

387363



18 de Mayo de 1941

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>607</u>
SUBCLASE <u>C</u>

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

387363

por "PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION ESTERIFICADORA DE LOS ACIDOS MERCAPTOCARBOXILICOS A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS", a favor de la firma alemana DEUTSCHE ADVANCE PRODUKTION GmbH., residente en 6140 MARIENBERG POST BENSHEIM (Alemania).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento se refiere a un procedimiento para obtener éster orgánico de los ácidos mercaptocarboxílicos a partir de sus soluciones acuosas sin aislamiento de los ácidos mercaptocarboxílicos.

5. Para la síntesis de los ácidos mercaptocarboxílicos es necesario en todos los casos trabajar en soluciones acuosas y a continuación aislar del agua el mercaptoácido. Esto puede verificarse de acuerdo con los conocidos métodos de cristalización, destilación, extracción, o también mediante
10. reacción en un compuesto no soluble en agua.



387363

- El método más económico es la extracción con disolventes orgánicos. Para limitar al efecto la altura de las columnas, o bien el acoplamiento en serie de varias columnas rectificadoras - también mixer settler -, de modo que sean económicamente realizables, debe mantenerse bajo el valor "HETS" (equivalente de altura de una etapa teórica). Esto se consigue mediante la elección de un disolvente orgánico adecuado - de elevado coeficiente de distribución - y mediante la proporción de dosis de la fase orgánica a la fase acuosa.
- 5.
10. Se puede realizar una esterificación del mercaptoácido después de la separación por destilación del absorbente de acuerdo con los métodos conocidos.
15. Para evitar las reacciones secundarias es necesario efectuar la síntesis de los mercaptoácidos en soluciones acuosas fuertemente diluidas. En caso contrario se favorecería grandemente la formación, aquí indeseable, de los ácidos tiodicarboxílicos y ditiocarboxílicos. La concentración de ácido mercaptocarboxílico de la fase acuosa es por consiguiente muy baja; la dosis óptima en absorbente (fase orgánica), para no obstante alcanzar como mínimo un lavado al 98%, es por consiguiente correspondientemente alta. Es decir la proporción del disolvente orgánico a eliminar de nuevo por destilación en la fase orgánica superior que fluye alcanza un múltiplo del ácido mercaptocarboxílico. Los costes de vapor y las pérdidas de destilación son elevados. Estas últimas alcanzan, incluso en el caso de un dimensionado
- 20.
- 25.



387363

5. óptimo de la unidad de destilación al vacío - una unidad de esta clase apenas entra en consideración en la mayoría de los casos -, del orden de un uno por ciento. En estas pérdidas de destilación no están contenidas las pérdidas debidas a reacciones químicas secundarias durante el tiempo de destilación. La carga térmica y la aducción de oxígeno mediante exiguas faltas de estanqueidad de la instalación de destilación al vacío ocasionan sin embargo, en el caso de los ácidos mercaptocarboxílicos durante la destilación al vacío del absorbente, sensibles pérdidas de rendimiento mediante formación de ácidos ditiocarbónicos.
10. Al objeto de limitar los cortes de energía y las pérdidas de destilación y químicas, es por consiguiente ventajoso el emplear como absorbente un disolvente orgánico que hierva fácilmente o también un disolvente orgánico con un punto de ebullición extremadamente elevado, para que de este modo puedan ser eliminados en el más breve tiempo el absorbente o los ácidos mercaptocarboxílicos. Puesto que los puntos de ebullición de los ácidos mercaptocarboxílicos quedan sin embargo relativamente altos y con una carga térmica demasiado fuerte se presenta la descomposición, se le concede preferencia al absorbente que hierve fácilmente y que a la vez presenta una elevada solubilidad para los ácidos mercaptocarboxílicos.
15. Al efecto, los disolventes orgánicos polares proporcionan un coeficiente de distribución más favorable que los no polares. Los disolventes orgánicos polares tienen sin
- 20.
- 25.

