



1971

PATENTE DE INVENCION

Cas 313

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CL. C-07
SUBCLASE C

361012

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO E INSTALACION PARA LA PURIFICACION DE ESTERES PESADOS".

Solicitante Société Anonyme: BELLE-BEZONS , entidad francesa, residente en :
79 SAINT-LEGER-lès-MELLE, Deux-Sèvres, Francia.

La presente invención se refiere a la purificación de ésteres pesados que son principalmente los ésteres de punto de ebullición elevado utilizables como plastificantes o como lubricantes; se trata más particularmente de ésteres que derivan de monoácidos o de

5.



5. poliácidos, tales como diácidos, triácidos o tetra-ácidos carboxílicos, aromáticos o alifáticos, por ejemplo, los ácidos ftálicos, etil-2-hexanóico, adípico, sebácico, azeláico, trimelítico, ciclopentano-tetracarboxílico, etc., y monoalcoholes alifáticos, por ejemplo, butanol, etil-2-hexanol, decanol, tri-decanol, etc.

10. En la mayor parte de los casos, el éster pesado se obtiene por esterificación entre el alcohol y el ácido o su anhídrido en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. La operación se ejecuta con un exceso de alcohol para que la esterificación del ácido carboxílico sea completa prácticamente. La mezcla reaccional, al término de esta esterificación, es aún ácida y esta acidez se debe, esencialmente, a la presencia de sulfato ácido de alquilo resultante de la esterificación parcial del ácido sulfúrico por el alcohol.

15. El tratamiento tradicional de la mezcla bruta producida por la esterificación comprende una neutralización seguida de un lavado con agua. La neutralización se hace por medio de un agente alcalino, habitualmente la sosa o el carbonato sódico. El sulfato ácido de alquilo, neutralizado de este modo directamente, produce sulfato mixto de alquilo y metal alcalino

20. (sodio) que ulteriormente se elimina en las aguas de lavado del éster.

25. Cuando se opera de este modo, se pierde el alcohol combinado con el ácido sulfúrico en forma de sulfato mixto, que no es recuperable económicamente.

30. Esta pérdida, que está en función directa



de la dosis de catalizador empleado, puede sobrepasar el 1,5% del alcohol transformado en éster deseado.

- Otro inconveniente surge de que el sulfato mixto de alquilo y metal alcalino es generalmente un cuerpo tensio-activo y emulsionante, sobre todo cuando el metal es el sodio y cuando el radical alquilo contiene un número elevado de átomos de carbono, cual es el caso habitual para los ésteres plastificantes, a menudo a base de alcoholes en C_8 en adelante. Esta propiedad del sulfato mixto es desfavorable a las operaciones de decantación necesarias para la neutralización y el lavado del éster. Entraña pérdidas de productos valiosos al estado de emulsión y dificulta la separación de la fase orgánica de la fase acuosa en el transcurso de las decantaciones.
- 5.
- 10.
- 15.

- Finalmente, el sulfato mixto de alquilo y metal alcalino es, incluso al estado de trazas, particularmente perjudicial para las cualidades dieléctricas del éster pesado, cualidades que son corrientemente buscadas en el caso de los ésteres plastificantes. La presencia de trazas de sulfato mixto entraña una mala resistividad transversal del éster. Con relación a ésto, el sulfato mixto es tanto más nefasto cuanto más tensio-activo sea, es decir, cuantos más átomos de carbono contenga, porque entonces es más difícil de eliminar.
- 20.
- 25.

- A dosis un poco mayores, el sulfato mixto es, además, la causa de la inestabilidad y de la descomposición del éster plastificante bajo la acción del calor durante las operaciones de preparación que deban
- 30.



sufrir las masas plásticas que le contienen.

- La presente invención tiene por objeto, permitir la destrucción del sulfato ácido de alquilo presente en la mezcla bruta resultante de la esterificación, en presencia de ácido sulfúrico, de los ácidos (o anhídridos) y alcoholes definidos anteriormente.
5. Según la invención, se hidroliza este sulfato ácido de alquilo calentándolo en presencia de agua, en el mismo seno de la mezcla bruta resultante de la esterificación y previamente a los tratamientos de neutralización y de lavado del éster.
- 10.

- El tratamiento que constituye el objeto de la invención regenera, a partir del sulfato ácido de alquilo, ácido sulfúrico y alcohol, lo que da lugar a la formación de una fase acuosa sulfúrica. Se puede separar ésta de la fase éster, por decantación, o bien neutralizándola directamente en mezcla con la fase éster. En este último caso, se forma un sulfato neutro de metal alcalino, y esta sal, en lugar de provocar la formación de emulsiones, favorece por el contrario las decantaciones. Se elimina muy fácilmente en forma de solución acuosa. Además, a pequeñas dosis es prácticamente inerte sobre la resistividad del éster y sobre la estabilidad al calor.
- 15.
- 20.

