

406745

CAS PL-206



16

Cl. Cl. A.

CO 7C

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESTERES ALQUILICOS DE ACIDOS CARBOXILICOS", a favor de la firma francesa RHONE-PROGIL, residente en 6, rue Piccini, PARIS 16ème (Francia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos por reacción de un halo-alcano con una sal alcalina del ácido carboxílico en medio hidroorgánico y en presencia de una cantidad catalítica de amoníaco o de derivados orgánicos de éste.

Se sabe que los ésteres alquílicos de los ácidos carboxílicos hallan numerosas aplicaciones en los campos de los disolventes y de los plastificantes para los polímeros. Se sabe también que pueden obtenerse alcoholes grasos de gran pureza por saponificación de dichos ésteres. Existe pues mucho interés en disponer de un procedimiento que permita obtener estos ésteres

406745

16 55



con rendimiento muy alto, y en particular ésteres cuya cadena alquílica sea lineal, porque permiten la obtención de alcoholes grasos lineales.

- La reacción de un halo-alcano con una sal alcalina de ácido carboxílico, catalizada por aminas terciarias tales como la trietilamina, se ha descrito ya (patente francesa nº 1.357.888). Pero en este caso el medio reaccional está constituido por una fase líquida orgánica (halo-alcano) y una fase sólida finamente dispersa (sal alcalina de ácido carboxílico). Ahora bien, la posibilidad de utilizar en forma de solución acuosa la sal alcalina presenta gran interés. En efecto, como ésta se obtiene la mayoría de las veces por salificación de una suspensión acuosa del ácido correspondiente mediante una base alcalina, resulta posible entonces utilizarla en la forma bruta de fabricación, sin tener que recurrir a costosas operaciones de aislamiento, tales como evaporación o atomización. Además, la manipulación de los líquidos es mucho más cómoda que la de los sólidos, sobre todo cuando se actúa en continuo, pues se simplifican entonces considerablemente los problemas de transporte de las materias y de agitación.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El invento del solicitante señala pues un progreso importante en este terreno, ya que permite realizar la esterificación en presencia de agua.
- 25.

El invento se refiere, en efecto, a un procedimiento para la fabricación de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos por reacción entre un halo-alcano y una sal alcalina de ácido carboxílico en medio or-

406745

16 S



gano-acuoso heterogéneo y se caracteriza por calentarse la mezcla reaccional en presencia de una cantidad catalítica de un compuesto nitrogenado que se toma del grupo formado por el amoníaco, las aminas primarias y secundarias y asimismo las aminas terciarias y las sales amónicas cuaternarias que contienen en total 10 átomos de carbono a lo menos.

5. En el curso de sus ensayos, el solicitante ha comprobado que, muy sorprendentemente, los catalizadores activos en el caso de un procedimiento en ausencia de agua, como la trietilamina por ejemplo, demuestran ser prácticamente ineficaces en presencia de agua. En cambio, otros compuestos nitrogenados, no utilizados en ausencia de agua, demuestran ser particularmente activos, en dosis asombrosamente débiles, en el cuadro del procedimiento según este invento.

10. Los halo-alcanos presentan una inercia química relativamente importante, que los distingue netamente en ciertos haluros orgánicos en los que el halógeno está activado por una agrupación vecina, tales como los cloruros o bromuros de alilo. Pueden utilizarse los halo-alcanos puros o técnicos que contengan de 6 a 18 átomos de carbono. Convienen particularmente los compuestos lineales halogenados en alfa, cuya reactividad es más alta que la de los compuestos ramificados, pues permiten, por saponificación ulterior, la síntesis de alcoholes grasos lineales. Se prefieren los bromo-1-alcanos, por la facilidad de su obtención a partir de ácido bromhídrico y olefina; pero pueden utilizarse

406745



igualmente los otros halo-alcanos.

- La sal alcalina de ácido carboxílico puede ser introducida en el reactor en forma cristalizada o prepararse en solución en el reactor por simple reacción de un hidróxido alcalino con el ácido carboxílico o su anhídrido correspondiente. La calidad de la sal utilizada no es factor crítico en el procedimiento y cabe pues emplear una sal pura o una sal técnica. En las condiciones del procedimiento según este invento, reaccionan con los halo-alcanos las sales alcalinas de todos los ácidos carboxílicos. Sin sentar limitación, cabe citar particularmente las sales alcalinas de monoácidos alifáticos tales como el ácido acético, de monoácidos aromáticos tales como el ácido benzoico, de diácidos alifáticos tales como los ácidos maleico, succínico y adípico y de diácidos aromáticos tales como los ácidos orto-ftálico e iso-ftálico.

