de reacción. En particular, se ha descubierto que empleando un catalizador de hierro, estaño o plomo, la reacción de esterificación se llevará a cabo rápidamente y de una forma sensiblemente completa evitándose así la necesidad de conversiones incompletas y el reciclo de los componentes sin reaccionar. Naturalmente, si así se desea, se puede realizar el procedimiento de este invento hasta una conversión parcial consiguiéndose las ventajas de una reacción más rápida. No obstante, en su aspecto de mayor preferencia, la esterificación se realiza de forma que sea prácticamente completa.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El catalizador se emplea preferentemente en forma de un compuesto de hierro, estaño o plomo. A continuación se citan ejemplos ilustrativos de compuestos específicos que se pueden emplear en el invento, pero los catalizadores no quedan limitados únicamente a los que se mencionan de una forma específica: acetato férrico básico, óxido férrico, hidróxido férrico, nitrato férrico, formato férrico, lactato férrico, sulfato férrico, oxalato férrico, acetato ferroso,
- 25.
- 30.



- óxido ferroso, cloruro ferroso, carbonato ferroso, lactato ferroso, formato ferroso, hierro carbonilo, acetilacetato de hierro, naftenato de hierro, óxido estánnico, fosfato estánnico, sulfato estánnico, cloruro estannoso, hidróxido estannoso, acetato estannoso, oxalato estannoso, lactato estannoso, laurato estannoso, estearato estannoso, óxido de plomo, acetato de plomo, cloruro de plomo, oxalato de plomo, linoleato de plomo, octoato de plomo, hidróxido de plomo y otros semejantes.
5. Naturalmente, se pueden cargar los metales en sí en el proceso de elaboración para que formen los compuestos in situ.

- El catalizador se emplea en cantidad catalíticamente efectiva, cuya cantidad se halla comprendida normalmente entre 0,01 y 20 moles por ciento basado en el reactivo de nitrilo. Un grado preferente de concentración es el comprendido entre 0,5 y 2 moles por ciento basado en el nitrilo.
- 15.

- Las materias primas para la reacción son nitrilos orgánicos, particularmente nitrilos aromáticos y, mejor aún, tereftalonitrilo. El nitrilo se hace reaccionar con alcoholes polihídricos que comprenden específicamente etilenglicol, propilenglicol y butilenglicoles; asimismo se pueden emplear alcoholes trihídricos tales como el glicerol. La relación molar de alcohol dihídrico a nitrilo es en general de aproximadamente 2 a 1 a 50 a 1, siendo preferibles los niveles de 5 a 1 a 10 a 1.
- 20.
- 25.

- Según se describe en la patente estadounidense 2.921.088 es preferible realizar la reacción en presencia de, por lo menos, la cantidad teórica de agua
- 30.



con el fin de facilitar la reacción.

5. Se pueden emplear temperaturas de reacción del orden de 100° a 300°, siendo preferible las temperaturas del orden de 170° a 250°C. Un procedimiento particularmente preferido de realizar la reacción comprende el hacer pasar un chorro de agua saturada de nitrógeno a través de la mezcla de la reacción durante dicha reacción. Esto facilita la eliminación del amoniaco que se desprende de la reacción.
10. Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la práctica del invento proporcionado al mismo tiempo ilustraciones, a título de comparación, de las importantes ventajas que se alcanzan por el uso de un catalizador de hierro, estaño o plomo en contraste con las técnicas empleadas anteriormente al presente invento.
- 15.

EJEMPLO 1

20. Se cargó un reactor equipado con condensador de reflujo refrigerado por agua con 20 gramos de tereftalonitrilo, 100 gramos de etilenglicol, 6 gramos de agua y 0,3 gramos de acetato férrico básico. Se calentó la mezcla a temperatura de reflujo y se pasó de una forma continua nitrógeno saturado de vapor de agua a través de la mezcla. Los gases de salida se borbotearon a través de un depurador que contenía HCl 1N. La temperatura de reflujo era en general de 180° a 190° aproximadamente. Al cabo de 11 horas se había eliminado el 100% de la cantidad teórica^{de} amoniaco.
- 25.