- Así, operando según la invención, se suprime en gran parte la pérdida de alcohol que corresponde al sulfato ácido de alquilo, lo que hace prácticamente imposible la formación del sulfato mixto de alquilo y de metal alcalino. De este hecho, se suprimen o se reducen notablemente las pérdidas de productos por emul
- 25.
- 30.



sión y las pérdidas de tiempo en el transcurso de las operaciones.

5. Además, se asegura generalmente al éster pro-
ducto una mayor estabilidad frente al calor y, para
los ésteres plastificantes de uso dieléctrico, una ma-
yor resistividad transversal.

10. En la práctica, el procedimiento de la in-
vención puede ejecutarse simplemente poniendo el pro-
ducto bruto de la esterificación, que contiene el sul-
fato ácido de alquilo a eliminar, en contacto íntimo
con agua a una temperatura conveniente y durante un
tiempo suficiente. Preferentemente, la proporción de
agua con relación a la fase orgánica es superior al 1%
en volumen y no sobrepasa el 50%; las proporciones más
15. convenientes van del 2 al 15%. Preferentemente también,
se opera a una temperatura del orden de 80 a 150° y ba-
jo una presión absoluta de aproximadamente 300 mm de
mercurio a aproximadamente 10 bares. En general, en es-
tas condiciones, se efectúa la hidrólisis del sulfato
20. ácido de alquilo hasta un grado del 85 al 100% en un
tiempo que varía desde aproximadamente 10 segundos a
aproximadamente 90 minutos. Basta a continuación dete-
ner el contacto íntimo, y la fase acuosa, que contiene
prácticamente sólo y en su casi totalidad el ácido sul-
25. fúrico liberado por hidrólisis, se separa fácilmente
de la fase éster, o fase orgánica, por simple decanta-
ción. El coeficiente de reparto representado por la
relación:

30.
$$\frac{\text{concentración de ácido sulfúrico en la fase acuosa}}{\text{concentración de ácido sulfúrico en la fase éster}}$$



es por lo menos igual a 15 y puede incluso llegar a 40. La pequeña acidez que queda en la fase éster separada puede neutralizarse a continuación por la técnica tradicional sin ninguna dificultad. Pero, como se ha dicho, es igualmente posible y a menudo más simple neutralizar, sin ninguna dificultad, las dos fases juntas.

5. Operando con una pequeña proporción de agua, por ejemplo, del orden del 2%, se puede obtener una fase acuosa de una concentración relativamente elevada en ácido sulfúrico, pudiendo alcanzar aproximadamente el 25% en peso. Esta fase acuosa sulfúrica puede entonces enviarse directamente a la zona de esterificación, lo que reduce el caudal de los efluentes ácidos o salinos.

10. En general, un grado de hidrólisis de aproximadamente el 80% del sulfato ácido de alquilo, basta para suprimir en la práctica las dificultades de decantación y las pérdidas por emulsión, incluso en los casos particularmente delicados, por ejemplo, los casos de los ésteres de decilo en adelante. El procedimiento de la presente invención permite sobrepasar netamente este grado de hidrólisis del sulfato ácido sin entrafñar hidrólisis sensible del éster carboxílico deseado.

15. Quede bien entendido que el aparato a utilizar necesita, además de un sistema eficaz para asegurar el contacto íntimo de las dos fases líquidas, materiales que resistan a la corrosión en medio sulfúrico acuoso muy caliente. Todo esto es del dominio de

20.
25.
30.



25 FEB. 1969

las técnicas conocidas.

El procedimiento de la invención puede ejecutarse, bien de modo discontinuo, bien de modo continuo.

5. Para la operación en discontinuo, se puede, por ejemplo, operar en un aparato del tipo Grignard, con revestimiento interior de plomo, de vidrio o de esmalte, y provisto de dispositivos clásicos de agitación, de calefacción, de destilación y de condensación de vapores con posibilidad de reciclar una parte de los líquidos condensados y eliminar el resto. Los cuerpos que destilan en esta operación son el agua y los líquidos orgánicos que comprenden esencialmente alcohol excedente de la esterificación y que arrastra agua utilizada en la operación de esterificación.
10. Estos líquidos orgánicos, lo mismo que el agua, pueden eliminarse en parte y reciclarse en parte.

