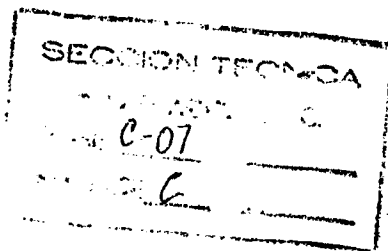


368127

PATENTE DE INVENCION

Cas 320



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento continuo para la fabricación de ésteres



Solicitante: SOCIETE ANONYME: MELLE-BEZONS,
entidad francesa, residente en
79-Saint-Léger-Lés-Melle, (Deux-Sèvres).
Francia.

La presente invención se refiere a un
procedimiento de fabricación en continuo de ésteres.

En la patente francesa 1.399.653 la En-
tidad solicitante ha descrito un procedimiento conti-
nuo de preparación de ésteres que tienen un punto de

5.



-2-

- ebullición mas elevado que el del alcohol y el del ácido que les han dado origen, procedimiento que se caracteriza porque la mezcla reaccional bruta procedente del reactor, y que contiene alcohol, ácido, éster y agua se introduce en continuo en la parte central de una columna de destilación dividida en dos sectores distintos, preferentemente superpuestos y que sirven uno de ellos, el sector inferior, para el agotamiento del éster y el otro, el sector superior para la deshidratación de la mezcla; siendo calentada la sección de agotamiento en su base; se introducen los vapores procedentes de la parte superior de la sección de agotamiento en la base de la sección de deshidratación, se reenvía al reactor una parte al menos del líquido de cola de la sección de deshidratación, que contiene alcohol y ácido excedentes, se introduce en la parte superior de la sección de agotamiento un líquido cuya composición corresponde al menos, aproximadamente a la del líquido de cola de la sección de deshidratación, siendo extraído este líquido con tal fin a un nivel de la instalación correspondiente a la base de esta última sección, se extrae el éster de la base de la sección de agotamiento y se extrae el agua de la parte superior de la sección de deshidratación, después de la decantación de un hetero-aceotropo acuoso formado en esta última sección. Este hetero-aceotropo puede ser formado con ayuda de un tercer cuerpo insoluble en agua y fácilmente separable del alcohol y del éster, siendo este tercer cuerpo ya sea por ejemplo un hidrocarburo o bien un éster relativamente volátil
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



del que se provoca la formación in situ introduciendo en la columna una pequeña cantidad de un ácido o de un alcohol más volátiles respectivamente que el ácido y el alcohol constitutivos del éster principal a producir.

5.

La presente invención se refiere a unas mejoras aportadas en este procedimiento anterior para mejorar su funcionamiento en ciertos casos.

10.

Se ha observado, en efecto, que el caso de ciertos ésteres, mas particularmente el acetato de metoxi-etilo $\text{CH}_3\text{-COO-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-CH}_3$ e igualmente el acetato de etoxi-etilo $\text{CH}_3\text{-COO-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$, el propionato de metoxi-etilo, el acetato de n-amilo y el acetato de n-butilo, la separación del acetropo binario ácido-

15.

éster dirige el funcionamiento de la sección de agotamiento de la mezcla reaccional y que, para que esta separación se realice a la vez lo mas completamente posible y en las condiciones económicamente mas favorables, es necesario ejecutarla a una presión (medida en

20.

la cabeza de la sección de agotamiento) superior a la presión atmosférica. La influencia de la presión operativa es muy notable y la separación de la mezcla binaria ácido-éster se efectúa tanto mejor cuanto que esta presión sea mas elevada.

25.

En cambio, si se aumenta la presión operativa en el conjunto de la instalación, se conduce a temperaturas demasiado elevadas en el reactor, lo que provoca la formación indeseable de alcohol y de glicol por división del grupo alcoxi (metoxi o etoxi) del

30.

alcoxi-alcohol puesto en práctica y por tanto la for-



17 JUN. 1963

-4-

mación parásita de los ésteres correspondientes.

Habida cuenta de estos fenómenos, el procedimiento de la presente invención se caracteriza esencialmente porque se opera, en la sección de agotamiento, a una presión (medida en la cabeza de la sección) superior a la presión atmosférica y, en la sección de deshidratación, a una presión (medida en la cabeza de la sección) que no sobrepasa la presión atmosférica. Sin embargo, aunque trabajando a presiones diferentes, estas dos secciones de la columna pueden, al igual que en el procedimiento anterior, utilizar para su funcionamiento un solc y al mismo flujo de calor: el que se proporciona en la base de la sección de agotamiento.