- Las proporciones relativas de halo-alcano y sal alcalina se eligen ventajosamente de tal modo que la relación del número de moles de halo-alcano al número de agrupaciones de carboxilato se halle alrededor de 1, y preferentemente sea superior a 1. Sin embargo, la utilización de proporciones diferentes no impide la puesta en práctica del procedimiento de este invento.

- La cantidad de agua puede variar dentro de amplios límites y estar comprendida, por ejemplo, entre 50 y 200 g por mol de halo-alcano. Aunque no se excluya la realización de la reacción con cantidades situadas fuera de estos límites, se ha comprobado sin embargo

406745

16 SEP



que una proporción inferior a 50 g por mol de halo-alcano retarda la velocidad de reacción y que una proporción superior a 200 g aumenta el volumen de la masa reaccional sin incrementar en forma interesante el rendimiento.

5.

El catalizador de la reacción puede ser el amoníaco, cualquier amina primaria o secundaria o aún una amina terciaria o una sal amónica cuaternaria que contenga en total 10 átomos de carbono a lo menos. Se eligirán con preferencia los compuestos en los que el nitrógeno no está ligado a un carbono que forme parte de un ciclo insaturado. Entre los compuestos más activos cabe señalar muy especialmente la monoetilamina, la dimetilamina, la monometilamina, la dietilamina y el bromuro de tetrabutylamonio. La cantidad de catalizador

10.

15.

necesaria para obtener una reacción rápida depende de la naturaleza del catalizador elegido. El porcentaje molar de amina respecto a la sal alcalina de ácido carbónico está comprendido generalmente entre 0,5 y 5%. Así, en el caso de aminas ligeras (como la dimetilamina), un porcentaje molar de 1% respecto a la sal alcalina es muy ampliamente suficiente y no representa más que 0,05% del peso de la mezcla de esterificación.

20.

25.

La reacción se lleva a cabo ventajosamente a la presión autógena, aunque no se excluyen presiones superiores. La temperatura se mantiene en la mayoría de los casos entre unos 110 y 250°C, y más especialmente entre 130 y 200°C. Dentro de estos límites puede variar en función de la longitud de la cadena del halo-al-



cano y el ácido puestos en juego y de preferencia aumenta con el aumento de los átomos de carbono. También puede variar en función del catalizador que se elija.

- Se prosigue la reacción por tiempo suficiente para que la sal de ácido se transforme casi totalmente en una mezcla de mono- y/o di-éster de alquilo. En estas condiciones, los tiempos de reacción comprendidos entre 30 minutos y 5 horas son los más corrientes.
- 5.
10. A continuación de la reacción, si se desea saponificar el éster o los ésteres formados para sintetizar alcoholes, se puede, después de eliminar el haluro alcalino formado durante la reacción y que es soluble en fase acuosa, proceder a la saponificación directa de la fase orgánica de la mezcla reaccional,
15. mientras que la separación de los diferentes alcoholes formados se efectúa por simple destilación ulterior.
- En cambio, en el caso de haberse procedido a la esterificación de una sal alcalina de un ácido
20. dicarboxílico y desearse la obtención de los mono- y di-ésteres puros, hay que separar los productos reaccionales. Esto puede efectuarse por cualquier medio conveniente de los que conocen los prácticos. Es posible, por ejemplo, separar primeramente una fase acuosa
25. que contenga el haluro alcalino formado, valiéndose de cualquier medio adecuado, como la decantación, eventualmente después de dilución con agua. Luego se lava la fase orgánica que ha quedado con una solución acuosa de hidróxido alcalino y a continuación con agua; el

406745

16 SEP



5. primer lavado tiene la finalidad de extraer los productos ácidos (como los monoésteres), mientras el segundo permite dar al medio pH neutro. Estos dos lavados pueden efectuarse también en presencia de un tercer cuerpo, como hidrocarburos.

10. Se elimina luego en la fase orgánica así tratada el halo-alcano en exceso, valiéndose de cualquier medio conocido; por ejemplo, arrastre con vapor o destilación bajo presión reducida. En este último caso no se reutiliza el producto de cabeza y se obtiene el éster puro al pie de la columna. Las aguas del primer lavado indicado antes, que contienen los monoésteres convertibles en diésteres, pueden utilizarse en una nueva reacción de esterificación en las condiciones del procedimiento según este invento, pues la cantidad molar de monoésteres así introducida reemplaza una cantidad equivalente de sal alcalina de ácido carboxílico.

15. Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitarlo a los compuestos estrictamente descritos.

20. Los dos ejemplos primeros ponen de manifiesto la eficacia catalítica de los compuestos propuestos en el cuadro del invento; ensayos comparativos efectuados en las mismas condiciones demuestran, sobre todo, que los catalizadores conocidos no son activos en presencia

25. de agua.