15. La operación en continuo se efectúa ventajosamente en un reactor atravesado a co-corriente o a contra-corriente por los reactivos, éster bruto y agua, mantenidos en contacto íntimo el uno con el otro, en las condiciones operatorias elegidas, por las técnicas conocidas cuyos detalles se describen a continuación.

20. Las figuras 1 y 2 de los dibujos adjuntos, ilustran dos formas de aparatos que permiten la realización del procedimiento de la invención en continuo.

25. En la instalación de la figura 1, el reactor está constituido por un serpentín provisto de una cámara de vapor o de un calorifugado eficaz 2.

30. Preferentemente, el serpentín es de plomo o



25

- de vidrio. Recibe en su parte inferior por un tubo 3, una mezcla íntima de agua y de producto bruto de esterificación, mezcla formada en un mezclador eficaz 4. Este mezclador recibe, por un tubo 5 provisto de una
5. válvula de regulación 6, agua caliente introducida eventualmente bajo presión y, por un tubo 7, el producto bruto de esterificación. Este, sacado directamente de la base de una columna de esterificación 8 por un tubo 9, se envía, por una bomba 10 y un tubo
10. 11, a un cambiador de calor 12 en el que la corriente de este producto bruto se calienta o se refrigera, si es necesario, de modo que la temperatura elegida para la reacción esté dada por el termómetro 13, por encima del mezclador 4.
15. El mezclador produce la emulsión de la fase acuosa con la fase de éster y esta emulsión debe conservarse a lo largo de todo el camino del reactor (serpentin 1), por ejemplo, proporcionando a los líquidos una velocidad a través del reactor tal que permanezcan en estado de turbulencia.
20. La determinación de esta velocidad se hace evidentemente en función del diámetro del serpentín 1, teniendo en cuenta el tiempo de residencia que deben permanecer los líquidos en el reactor.
25. Los productos que han atravesado el reactor salen por el tubo 14 provisto de una válvula de regulación y/o de purga 15. De la salida se les envía bien a la decantación después de refrigeración, bien a la neutralización (instalaciones no representadas).
30. A esta instalación se la pueden aportar nume-



- rosos cambios de constitución sin salirse por ello del ámbito abarcado por la presente invención, lo esencial es que sea inatacable por el ácido sulfúrico acuoso caliente, y capaz de asegurar el contacto íntimo de las dos fases líquidas a una velocidad de paso conveniente de los mismos. Así, en lugar de un serpentín estrecho, se puede utilizar un cilindro que contenga materiales de relleno, tales como anillos de vidrio o gres, granos de arena o cuarcita, grenalla de plomo, etc.
- 5.
- 10.
- El reactor también puede recibir los reactivos en su parte superior en lugar de su parte inferior y ser atravesado por ellos de arriba a abajo. Alternativamente, puede estar dispuesto en posición distinta a la vertical, por ejemplo, horizontalmente.
- 15.
- Esta instalación puede funcionar bajo presión, y es recomendable que ésta baste para que la mezcla de las dos fases líquidas no produzca vapores en el reactor a la temperatura de trabajo.
- 20.
- En la instalación de la figura 2, el reactor está formado por una columna de destilación 16. Esta puede ser una columna de platos de borboteo o una columna de relleno; o incluso preferentemente, como se la ha representado aquí, una columna mixta que comprenda a la vez una zona de platos y una zona de relleno. Esta última constituye ventajosamente la parte superior de la columna y sirve entonces para facilitar la separación rápida en la cabeza, del agua arrastrada utilizada durante la operación de esterificación. En este caso, la porción de columna que contiene los pla-
- 25.
- 30.



tos trata una mezcla cuya fase orgánica consiste esencialmente en éster y eventualmente en alcohol excedente.

5. La columna 16 recibe en su parte superior, por un tubo 17, el éster bruto a tratar procedente de la base de la columna de esterificación 18 por medio del tubo 19 y una bomba 20. Recibe de este modo en su base vapor de agua vivo, por un tubo 21 provisto de una válvula de regulación 22.

10. La operación continua así ejecutada con destilación concomitante permite, por una parte eliminar directamente el agua arrastrada y todo o parte del alcohol excedente utilizado durante la esterificación y, por otra parte, asegurar un buen contacto de las dos fases líquidas sobre los platos de borboteo o en el seno del relleno.

15. Los vapores de cabeza de la columna 16 que abandonan ésta por el tubo 23 se licuan en un condensador 24. El líquido condensado pasa por un tubo 25 a un decantador 26. La capa superior de la decantación, esencialmente constituida por agua arrastrada y eventualmente de cualquier otra parte de alcohol excedente, se elimina por un tubo 27. La capa inferior (capa acuosa) se elimina en parte por un tubo 28 provisto de una válvula de regulación 29, el resto se recicla a la cabeza de la columna 16 por un tubo 30.