Preferentemente, la presión en la sección de agotamiento, medida en la parte superior de esta sección, es a la vez superior a la presión que reina en la base de la sección de deshidratación y comprendida entre la presión atmosférica y una presión absoluta de 3.500 mm de mercurio aproximadamente, en tanto que la presión en la sección de deshidratación, medida en la parte superior de esta última sección, es del orden de 100 a 760 mm de mercurio. En la práctica, la presión en la sección de agotamiento está limitada por lo alto por las posibilidades de cambio calorífico entre el dispositivo de calentamiento previsto en la base de esta sección y el líquido presente en esta base. Depende, además, de la fragilidad del éster deseado a la acción de las altas temperaturas.

Para adaptar el aparato de la patente 1.399.653 para la puesta en práctica del procedimien-



JUN. 1969

5. to de la presente invención, es preciso prever una válvula clásica de expansión de vapores en la tubería por la que son enviados los vapores de la cabeza de la sección de agotamiento a la base de la sección de deshidratación, y un dispositivo de regulación de la presión absoluta en la cabeza de esta última sección.

10. En la descripción detallada que sigue se hará referencia a los dibujos adjuntos, que representan a título de ejemplo no limitativo, aparatos en los que se puede realizar el procedimiento objeto de la invención. Las particularidades que resultan tanto de los dibujos como del texto forman, bien entendido, parte de la citada invención.

15. En el aparato de la figura 1, la reacción tiene lugar en un reactor 1 que está cargado de un catalizador sólido, insoluble en la mezcla reaccional, mas particularmente una resina cambiadora de iones. El alcohol reaccional se introduce en un punto cualquiera de un circuito constituido por el reactor 1, una tubería 7 la base de una sección de columna 12 que define la sección de deshidratación, una tubería 11, una bomba 4 y una tubería 5; se puede por ejemplo introducirle por una tubería 2 situada justo a la entrada de la bomba 4.

25. Si el alcohol de alimentación es hidratado, se tiene la ventaja de introducirle por una tubería 2' en la sección de columna 12, en donde se efectúa la eliminación del agua; de suerte que el alcohol hidratado aprovecha, para su deshidratación, el paso del flujo de vapores procedente de la sección 13 que

30.

7 JUN. 1969



-6-

define la sección de agotamiento y calentado en su base.

5. El ácido reaccional ya sea por una tubería 3 o bien, si está hidratado, en la columna, en 2', con el alcohol. Su salida de la columna, siempre con el alcohol, cada uno de ellos en estado concentrado, se realiza por la tubería 11. La mezcla de los reactivos es enviada por la bomba 4 en el reactor 1, por mediación de la tubería 5 que puede ser calentada por un cambiador de calor 6.

10. La mezcla reaccional procedente del reactor por la tubería 7, y generalmente líquida, es enviada en parte, a través de una válvula 8, a la base de la sección de deshidratación 12 de la columna de destilación 12-13 y, en parte, por una tubería 9 y una válvula 10, a la parte superior de la sección de agotamiento 13 de esta columna. Bajo la acción del calentamiento proporcionado en 14, el éster se concentra rápidamente hacia la base de la sección 13 y se extrae en estado puro en 15.

20. Los vapores procedentes de la parte superior de la sección de agotamiento 13 pasan por una tubería 16 a la base de la sección de deshidratación 12 en la que restituyen así el alcohol excedente, así como el ácido no transformado. La sección 13 trabaja a la presión deseada, como se ha especificado mas arriba, y en la tubería 16 se instala una válvula de expansión 16' merced a la cual la sección 12 trabaja a una presión inferior a la de la sección 13. En esta sección 12 se opera, en la cabeza, la separación de todo el

25.

30.