387363



5. embargo por lo general la desventaja de que los mismos en la fase acuosa no son completamente insolubles o incluso son miscibles en ella, y además con frecuencia reaccionan con el ácido mercaptocarboxílico en cantidades no despreciables. Su empleo práctico se limita por consiguiente en lo posible.

10. Se ha encontrado que las condiciones óptimas descritas de la obtención extractiva de los ácidos mercaptocarboxílicos a partir de la solución acuosa de reacción se puede combinar de un modo sorprendentemente ventajoso con la obtención de los ésteres de los ácidos mercaptocarboxílicos.

15. En la forma más sencilla podría al efecto realizarse la extracción del ácido mercaptocarboxílico mediante el empleo como absorbente de un exceso múltiplemente estequiométrico del alcohol necesario para la esterificación. Durante la extracción y la eliminación por destilación del exceso de alcohol de la fase orgánica que fluye se esterifica a la vez que sea preciso el obtener el ácido mercaptocarboxílico como producto intermedio. Sin embargo al efecto es necesario un elevado exceso en alcohol para la puesta a punto de las condiciones de extracción técnicamente más favorables.

20. Puesto que el alcohol como absorbente no posee un coeficiente de distribución para los ácidos mercaptocarboxílicos completamente tan bueno como el de otros disolventes orgánicos polares, en comparación con éstos se obtiene

25.



387363

- forzosamente un dimensionado algo más desfavorable de la unidad de extracción y más prolongadas cargas de destilación en la separación del elevado exceso de alcohol. También en el caso de alcoholes superiores queda influenciada desventajosamente la carga térmica debido al elevado punto de ebullición de los mismos.
- 5.

- Las desventajas de la esterificación con el absorbente de la extracción sin aislamiento de los ácidos mercaptocarboxílicos como producto intermedio pueden utilizarse sin embargo sin la citada desventaja, como nosotros hemos encontrado, cuando se adiciona un absorbente orgánico polar no alcohólico a la parte estequiométrica o además de ello un reducido exceso del alcohol deseado para la esterificación. Como absorbentes son especialmente adecuados al efecto mezclas del alcohol con éteres, ésteres y hetrocíclos con contenido de oxígeno.
- 10.
- 15.

- Se ha encontrado de modo sorprendente como combinación especialmente favorable la mezcla de alcoholes de elevado punto de ebullición con tetrahidrofurano. Es decir este último es completamente miscible con agua, aunque forma sin embargo una fase orgánica cuando se lleva a la fase acuosa un contenido de sal. Este es el caso en la solución de reacción del ácido mercaptocarboxílico sin la adición complementaria de sal. Con ello sin embargo, a pesar del ajuste de la fase orgánica, queda siempre contenida una gran parte del tetrahidrofurano en la fase acuosa. Sin embargo si se aplica el tetrahidrofurano al alcohol previsto para
- 20.
- 25.



387363

la esterificación, existe entonces el tetrahidrofurado ampliamente en la fase orgánica.

5. El destilado de este absorbente, que junto a un eventual exceso de alcohol y al agua de reacción de la esterificación contiene el disolvente orgánico polar, puede ser empleado, después de la adición de un nuevo alcohol, sin ningún reacondicionamiento, de nuevo para otras extracciones.

10. En una forma de ejecución preferente del procedimiento de acuerdo con el invento se emplea en primer lugar para una segunda extracción de la fase acuosa, el alcohol utilizado en el absorbente como componente de la esterificación y a añadir de nuevo para una posterior extracción de ácido mercaptocarboxílico. Con ello absorbe casi cuantitativamente junto a las cantidades residuales del ácido mercaptocarboxílico también especialmente el disolvente orgánico polar que ha permanecido en la fase acuosa.
- 15.

20. Para la utilidad técnica del procedimiento del invento resultó sorprendente y no previsible el que la cantidad de alcohol que exactamente se necesita para la esterificación o en el reducido exceso mezclado con otro disolvente orgánico polar proporcionaba las condiciones óptimas para la extracción esterificadora. Con ello se ahorra adicionalmente la destilación de retorno de una parte del disolvente, es decir del alcohol esterificado.
- 25.