20. En la operación en columna de destilación, la relación de la fase acuosa a la fase de éster es, preferentemente, superior al 5% en volumen. Se regula fácilmente esta relación por regulación conveniente de la eliminación de la capa acuosa del decantador por

25. 30.



el tubo 28, todo el exceso de esta capa acuosa vuelve a la columna por el tubo 30, como se acaba de decir.

5. El éster deseado y la solución de ácido sulfúrico resultante de la hidrólisis del sulfato ácido de alquilo se eliminan por la base de la columna por un tubo 31 provisto de una válvula de regulación 32.

10. Finalmente, t_1 , t_2 y t_3 representan termómetros que permiten medir la temperatura en la base, en el último plato y en los vapores de cabeza, respectivamente.

15. La columna, sus platos y su relleno se construyen de materiales que resistan al ácido sulfúrico acuoso caliente, tales como plomo, vidrio, gres, Teflon, grafito, o acero revestido de una de estas materias.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran diferentes maneras de ejecución del procedimiento de la invención.

EJEMPLO 1 -

20. Se trata en discontinuo, en un aparato del tipo Grignard equipado como se ha descrito anteriormente, un producto bruto de esterificación para la producción de ftalato de dibutilo, este producto tiene la composición siguiente ponderal:

25.	ftalato de dibutilo	55,0 %
	butanol (que contiene trazas de óxido de butilo)	44,45 %
	sulfato ácido de butilo	0,55 %

30. lo que representa una acidez de 0,0357 equivalente por Kg.



25 FEB. 1969

Para realizar el tratamiento, se calienta la mezcla, en el aparato, con agua, a la presión atmosférica y bajo agitación, manteniendo una débil ebullición. La tabla I siguiente da los resultados de dos ensayos (ensayos 1 y 2).

5.

EJEMPLO 2 -

En el aparato del ejemplo 1, se trata en discontinuo un producto bruto de esterificación para la producción de ftalato de di(etil-2-hexilo), este producto tiene la composición siguiente:

10.

Ftalato de di(etil-2-hexilo).....	80	%
Etil-2-hexanol	6,4	%
Ciclohexano (arrastrador de agua) ..	12,4	%
Ftalato ácido de etil-2-hexilo.....	0,15	%
Sulfato ácido de etil-2-hexilo.....	1,05	%

15.

Se opera como en el ejemplo 1. Se ajusta la temperatura de ebullición a un valor deseado, bien por adición (para una temperatura de 89 a 91°), bien por eliminación (para una temperatura de 100 a 103°) de un poco de ciclohexano.

20.

La tabla I adjunta da los resultados de los seis ensayos (ensayos 3 a 8).

EJEMPLO 3 -

En el aparato del ejemplo 1, se trata en discontinuo un producto bruto de esterificación para la producción de ftalato de di-tridecilo, este producto tiene la composición siguiente:

25.

Ftalato de di-tridecilo	80,67	%
Tridecanol	6,1	%
Ciclohexano	11,9	%

30.



2

Ftalato ácido de tridecilo	0,05 %
Sulfato ácido de tridecilo	1,28 %

5. Se opera como en el ejemplo 2, con la única diferencia de que el último ensayo (Nº 14) en lugar de trabajar a la presión atmosférica se utiliza una presión efectiva de 2,1 a 2,7 bares para alcanzar una temperatura más elevada.

La tabla I da los resultados de los seis ensayos (ensayos 9 a 14).

10. EJEMPLO 4 -

En la instalación del ejemplo 1, se trata en discontinuo un producto bruto de esterificación para la producción de etil-2-hexanoato de etil-2-hexilo, este producto tiene la composición siguiente:

15. Etil-2-hexanoato de etil-2-hexilo	78,3 %
Etil-2-hexanol	7,96 %
Ciclohexano	12,3 %
Etil-2-hexanoico libre (no transformado)..	0,6 %
Sulfato ácido de etil-2-hexilo	1,38 %

20. Se opera como en el ejemplo 2. La tabla II adjunta da los resultados de los tres ensayos.

EJEMPLO 5 -

25. Se opera en continuo en una instalación, tal como la representada en la figura 1 del dibujo, con la única diferencia de que el reactor, en lugar de ser un serpentín, es un cilindro vertical de vidrio, que contiene como relleno arena de cuarcita que ocupa el 57% del volumen interno global del reactor. En esta instalación se trata el mismo producto de esterificación que en el ejemplo 3, el funcionamiento de la misma, es

30.

