

409 539



409 539

P.- 52.764  
L4/GFOS/L/DM H

F.C. 11-2-75

Int. Cl.ª <u>C07C</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

A nombre de EASTMAN KODAK COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 343 State Street, Rochester, Nueva  
York, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO DE ESTERIFICACION"

(Clase Internacional C07c)

400 539



Este invento se refiere a la producción de ésteres, y en particular a la de aquellos que son difíciles de preparar.

Los ácidos carboxílicos pueden ser esterificados con alcoholes, mezclando simplemente los reaccionantes y dejando la mezcla en reposo, pero la concentración de equilibrio del producto y la velocidad a la que dicho equilibrio se alcanza son frecuentemente tales que este método es totalmente impracticable. Con el fin de acelerar la reacción, es decir, la consecución de las condiciones de equilibrio se añade frecuentemente un catalizador ácido, como ácido sulfúrico ó ácido clorhídrico. Como acelerante adicional puede aplicarse calor a la mezcla de reacción. Sin embargo, si el ácido carboxílico o el alcohol o ambos son sensibles a tales condiciones, se produce descomposición que hace al producto difícil de purificar y frecuentemente inservible. Otros medios han sido empleados para efectuar la esterificación. Por ejemplo, se prepara primeramente el cloruro de ácido del ácido carboxílico, o su anhídrido, cualquiera de los cuales reaccionará con el alcohol más rápida y completamente que lo pueda hacer el ácido carboxílico libre. Sin embargo, esto requiere una etapa adicional y el empleo de reaccionantes que pueden ser corrosivos y difíciles de manejar.

409 539



-4 ENF 1079

El procedimiento del presente invento permite la consecución rápida y conveniente de las condiciones de equilibrio durante la esterificación. Dicho procedimiento permite obtener fácilmente, por ejemplo, ésteres puros de ácidos policarboxílicos, incluso cuando tales ácidos son sensibles de modo desusado al calentamiento prolongado y a la presencia de catalizadores ácidos. Esto constituye una ventaja particularmente importante en la técnica, debido a que los ésteres formados a partir de tales ácidos polivalentes han sido hasta ahora difíciles de purificar por métodos industrialmente practicables. Cuando, por ejemplo, se esterifica ácido cítrico con butanol o un alcohol similar, empleando un ácido fuerte como el sulfúrico en calidad de catalizador, el calentamiento prolongado requerido para completar la reacción causa una descomposición y un oscurecimiento apreciables del producto. Naturalmente, esto disminuye la calidad del éster aislado y su valor para muchos usos en el comercio. Deben emplearse etapas adicionales para preparar un producto adecuado. Por la resolución de este problema, se ha conseguido actualmente un gran ahorro.

No solamente pueden ser esterificados los ácidos policarboxílicos con alcoholes monovalentes, sino que por este nuevo procedimiento pueden ser muy fácil-



mente esterificados con alcoholes polivalentes, tales como los glicoles, los ácidos monocarboxílicos de cadena larga (por ejemplo los grasos). La reacción de ácidos grasos de alto punto de ebullición con alcoholes monovalentes inferiores volátiles presenta dificultades similares que también son superadas por este invento.

De acuerdo con el procedimiento del presente invento, un ácido carboxílico se esterifica con un alcohol a presión superior a la atmosférica y a una temperatura elevada sustancialmente comprendida entre 100 y 300°C. Cuando se emplea un alcohol monovalente inferior, la temperatura deberá ser superior al punto de ebullición normal del alcohol y la presión deberá ser lo suficientemente alta para reducir al mínimo su vaporización, que de otro modo podría ocurrir a tal temperatura, de manera que los reaccionantes se mantengan en estado líquido en la zona de reacción. Llevando a cabo la esterificación de esta manera se alcanzan muy rápidamente las condiciones de equilibrio con relación a la concentración de ácido carboxílico, alcohol, éster y agua, y además se mantiene en un mínimo la descomposición del producto y de los reaccionantes. Este nuevo método es adecuado para la reacción de un ácido policarboxílico con un alcohol monovalente o para la reacción de un ácido monocarboxílico con un alcohol mono- ó poli-