La misma destilación no requiere ningún vacío en el caso de disolvente de bajo punto de ebullición, sino

387363



que se puede realizar bajo presión normal. Con ello se impiden ampliamente las reacciones secundarias de los ácidos mercaptocarboxílicos.

5. Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

Una solución reaccional acuosa con 6,6% en peso de ácido tioglicólico, 4,7% en peso de NaCl y 4,5% en peso de Na_2SO_4 , se extrae en contracorriente respecto a 2-etilhexanol en una columna de fondo perforado con 60 fondos. El flujo de la fase acuosa alcanza 14 l/h y el flujo de la fase orgánica 21 l/h. La columna tiene un diámetro de 80 mm y una altura eficaz de 22 m. El coeficiente de distribución es de 1,7. Se obtiene un lavado del 96%. La carga de la fase orgánica alcanza 47 g de ácido tioglicólico/1000 g de 2-etilhexanol.

Durante la extracción se esterifica aproximadamente 8% de ácido tioglicólico. A continuación se separa a 110°C bajo vacío aproximadamente diez veces el exceso de 2-etilhexanol y el agua de reacción a través de un evaporador de circulación y una columna de rectificación, en donde se ha añadido 0,05% en peso de ácido paratoluensulfónico para la esterificación. El tiempo de destilación alcanza 4 horas. Como porción no destilada permanece el éster isooctílico del ácido tioglicólico.

85% del éster bruto es éster isooctílico puro del ácido tioglicólico, el resto es éster isooctílico del ácido tioglicólico y del ácido ditioglicólico. Con ello

387363



durante la destilación al vacío se forma un 5% de productos secundarios indeseables.

La pérdida en 2-etilhexanol durante la destilación al vacío alcanza 10 kg/100 kg del ácido tioglicólico.

5.

Ejemplo 2

- Una solución reaccional acuosa como la indicada en el Ejemplo 1, se extrae a contracorriente respecto a una mezcla de 15% en peso de 2-etilhexanol y 85% en peso de tetrahidrofurano en una columna de fondo perforado, la cual en vez de presentar 60 fondos (ejemplo 1) solamente tiene 30. El flujo de la fase acuosa alcanza 15 l/h, el flujo de la fase orgánica en lugar de 21 l/h (ejemplo 1) solamente 10 l/h. La columna tiene en lugar de 22 m (ejemplo 1) una altura eficaz de solamente 11 m. El coeficiente de distribución es de 10. Se consigue un lavado del 98%. La carga de la fase orgánica alcanza 125 g de ácido tioglicólico por cada 1000 g de absorbente. El 15% en peso del 2-etilhexanol en el absorbente corresponde al requerimiento estequiométrico para la esterificación y un exceso del 20%.