25



el que se ha descrito anteriormente.

5. En esta serie de ensayos, se hace variar la temperatura de operación por aplicación de presiones, tales que la mezcla reaccional no puede vaporizarse en el reactor. Se hace variar también la relación de las fases, $\frac{\text{agua}}{\text{producto bruto}}$, y el tiempo de residencia en el reactor. El tiempo de residencia se define por la relación V/D siendo V el volumen interno global del reactor y D el caudal total de la mezcla de las dos fases, estando tomados todos los valores a una temperatura de 20°.

10. Las medidas y los análisis se efectúan cada vez sobre una muestra media de la emulsión tomada durante un tiempo de residencia superior a 20 minutos y después de una marcha equilibrada de la instalación de varias horas en régimen estacionario.

15. La tabla III adjunta, da los resultados de los nuevos ensayos (ensayos 18 a 26). Para los seis últimos, no se han dado más que los valores extremos de los parámetros operatorios y los resultados.

20. EJEMPLO 6 -

25. En la instalación de la figura 5, se trata en continuo el mismo producto bruto de esterificación del ejemplo 2 procediendo igualmente a una serie de ensayos en los que se hace variar la temperatura, la presión, la relación de las fases y el tiempo de residencia.

La tabla III da los resultados de los siete ensayos (ensayos 27 a 33).



EJEMPLO 7 -

25 FEB 1969

Se opera en continuo en una instalación tal como la representada en la figura 2 del dibujo. El fus-
 te de la columna 16 es de vidrio, contiene en su parte superior (de 75 mm de diámetro y 75 cm de altura) un
 5. relleno de anillos Rasching de vidrio y, en su parte media (de 50 mm de diámetro y de 1,1 m de altura), 10 platos perforados de politetrafluoretileno. El pie de la columna está constituido por un matraz de vidrio de
 10. 4 litros de capacidad, lleno de líquido hasta casi la mitad. En esta instalación, se trata el mismo producto de esterificación que en el ejemplo 2.

Las condiciones operatorias son las siguientes:

- Grado de introducción del producto bruto
15. por el tubo 17 5,5 litros/hora
- Grado de introducción de vapor de agua a
- 100° por el tubo 21 2,05 kg/h
- Eliminación de capa acuosa por el tubo 28.. 1,47 litros/h
- Eliminación de capa de ciclohexano +
20. etil-2-hexanol por el tubo 27 0,84 "
- Eliminación de agua por el tubo 31 0,58 "
- Eliminación de ftalato por el tubo 31.... 4,66 "
- Temperatura en la base (t_1) 101°
- Temperatura en el plato superior (t_2).... 98-99°
25. Temperatura en la cabeza (t_3) 96,5-97°
- Tiempos de residencia total de los líqui-
 dos en el conjunto de los 10 platos, aprox. 9 minutos
- Tiempos de residencia total de los líqui-
 dos en el matraz, aproximadamente 21 minutos



25 FEB. 1969

- Después de varias horas de marcha estacionaria, se toman muestras de la fase éster y de la fase acuosa que salen por el tubo 31. El análisis de estas muestras señala que el grado de hidrólisis del sulfato ácido de etil-2-hexilo sobrepasa el 95% y que la pérdida de ftalato de di(etil-2-hexilo) por hidrólisis es inferior al 0,025%.
- 5.



T A B L A I.

25 FEB. 1969

Nº del ensayo	Temperatura (°C)	Relación agua producto bruto (%)	Tiempos de contacto para obtener la temperatura fijada (mn)		Grado de hidrólisis del sulfato ácido (%)	
			para obtener la temperatura fijada (mn)	a la temperatura fijada (mn)	del sulfato ácido (%)	del ftalato (%)
1	92-99	2,7	5	5	75	
				15	82	
				30	≠ 100	≠ 0,03
				60	100	≠ 0,26
2	95-98	10	6	0	68	
				25	80	
				60	90	
				120	99	0,03
3	89-91	10	5	15	58,5	0,03
4	100-103	2	6	15	81	0,35
5	100-103	5	6	15	94,3	0,12
6	100-103	10	6	15	97,5	0,08
7	100-103	20	6	15	96	0,05
8	100-103	10	6	25	99,6	0,08
9	80	10	4	2	18	
				17	75	
				30	84	
				90	≠ 90	
10	94-96	10	5	3	25	
				7	≠ 80	
				15	≠ 84	
				30	86	
				60	90	
				120	90,5	≤ 0,12
11	94-96	5	5	30	86,3	
				90	90	0,15
12	94-96	20	5	30	86,2	
				90	90	0,10
13	100-103	10	5	8	87,9	0,08
				30	88,5	
				60	90,3	0,10
14	114-120	10	9	5	95	0,135



25 FEB. 1969

T A B L A II.