Ejemplo 1

Con el fin de comparar la actividad de diversos catalizadores, se efectúa una serie de ensayos consistentes en hacer reaccionar durante una hora a

= 8 406745

16 SEP



5. 160°C y con agitación intensa, en una autoclave, 1 mol de orto-ftalato de sodio en solución en 240 g de agua con 2 moles de bromo-1-octano, en presencia de 1% molar de catalizador respecto al ftalato de sodio. La Tabla 1 que sigue muestra el porcentaje de transformación del ftalato de sodio en ésteres.

Tabla 1

	Catalizador	% de ftalato transformado
10.	sin catalizador	17 %
	trimetilamina	22 %
	triethylamina	22 %
	piridina	21 %
15.	Invento:	
	monometilamina	65 %
	dimetilamina	80 %
	monoetilamina	70 %
	dietilamina	75 %
20.	bromuro de tetrabutil-amonio	70 %

Estos resultados evidencian claramente que las aminas terciarias ligeras no catalizan prácticamente la reacción en las condiciones del procedimiento según el invento.

25.

Ejemplo 2

Observando todas las demás condiciones que se han dado en el Ejemplo 1, se comparan los resultados obtenidos utilizando, en proporción del 3% molar res-



406745 16 SEP

pecto al ftalato de sodio, de una parte amoniaco y morfolina y de otra parte una amina terciaria con 8 átomos de carbono.

Tabla 2

5.

Catalizador	% de ftalato transformado
N-butilmorfolina	24 %
Amoniaco	45 %
Morfolina	71 %

10. Se manifiesta otra vez claramente la superioridad de los catalizadores propuestos en el cuadro de este invento.

Ejemplo 3

15. Con el fin de comparar la reactividad de diversos diácidos carboxílicos, se realiza una serie de ensayos consistentes en hacer reaccionar a 160°C, en una autoclave, 2 moles de un diácido carboxílico, 564 g de una solución acuosa de sosa al 41% (cantidad de hidróxido alcalino necesario para la salificación de todo el ácido), 1000 g de bromo-1-octano y 4,4 g (0,06 moles) de N-dietilamina. En estas condiciones, se determina el tiempo necesario para obtener una transformación total de la sal alcalina. Los resultados de estos ensayos se consignan en la Tabla 3 que

20.

25. sigue.

---

406745 10



Tabla 3

Acido	Tiempo de reacción
orto-ftálico	90 mm
iso-ftálico	150 mm
adípico	300 mm.

5.

Ejemplo 4

En las condiciones del Ejemplo 3, pero esta vez con un tiempo de reacción fijo de 3 horas, se determina la cantidad de N,N-dimetilamina necesaria para obtener la transformación total de la sal sódica de diversos ácidos. Los resultados de esta serie de ensayos se consignan en la Tabla 4.

10.

Tabla 4

Acido	Moles de catalizador por mol de ácido
acético	0,014
maleico	0,030
succínico	0,050

15.

20.

Ejemplo 5

Con el fin de determinar la influencia de la longitud de la cadena alquílica del halo-alcano en la reactividad de este último, se hacen reaccionar 2,4 moles de bromo-1-alcano, a 160° C y durante 2 1/2 horas, con una solución acuosa que contiene 210 g de orto-ftalato de sodio, 2 g de sosa y 236 g de agua. Para obte-

25.

406745<sup>16</sup>S



ner la conversión total del ftalato hay necesidad de utilizar 0,45 g de dimetilamina en el caso del bromo-1-octano y 1,35 g de dimetilamina en el caso del bromo-1-dodecano. Con el bromo-1-hexadecano, en presencia de 1,35 g de dimetilamina, la conversión total del ftalato exige mantener la temperatura a 165° C durante 3 horas.

= .. =

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes francesas núms. 71.34 327 del 17.9.71 y 72.12 000 del 30.3.72.

1. Procedimiento para la fabricación de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos por reacción de un halo-alcano y una sal alcalina de ácido carboxílico, caracterizado por calentarse la mezcla reaccional en medio organo-acuoso heterogéneo en presencia de una cantidad catalítica de un compuesto nitrogenado que se olige en el grupo formado por el amoniaco, las aminas primarias y secundarias y asimismo las aminas terciarias y las sales de amonio cuaternarias que contienen en total 10 átomos de carbono a lo menos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el halo-alcano es un bromo-1-alcano que contiene de 6 a 18 átomos de carbono.

4067456 SEP



3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que la sal alcalina de ácido carboxílico es una sal sódica de un diácido.

5. 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el catalizador es la dimetilamina o la dietilamina.

5. Procedimiento para la fabricación de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 SET. 1972

p. a. JAIME ISERN p. p.

~~\_\_\_\_\_~~  
Firmado: JOSE F. NIETO

Ry