- agua (agua de reacción y eventualmente agua introducida con él o los reactivos si estos están hidratados), que es arrastrada en forma de un hetero-aceotropo. La cabeza de la sección 12 está prevista para separar las
5. capas heterogéneas producidas después de la condensación del aceotropo. Así pues, los vapores de la cabeza abandonan la sección 12 a través de una tubería 17 y son licuados en un condensador 18, pasando el condensado por una tubería 19 a un decantador 20.
10. En la tubería 19 está ramificada una tubería 24 que, en comunicación ya sea con la atmósfera, o bien con una bomba de vacío, y provista si es necesario de una válvula de regulación 24', sirve para regular la presión absoluta en la sección 12.
15. La capa acuosa formada en el decantador 20 es extraída por una tubería 21. Si contiene un poco de alcohol disuelto, se puede recuperar este tratando dicha capa en una columna de desecación clásica, no representada.
20. La capa orgánica del decantador 20 es reciclada por una tubería 22 a la parte superior de la sección o sector 12.
- A título de variante de realización, el decantador, puede ser instalado en la parte superior
25. de la sección 12, en 20', y el agua es entonces eliminada en 21'. Así pues, se pueden conservar los dos decantadores 20 y 20'; en este caso, el agua es eliminada en 21' y se eliminan por una tubería 23, mediante extracción de una fracción de la capa superior del decantador 20, las pequeñas cantidades de impurezas lige-
- 30.



JUN. 1969

-8-

ras que han podido formarse durante la reacción o que previamente existían en los reactivos puestos en la práctica.

5. El aparato de la figura 2, está concebido para el empleo de un catalizador líquido y no volátil, por ejemplo el ácido sulfúrico. La diferencia de concepción del aparato, en este caso, se manifiesta únicamente en la disposición del circuito reaccional, y es solo esta parte la que se ha representado para compararla con la figura 1.

10.

El reactor 1, constituido por una cuba mantenida en ebullición, se calienta en 6'.

Los productos de la reacción son introducidos bajo forma de vapores por la tubería 7 en la base de la sección de deshidratación 12. De la base de esta sección, la parte superior de la sección de agotamiento 13 es alimentada de líquido por una tubería 9' ramificada sobre la tubería 11, siendo regulado el caudal por una válvula 10'. El excedente del líquido de la tubería 11 retorna al reactor 1 por la tubería 5.

15.

20.

Además de una mayor economía de funcionamiento, como se ha explicado mas arriba, el procedimiento de la presente invención procura todas las ventajas que poseía ya el procedimiento de la patente anterior. Tal es así, que por el presente procedimiento puede obtenerse simultánea y totalmente independientes por una parte en la cabeza de la sección de deshidratación 12, el agua en estado puro, es decir completamente desprovista de los demás productos principales de la reacción (alcohol, ácido y éster), y por

25.

30.

otra, en la base de la sección de agotamiento 13, el éster puro que no contiene ya alcohol, ácido ni agua. En cuanto al alcohol y al ácido, son simultáneamente inyectados, en su totalidad, hacia la parte central de la columna, de donde son extraídos y enviados al esterificador (reactor 1). De esta forma, la reacción es total en el conjunto constituido por el reactor y la columna de separación, de la cual se extraen las cantidades estequiométricas de éster y de agua, o sea justamente la producción de la reacción de esterificación.

El agua es eliminada en la parte superior de la columna de destilación 12-13, por decantación de los hetero-aceotropos que pueden ser formados a partir del alcohol y agua, del éster y agua, o de estos tres cuerpos en conjunto, cuando los constituyentes orgánicos de la mezcla (alcohol y éster) son insolubles en la capa acuosa del decantador. Si el alcohol y el éster, o uno solamente de entre ellos, forman una mezcla hetero-aceotrópica de constituyentes parcialmente miscibles en agua, resulta entonces preferible formar un hetero-aceotropo auxiliar, de punto de ebullición inferior a los que darían el alcohol y/o el éster; igualmente se conseguiría introduciendo un tercer cuerpo en la parte superior de la columna de destilación, como ya se ha explicado mas arriba. Con tal fin, puede emplearse un hidrocarburo, pero, en ciertos casos particulares, es posible utilizar como tercer cuerpo un subproducto de la reacción de esterificación, como por ejemplo un éster mas ligero que se formaría por reacción de pequeñas cantidades de ácido o de alcohol mas volátiles que el áci-



do y el alcohol constitutivos del éster principalmente producido. En este caso, estos compuestos auxiliares pueden, sin inconveniente alguno, ser parcialmente miscibles en agua.

5. El éster deseado es finalmente obtenido en estado puro y exento de toda traza residual de catalizador.

10. Los ejemplos siguientes, no limitativos, ponen de manifiesto las ventajas del procedimiento de la presente invención.

Ejemplo 1 -

Este ejemplo ilustra la fabricación de acetato de metoxietilo.

15. Se alimenta el circuito de reacción de la figura 1, con 191 kg. por hora de metoxi-etanol a través de la tubería 2 y 124 kg de ácido acético por la tubería 3. El caudal a través del circuito, regulado por medio de la válvula 8, es de 7.000 litros por hora.