Nº del ensayo	Temperatura (°C)	Relación agua producto bruto (%)	Tiempos de contacto para obtener a la temperatura fijada (mn)		Grado de hidrólisis del sulfato ácido (%)	
			la temperatura fijada (mn)	a la temperatura fijada (mn)	del sulfato ácido (%)	del etil-2-he xanoato (%)
15	80-83	10	5	15	22,4	0,008
16	90-92	10	6	15	77,3	0,015
17	100-101	10	6	15	99,77	0,023

T A B L A III.

Nº del ensayo	Temperatura (°C)	Presión efectiva (Kg./cm ²)	Caudal D to tal (litros por hora por cm ³ de sección del reactor)	Tiempo de residencia global	Relación agua producto bruto (%)	Grado de hidrólisis	
						del sulfato ácido (%)	del ftalato (%)
18	116	2,6	1,94	6mn 42s	12,2	99	< 0,01
19	120	2,9	3,48	3mn 45s	15	≠ 100	0,05
20	127	3,9	7,60	1mn 43s	6,6	100	≤ 0,02
21	132	5	10,4	1mn 15s	6,6	95	0,02
26	134		13	1mn	7,2	100	0,04
27	125	5	10,9	1mn 12s	5	87	
28	135	6	11,05	1mn 11s	1,94	94	0,03
29	135	6	11,65	1mn 7s	5,2	94	≤ 0,008
30	135	6	11,05	1mn 11s	8	97	0,003
31	135	6	11,05	1mn 11s	10,8	95	
32	135	6	11,05	1mn 11s	12,6	80	0,003
33	135	6	11,05	1mn 11s	20	35	

Las presiones están medidas a la salida del serpentín de reacción.



- N O T A -

25 FEB. 1969

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de 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 Francia, con fecha 26 de febrero de 1968, bajo el número 478/Deux-Sèvres, acogiéndose 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: "PROCEDIMIENTO E INSTALACION PARA LA PURIFICACION DE ESTERES PESADOS"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- 1ª.- Procedimiento para la purificación de ésteres pesados, producidos por esterificación de un alcohol con un ácido carboxílico, o su anhídrido, en presencia de ácido sulfúrico, caracterizado porque comprende hidrolizar, en el seno de la mezcla bruta resultante de la esterificación, el sulfato ácido de alquilo producido por la acción del ácido sulfúrico sobre el alcohol, calentar esta mezcla bruta, que contiene el mencionado sulfato ácido, en presencia de agua y previamente a los tratamientos clásicos de neutralización y lavado del éster.
- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se opera calentando la mezcla bruta de esterificación manteniéndola en contacto íntimo



con el agua.

5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la proporción de agua con relación a la fase orgánica está comprendida entre el 1 y el 50%, y preferentemente entre el 2 y el 15% en volumen.

10. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura de calefacción es de 80 a 150°C.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se opera bajo una presión absoluta de aproximadamente 300 mm de mercurio hasta aproximadamente 10 bares.

15. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la duración de la reacción es de 10 segundos a 90 minutos.

20. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque después de la reacción de hidrólisis, se detiene el contacto íntimo de las fases líquidas, se separa la fase acuosa sulfúrica de la fase éster por decantación y, si es preciso, se neutraliza la acidez restante de la fase éster.

25. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la proporción de agua con relación a la fase orgánica es del orden del 2% en volumen y se recicla directamente a la zona de esterificación la fase acuosa sulfúrica separada.

30. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque después de la reacción de hidrólisis, se neutraliza directamente la fase acuosa sulfúrica



en mezcla con la fase éster.

5. 10ª.- Instalación para realizar el procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende un reactor continuo atravesado a co-corriente o a contra-corriente por los reactivos.
10. 11ª.- Instalación según la reivindicación 10ª, caracterizada porque el reactor continuo está constituido por un serpentín rodeado de una camisa de vapor o calorifugado y es atravesada a co-corriente por los reactivos.
15. 12ª.- Instalación según la reivindicación 10ª, caracterizada porque el reactor continuo está formado por un cilindro que contiene un material de relleno.
15. 13ª.- Instalación según la reivindicación 10ª, caracterizada porque se asegura el mantenimiento del contacto íntimo de las fases líquidas en el reactor continuo haciendo pasar los reactivos a régimen turbulento.
20. 14ª.- Instalación según la reivindicación 10ª, caracterizada porque la presión en el reactor continuo es tal que impide la emisión de vapores en el reactor a partir de la mezcla de las dos fases líquidas a la temperatura de operación.
25. 15ª.- Instalación según la reivindicación 10ª, caracterizada porque el reactor continuo es una columna de destilación que contiene platos y/o relleno recibiendo dicha columna en su cabeza la mezcla bruta de esterificación y en su base vapor de agua vivo.
30. 16ª.- Instalación según la reivindicación 15ª,

28 NOV



caracterizada porque dicha columna contiene a la vez platos y un relleno situado por encima de la zona de los platos.