409 539



valente, es decir, uno al menos de los dos materiales de  
partida debe ser monofuncional. Si ambos reaccionantes  
son polifuncionales, no se efectúa la esterificación  
adecuada, sino que resultan productos resinosos políme-  
5 ros. Como se ha indicado anteriormente, el procedimien-  
to es especialmente adecuado para ácidos policarboxíli-  
cos que son difíciles de esterificar y que tienden a  
descomponerse durante un calentamiento prolongado en  
presencia de catalizadores ácidos. En los métodos de es-  
10 terificación ordinarios existe una tendencia definida,  
por ejemplo, del ácido cítrico a deshidratarse para for-  
mar ácido aconítico, y del ácido aconítico a experimen-  
tar una descomposición ulterior. En el nuevo procedimien-  
to la descomposición del ácido cítrico, cuando se some-  
15 te a esterificación a temperaturas de unos 200°C, está  
por debajo de un valor susceptible de ser medido. De es-  
te modo se obtienen productos de color y utilidad mejo-  
rados.

Entre los ácidos carboxílicos con los que  
20 es especialmente útil este procedimiento se encuentran  
los de la serie alifática, tales como ácido cítrico,  
ácido aconítico, ácido itacónico, ácido tartárico, áci-  
do fumárico etc. Una esterificación particularmente  
ventajosa se logra con los ácidos alifáticos di- y tri-  
25 carboxílicos. El segundo o tercer grupo de ácido carbo-



xílico reacciona de modo usual más lentamente con el alcohol que el primer grupo; por ejemplo, los dos grupos COOH terminales de los ácidos cítrico y aconítico se esterifican con cierto grado de facilidad, pero el mismo grupo situado en el centro de la molécula reacciona generalmente de modo mucho menos fácil. El nuevo procedimiento puede también aplicarse a otros tipos de ácidos polivalentes, que incluyen compuestos aromáticos como el ácido ftálico y sus isómeros.

En este nuevo procedimiento puede emplearse un cierto número de alcoholes, especialmente los alcoholes metílico, etílico, isopropílico, butílico, hexílico, octílico, y compuestos alifáticos monovalentes similares. Los alcoholes pueden ser de cadena ramificada o recta y de naturaleza primaria o secundaria. Los ésteres de los ácidos policarboxílicos con los alcoholes butílicos y superiores que contienen hasta aproximadamente ocho átomos de carbono son particularmente valiosos como plastificantes.

Como se ha reseñado anteriormente, el procedimiento de este invento es también útil para la esterificación de ácidos monocarboxílicos de punto de ebullición superior, tales como los ácidos grasos, con alcoholes monovalentes volátiles, tales como metanol, etanol, etc, o con alcoholes polivalentes, tales como eti-

409 539



5 lenglicol, glicerina, etc. Mediante el empleo del nuevo procedimiento de este invento, la reacción puede acelerarse mucho y pueden obtenerse productos de color más claro que contienen menores cantidades de productos de descomposición. Pueden utilizarse las mezclas brutas de ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadena larga, tales como el aceite de tall. Son también muy útiles otras mezclas de ácidos carboxílicos de cadena larga derivados de aceites o grasas naturales.

10 Como es típico de modo general en las operaciones de esterificación, se prefiere emplear un catalizador tal como un ácido mineral u orgánico fuerte para efectuar la reacción. Frecuentemente se utilizan ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, y ácidos orgánicos tales como los ácidos alcanosulfónicos y arilsulfónicos, pero también son valiosos otros materiales de naturaleza ácida, por ejemplo haluros de fósforo y cloruro de tionilo. Es evidente que la velocidad a la que se alcanzarán las condiciones de equilibrio a cualquier temperatura dada variará algo con el tipo de catalizador empleado y su proporción. En general es suficiente menos de aproximadamente el 8% del catalizador, basado en el peso del ácido carboxílico, aunque usualmente es suficiente desde aproximadamente 0,5% hasta aproximadamente 5%. Alternativamente, puede emplearse una resina

15

20

25



estable, fuertemente ácida, tal como ácido poliestiren-  
sulfónico. Otros catalizadores utilizables serán evidentes  
para los expertos en la técnica. Naturalmente, los  
materiales de construcción para el reactor y el equipo  
5 auxiliar deben resistir el ataque del catalizador a las  
temperaturas y presiones implicadas.