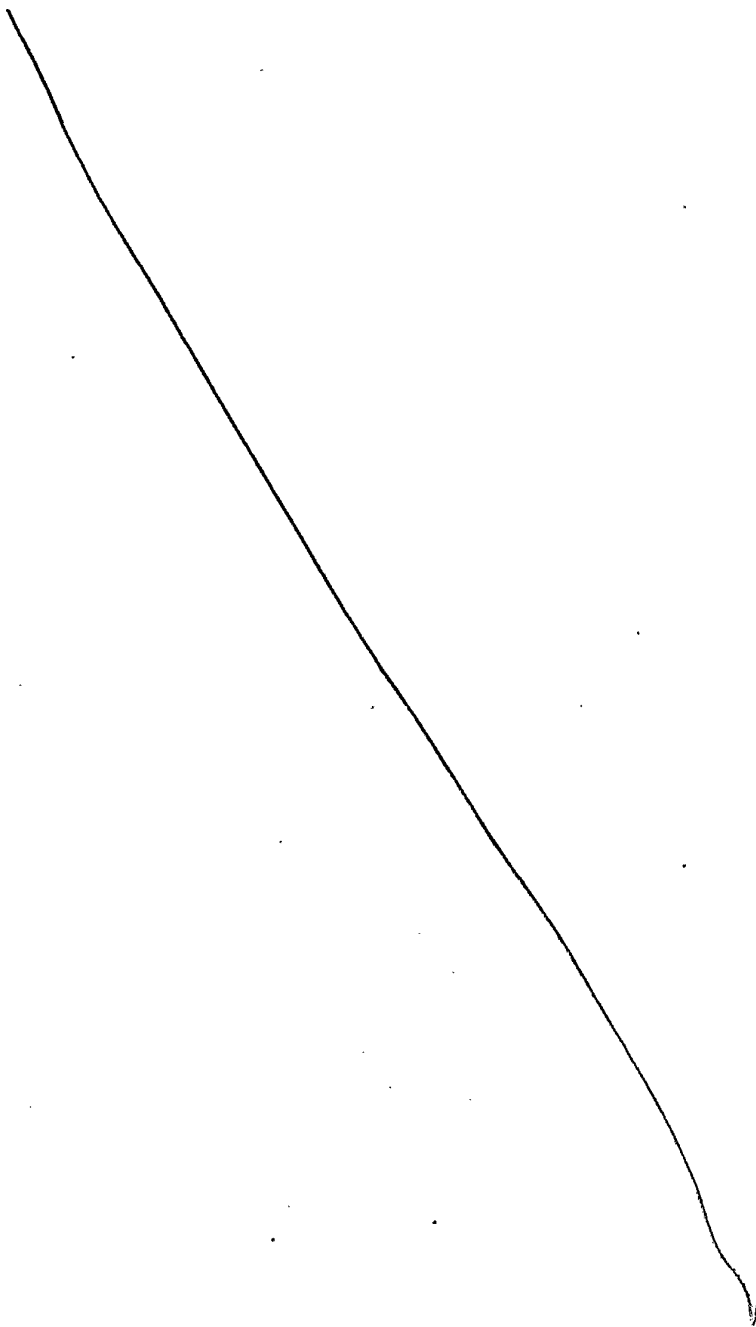
20. Durante la extracción se esterifica aproximadamente el 10% de ácido tioglicólico. A continuación se separa como máximo a 110°C y bajo presión normal el tetrahidrofurano con el exceso de alcohol y el agua de reacción a través de un evaporador de circulación y una columna de rectificación, en donde se ha añadido 0,05% en peso de ácido paratoluensulfónico para la esterificación. El tiempo de destilación al-
- 25.

387363



canza 3 horas. Debido al tiempo de destilación más corto y a trabajarse a la presión normal - ninguna penetración de oxígeno ocasionada por fugas - se forma aquí solamente un 1% de productos secundarios indeseables durante la destilación.

5.



387363



N O T A

5. Descrito el objeto de la presente invención, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana nº P 20 05 375 del 6 de febrero de 1.970.

10. 1.- Procedimiento para la extracción esterificadora de los ácidos mercaptocarboxílicos a partir de soluciones acuosas, caracterizado porque como absorbente se emplea un disolvente orgánico polar en la mezcla con la parte estequiométrica o un reducido exceso del alcohol deseado para la transformación, en donde la esterificación se verifica durante la extracción y durante la subsiguiente destilación de la parte no transformada del absorbente - la cual consta de disolvente y de exceso de alcohol - y del agua de reacción, y el destilado después de añadir el alcohol utilizado se emplea de nuevo para la extracción.

20. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol empleado para la extracción y esterificación de los ácidos mercaptocarboxílicos, se emplea primeramente como fase orgánica dispersa para la extracción del disolvente orgánico polar destilado parcialmente en la fase acuosa con la primera extracción, y la mezcla que fluye a base de alcohol, disolvente orgánico polar y cantidades residuales de ácido mercaptocarboxílico se añade a la fase orgánica para la extracción del ácido mercaptocarboxílico.

14.

387363



3.- Procedimiento, según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por el empleo de tetrahidrofurano como disolvente orgánico polar.

5. 4.- Procedimiento para la extracción esterificadora de los ácidos mercaptocarboxílicos a partir de soluciones acuosas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10. Madrid, a 18 ENE. 1971

p. a.

JAMES ISERN

Rómulo S. S. N. Z. HERRERA

mt.