5. 17ª.- Instalación según las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque en la columna de platos y/o relleno, la relación de la fase acuosa a la fase éster se mantiene a más de 5% en volumen por regulación de la eliminación de una parte de la fase acuosa obtenida por decantación del destilado y
10. reciclo, en la cabeza de la columna, del resto de esta fase acuosa.

15. 18ª.- Procedimiento e instalación para la purificación de ésteres pesados; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo que se acompaña.

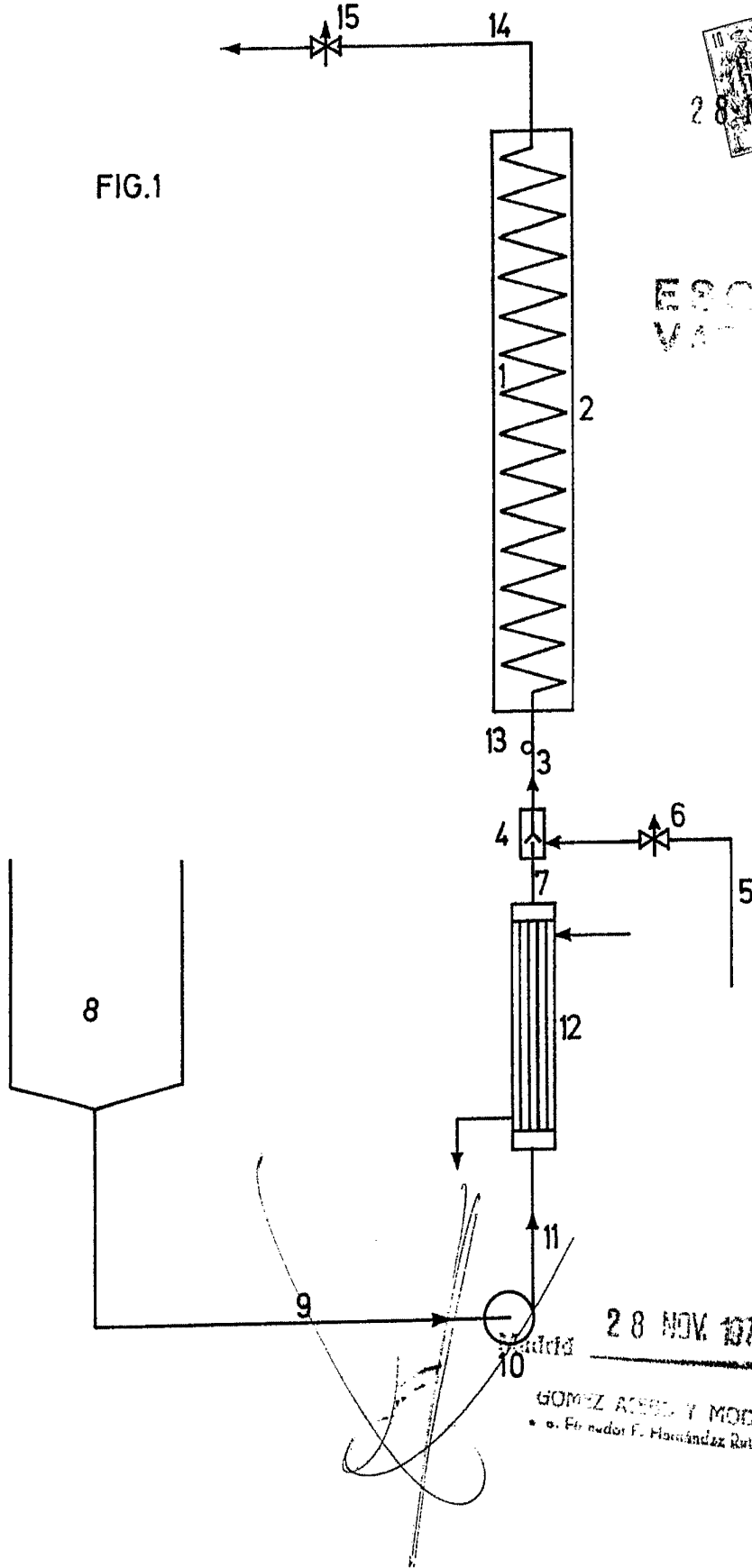
Esta Memoria consta de veintidos hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 NOV 1970