30. Se filtró la mezcla de la reacción a la temperatura de la reacción para separar el catalizador y al enfriarse el producto filtrado se precipitó tereftalato



- de dihidroxietilo en forma cristalina. Al filtrarlo, lavarlo con agua fria y secarlo, se obtuvieron 32 gramos de producto. El filtrado se destiló a presión reducida para extraer el glicol y de esta forma se obtuvieron 6 gramos más de producto. El rendimiento general de producto basado en el tereftalonitrilo fué del 96%.
- 5.

EJEMPLO 2

- Se repitió el ejemplo 1, empleando 0,3 gramos de cloruro ferroso ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Al cabo de 11 horas se eliminó el 85% del amoniaco teórico y se obtuvo un rendimiento total del 80% de tereftalato de dihidroxietilo.
- 10.

EJEMPLO 3

- Se repitió el ejemplo 1 empleando 0,25 gramos de cloruro férrico (FeCl_3). Al cabo de 11 horas se eliminó el 80% del amoniaco teórico y se obtuvo un rendimiento total del 76% de tereftalato de dihidroxietilo.
- 15.

EJEMPLO 4

- Se repitió el Ejemplo 1 empleando 0,3 gramos de cloruro estannoso. Al cabo de 11 horas se eliminó el 97% del amoniaco teórico y se obtuvo un rendimiento del 92% de tereftalato de dihidroxietileno.
- 20.

EJEMPLO 5

- Se repitió el ejemplo 1 empleando 0,5 gramos de acetato de plomo. Al cabo de 11 horas se había eliminado el 100% del amoniaco teórico y se había obtenido un rendimiento total del 97% de tereftalato de dihidroxietilo.
- 25.

EJEMPLO 6

- Se repitió el ejemplo 1 empleando 0,43 gramos
- 30.



de cloruro de plomo. Al cabo de 7 horas se había eliminado el 100% del amoniaco teórico y se había obtenido un rendimiento total del 98% del tereftalato de dihidroxietilo.

5. EJEMPLO DE COMPARACION

A titulo de contraste, cuando se repitió el ejemplo 1 a excepción de que no se añadió catalizador, al cabo de 30 horas de reacción solamente se había desprendido el 48% del amoniaco teórico. Cuando se comparan estos resultados con los resultados de los ejemplos precedentes, se hacen evidentes las ventajas extraordinarias que ofrece la práctica del presente invento.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del presente invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles a modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica bajo el nº Ser. 570.181, de fecha 4 de Agosto de 1966, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento de obtención de carboxilatos aromáticos a partir de nitrilos orgánicos", caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.- Procedimiento de obtención de carboxilatos aromáticos a partir de nitrilos orgánicos

343835



5. mediante reacción en fase líquida de un nitrilo aromático y un alcohol polihídrico alifático inferior, con eliminación de amoniaco, caracterizado porque dicha reacción se realiza en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de un metal elegido del grupo consistente en hierro, estaño, plomo o mezclas de los mismos.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador se halla presente en una cantidad comprendida entre 0,01 y 20 moles por ciento, preferentemente entre 0,5 y 2 moles por ciento, basado en el nitrilo aromático.
15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación molar de alcohol polihídrico alifático a nitrilo aromático es de 2-50 a 1, preferentemente de 5-10 a 1, aproximadamente.
20. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, al menos, se halla presente la cantidad teórica de agua.
25. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se hace reaccionar tereftalonitrilo con etilenglicol, en presencia de un ligero exceso de agua.
30. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque se hace pasar un chorro de agua saturada de nitrógeno a través de la mezcla de reacción.
- 7ª.- Procedimiento de obtención de carboxilatos aromáticos a partir de nitrilos orgánicos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

343835

4 AGO



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

Madrid,

4 AGO. 1967

HALCON INTERNATIONAL INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MÓDET
p. p. Firmado A. GARCIA BRAVO