20. En el reactor 1, que es del tipo cónico, tal como el que se ha descrito en la patente francesa 1.169.924, se suspenden, bajo la acción de la corriente líquida, 2.000 litros de resina cambiadora de iones, del tipo poliestireno-sulfónico.

25. La composición ponderal de la mezcla de reacción que sale del reactor en donde ha sido llevada a la temperatura de 110°C es la siguiente:

30. Acetato de metoxi-etilo : 55 %
Metoxi-etanol : 35 %
Acido acético : 6%



17 JUN. 1969

Agua

: 4 %

5. La sección de agotamiento 13 es alimentada por la tubería 9 a razón de 2.200 kg. de mezcla de reacción por hora, penetrando el resto en la sección de deshidratación 12, por la tubería 8.
- La parte superior de la sección 12 está cargada con benceno (200 kg) para formar un hetero-aceotropo auxiliar.
10. En estas condiciones, si se hacen funcionar las dos secciones 12 y 13 a presión reducida, poniendo la válvula de expansión 16' fuera de servicio y aplicando en la cabeza de la sección 12 una presión absoluta de 380 mm de mercurio, lo que determina en la cabeza de la sección 13 una presión absoluta de 500 mm
15. de mercurio, se extraen por hora: - por la tubería 15: 240 kg. aproximadamente de acetato de metoxi-etilo de calidad mediocre, que contiene además 0,3 % en peso de ácido acético; y por la tubería 21: 36,5 kg aproximadamente de agua.
20. El consumo de calor, en el cambiador 14, representa 1.400 kilocalorías por kilógramo de éster extraído por la tubería 15.
25. En igualdad de condiciones, si se opera con una velocidad de producción de éster cuatro veces mas reducida, el éster extraído en 15 contiene todavía 0,06% en peso de ácido acético y el consumo de calor se eleva a 5.600 kilocalorías por kilógramo de éster extraído.
30. Si por el contrario, en las condiciones indicadas, se opera conforme a la invención, instau-

10 JUN 1967

-12-

5. rando en la cabeza de la sección 13, por mediación de la válvula 16', una presión absoluta de 1.150 mm de mercurio, se obtienen por hora 240 kg. aproximadamente de éster de buena calidad, que sólo contiene 0,008% en peso de ácido acético, en tanto que el consumo de calor es solo de 1.500 kilocalorías por kilogramo de éster extraído.

10. Si, siempre en las mismas condiciones indicadas, se instaura en la cabeza de la sección 12 una presión absoluta de 900 mm de mercurio manteniendo a la vez una presión absoluta de 1.150 mm de mercurio en la cabeza de la sección 13, se recogen sólo por la tubería 15 230 kg/hora de acetato de metoxi-etilo, estando el resto del producto extraído (9 kg) constituido por una mezcla de etileno-glicol y de mono y diacetato de este glicol.

15. Estos diversos ensayos comparativos muestran con claridad que es solamente operando de acuerdo con la presente invención como se obtienen los mejores resultados.

20. Ejemplo 2 -

Este ejemplo ilustra la fabricación de acetato de etoxietilo en el aparato del ejemplo 1.

25. Se alimenta el circuito de reacción, con 427 kg por hora de etoxi-etanol a través de la tubería 2, y 285 kg de ácido acético por la tubería 3. El caudal a través del circuito está regulado a 7.000 litros por hora. El reactor 1 contiene, en estado suspendido, la misma cantidad del mismo catalizador que en el ejemplo 1.

30.

10 JUN 1969

-13-

La composición ponderal de la mezcla de reacción que sale del reactor en donde ha sido llevada a 115°C es la siguiente:

	Acetato de etoxi-etilo	: 60 %
5.	Etoxi-etanol	: 20 %
	Acido acético	: 16 %
	Agua	: 4 %

La sección 13 recibe por hora 2.200 kg de la mezcla de reacción, penetrando el resto en la sección 12. La parte superior de esta última está cargada con benceno como en el ejemplo 1.

En estas condiciones, si se hacen funcionar las dos secciones 12 y 13 a presión reducida, poniendo la válvula 16' fuera de servicio y aplicando a la cabeza de la sección 12 un vacío de 500 mm de mercurio, lo que determine en la cabeza de la sección 13 una presión absoluta de 650 mm de mercurio, la producción de acetato de etoxi-etilo es de 620 kg por hora para un consumo de calor, en el cambiador 14, de 430 kilocalorías por kilogramo de éster extraído en 15.