Société Anonyme: MELLE-BEZONS,

L. GOMEZ ACEBO Y MODOY
e. s. Firmado: F. Hernández Ruiz

FIG.1



28 NOV 1970

ESCUELA
VALENTIN

28 NOV 1970

GÓMEZ ACEVEDO Y MODER
• o. En nombre de la Administración

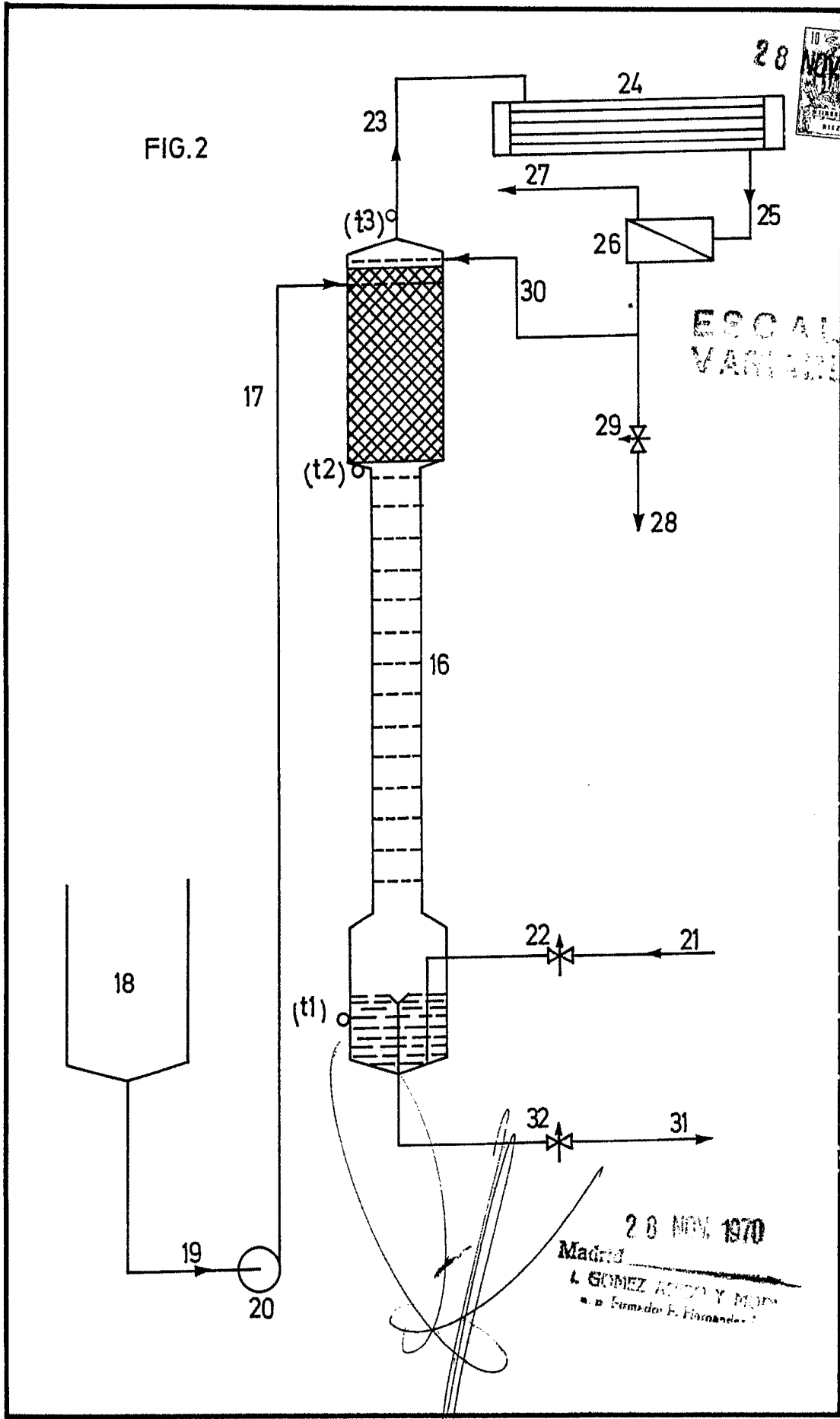


FIG. 2

ESCALA
VARIABLE

28 NOV. 1970

Madrid
L. GOMEZ ARIZA Y MAESTRO
c. d. Firmado: E. Fernandez