Al llevar a la práctica este procedimien-  
to, lo mejor es emplear temperaturas del margen de apro-  
ximadamente 100°C hasta aproximadamente 300°C, dependiendo  
10 do del punto de ebullición de los reaccionantes elegi-  
dos. La mejor temperatura para un ácido y un alcohol  
dados puede ser fácilmente determinada por un experto  
en la técnica. En general, cuanto mayor sea el peso mo-  
lecular del alcohol reaccionante, más lentamente se al-  
15 canza el equilibrio, cuando las condiciones de trabajo  
permanecen constantes. Así, si se hacen reaccionar bu-  
tanol y ácido cítrico, con ácido sulfúrico como catali-  
zador, esta combinación tarda un tiempo más corto en  
alcanzar el equilibrio a una temperatura elevada dada  
20 que el que tarda una mezcla similar que contenga hexa-  
nol en lugar de butanol. Los ácidos monocarboxílicos  
de cadena larga se esterifican más lentamente que los  
ácidos inferiores, y los alcoholes polivalentes se es-  
terifican generalmente con más lentitud que los alcoh-  
25 les monovalentes. La velocidad de reacción puede ser

409 539



aumentada elevando la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción. También puede reajustarse la presión. La rapidez en alcanzar el equilibrio dependerá también de la proporción de los reaccionantes y de la efectividad del catalizador. Es preferible emplear al menos aproximadamente 2, y generalmente no más de aproximadamente 5 moles del alcohol por cada mol de grupo COOH en el ácido carboxílico. Si la proporción es menor de aproximadamente 2:1, se pueden encontrar dificultades considerables para disolver el ácido policarboxílico, puesto que la mayoría de estos ácidos son sólidos, aunque una proporción mayor de 5:1 no es aconsejable generalmente desde un punto de vista económico. Así, cuando los reaccionantes son butanol y ácido cítrico y se emplean proporciones de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 moles de alcohol por cada mol de grupo ácido carboxílico, se alcanza el equilibrio con presiones sustancialmente desde 7 a 17,5 kg/cm<sup>2</sup>, y temperaturas del margen de 140° a 200°C en un tiempo entre 1 y 5 minutos y usualmente en menos de dos o tres minutos. Las condiciones que sean las más adecuadas para el tipo y concentración de alcohol, ácido carboxílico y catalizador, y para el diseño particular del aparato, pueden ser determinadas fácilmente por un químico familiarizado con estos procesos, y es evidente que estos diversos factores son interde-

409 539



pendientes.

El agua formada en la esterificación deberá ser eliminada o separada para llevar a cabo la consumación de la reacción. Esto se hace fácilmente permitiendo que la mezcla de reacción caliente pase desde una zona de reacción donde se encuentra a presión elevada a una zona a la presión atmosférica, con lo cual una proporción considerable del agua y del alcohol monovalente que no ha reaccionado será separada por evaporación súbita. Naturalmente, los alcoholes polivalentes tienen menor volatilidad. Esta mezcla vaporizada puede condensarse y el alcohol contenido en la misma puede recuperarse para ser utilizado de nuevo. El residuo no volátil que contiene el éster, algo de ácido carboxílico sin reaccionar, y una proporción secundaria de agua y alcohol, puede tratarse para recuperar el éster por cualquier medio deseado. Para obtener los mejores rendimientos es preferible someter el residuo a esterificación adicional, especialmente mediante un segundo tratamiento de acuerdo con el procedimiento de este invento. Así, puede añadirse algo de alcohol de nueva aportación y la mezcla puede ser pasada de nuevo a través de una unidad similar del aparato, a presión superior a la atmosférica y a una temperatura superior al punto de ebullición normal del constituyente de alcohol monovalente, para llevar la esterifi-

409 539



ficación más cerca de su consumación. Si se desea, puede repetirse varias veces dicho tratamiento hasta que se reduzca a un mínimo la cantidad del ácido carboxílico libre.

5                    Para la realización de este nuevo procedimiento se prefiere especialmente una disposición de aparatos. Esta disposición se ilustra en los dibujos que se acompañan. Como se muestra en dichos dibujos, la mezcla de reacción se introduce en el reactor desde una fuente

10 de alimentación. Dicha fuente de alimentación puede ser simplemente un recipiente en el cual se mezclan el alcohol y el ácido carboxílico. Dicho recipiente puede consistir en un depósito abierto que funciona a la presión ordinaria, y que está equipado con un agitador de modo

15 que puede prepararse una mezcla uniforme de los reaccionantes. El catalizador puede añadirse a este recipiente o puede introducirse en la mezcla a través de una tubería separada antes de cargar el reactor. Si los reaccionantes y el catalizador son líquidos y son completamente