Si por el contrario se aplica, mediante regulación de la válvula 16', una presión absoluta de 850 mm de mercurio en la cabeza de la sección 13, se puede sin modificar la composición de la mezcla procedente del reactor, aumentar la proporción de los reactivos de partida hasta el punto de la producción pasa de 620 a 850 kg. por hora, en tanto que el consumo de calorías disminuye a 350 kilocalorías por kilogramo de éster extraído.

Este ejemplo muestra igualmente por su par-



7 JUN. 1969

-14-

te el progreso procurado por el procedimiento de la invención.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del
5. 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
10. corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia nº 487/Deux-Sèvres de 12 de junio de 1968 acciéndose, 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
15. se solicita Patente de Invención por 20 años en España:
PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA FABRICACION DE ESTERES;
caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª - Procedimiento continuo para la fabricación de ésteres, que tienen un punto de ebullición mas elevado que el del alcohol y el del ácido que les han dado origen, en el que la mezcla reaccional bruta procedente del reactor y que contiene alcohol, ácido, éster y agua se introduce en continuo en la parte central de una columna de destilación dividida en dos sectores distintos, preferentemente superpuestos y que
25. sirven uno de ellos, para el agotamiento del éster y el otro para la deshidratación de la mezcla, siendo calentada la sección de agotamiento en su base; se introducen los vapores procedentes de la parte superior
30. de la sección de agotamiento en la base de la sección

7 JUN. 1969



-15-

- de deshidratación, se reenvía al reactor una parte al menos del líquido de cola de la sección de deshidratación, que contiene alcohol y ácido excedentes, se introduce en la parte superior de la sección de agotamiento
5. un líquido cuya composición corresponde al menos, aproximadamente a la del líquido de cola de la sección de deshidratación, siendo extraído este líquido con tal fin a un nivel de la instalación correspondiente a la base de esta última sección, se extrae el éster de la
10. base de la sección de agotamiento y se extrae el agua de la parte superior de la sección de deshidratación, después de la decantación de un hetero-aceotropo acuoso formado en esta última sección, caracterizado porque se opera en la sección de agotamiento a una presión superior a la atmosférica y, en la sección de deshidratación, a una presión que no sobrepasa la atmosférica, siendo las presiones en las dos secciones medidas en las
15. cabezas de aquellas.

20. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión en la cabeza de la sección de agotamiento es a la vez superior a la que reina en la base de la sección de deshidratación y comprendida entre la presión atmosférica y una presión absoluta de 3.500 mm de mercurio aproximadamente.
- 25.

3ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión en la cabeza de la sección de deshidratación es del orden de 100 a 760 mm de mercurio.

30. 4ª - Procedimiento según la reivindicación

7 JUN. 1960



-16-

ción 1ª, caracterizado porque la mezcla reaccional bruta procedente del reactor se introduce en la base de la sección de deshidratación.

5. 5ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en el caso del empleo, en el reactor, de un catalizador sólido insoluble en el medio reaccional, el líquido introducido en la parte superior de la sección de agotamiento se extrae de la corriente de la mezcla reaccional bruta que va del reactor a la base de la sección de deshidratación,

10. 6ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el caso del empleo, en el reactor, de un catalizador líquido no volátil, el líquido introducido en la parte superior de la sección de agotamiento se extrae en la base de la sección de deshidratación.

15. 7ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se introduce en la parte superior de la columna de destilación un tercer cuerpo insoluble en agua y fácilmente separable del alcohol y del éster, a fin de que contribuya a la formación del hetero-aceotropo acuoso.

20. 8ª - Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el tercer compuesto es un hidrocarburo, tal como benceno.

25. 9ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se introduce una pequeña cantidad de un ácido o de un alcohol mas volátiles respectivamente que el ácido y el alcohol constitutivos del éster principal a producir, a fin de engendrar,

30.

17 JUN 1969
-17-

a título de tercer cuerpo, un éster mas volátil que el éster principal de la reacción.

5. 10ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se extrae una fracción de la capa orgánica producida por la decantación, para eliminar las impurezas ligeras que han podido formarse durante la reacción o que previamente existían en los reactivos puestos en práctica.

10. 11ª - Procedimiento continuo para la fabricación de ésteres, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

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

17 JUN. 1969
Madrid,
SOCIETE ANONYME BELLE-BEZONS,

GÓMEZ ACEBO Y MODA