20 miscibles, el volumen del mezclador puede ser reducido a un mínimo. El recipiente puede tener incorporados dispositivos dosificadores para introducir solamente las proporciones deseadas de reaccionantes y catalizador, siendo la masa total llevada entonces a la zona de reac-

25 ción por medios de conductos adecuados. Alternativamente,



y de modo especial para operaciones en continuo, puede ser más deseable mezclar grandes cantidades de los reaccionantes y alimentar simplemente una parte de la mezcla de modo continuo al reactor. Este método se prefiere particularmente cuando el ácido elegido es un ácido policarboxílico sólido, por ejemplo ácido cítrico o ácido aconítico. Debido a que la solubilidad en alcoholes orgánicos, particularmente los alcoholes superiores, puede ser limitada, lo mejor es mezclar el alcohol, el ácido carboxílico y el catalizador durante al menos un tiempo corto, antes de la introducción en el reactor. La esterificación comienza durante el mezclado y la solubilidad del ácido sólido aumentará suficientemente de modo que se obtenga una mezcla homogénea líquida. Si se desea, puede también emplearse un ligero calentamiento previo de la mezcla. No se producirá ninguna descomposición incluso aunque la mezcla pueda mantenerse varias horas mientras que parte de la misma está siendo alimentada al reactor.

El recipiente de mezclado para los reaccionantes debe estar acondicionado de modo que pueda ser aplicada al mismo una presión superior a la atmosférica, y el contenido se fuerze a pasar directamente, a través de un conducto provisto de válvulas, a la zona de reacción. Alternativamente, puede utilizarse una bomba ade-

409 539



cuada para forzar a la mezcla hacia el reactor a la presión deseada. (Esto se indica en la figura como opcional). Si la presión se mantiene mediante un gas comprimido, puede emplearse un gas inerte, tal como nitrógeno. Como se ha mencionado anteriormente, son deseables presiones de al menos aproximadamente siete kilogramos por centímetro cuadrado, y es particularmente útil una presión de diecisiete y medio kilogramos por centímetro cuadrado cuando se efectúan las esterificaciones con butanol o hexanol a temperaturas que varían entre aproximadamente 150° y 200°C.

La unidad más importante del equipo en este tipo preferido de aparatos es el reactor verdadero en el cual tiene lugar la esterificación a temperatura y presión altas. Dicho reactor es de forma tubular y generalmente adopta la forma de un serpentín, de paredes relativamente gruesas y pequeño diámetro interior, hecho de un material tal como un metal que resista las condiciones de la reacción. En la boca de este tubo puede estar insertado un filtro, de modo que no puedan penetrar materiales sólidos y atascarlo. En el trabajo a presiones superiores a la atmosférica y a temperaturas elevadas se toman generalmente otras precauciones que serán evidentes para los ingenieros expertos y que son aplicables a este procedimiento. Pueden disponerse medios de



válvula para regular la presión y elementos de calentamiento para regular la temperatura dentro del serpentín. Una tubería de metal Monel es muy adecuada para tal reactor, pero puede ser sustituida por otras aleaciones metálicas y aceros inoxidable de tipo adecuado. En un serpentín utilizado para llevar a cabo este procedimiento se utilizó tubería de metal Monel que tenía un diámetro exterior de 3,2 milímetros, un diámetro interior de 1,4 milímetros y una longitud de 55 metros. En un tubo de esta longitud y pequeño diámetro interno, existe una considerable caída de presión, dependiendo en cierto grado de la disposición particular de las tuberías, de la naturaleza de la mezcla de reacción, etc. Un aspecto ventajoso encontrado con este tipo de reactor es que se obtiene un número de Reynold elevado, es decir, el líquido al pasar a través de los tubos es sometido a un flujo muy turbulento; esto es muy deseable puesto que asegura que la mezcla de reacción se mezclará a fondo y alcanzará el equilibrio para las condiciones específicas utilizadas en un tiempo mínimo.

Cerca del extremo del reactor opuesto a aquel, en el cual se introduce la mezcla de esterificación, están dispuestos medios de salida. En este lugar puede insertarse una válvula automática reductora de presión que servirá para reducir la presión de la mezcla

409 539



5 cla hasta la atmosférica. Dicha válvula debe ser de diseño y material adecuados, de modo que pueda mantenerse dentro del reactor una presión determinada y constante (atmosférica o superior), y su material de construcción debe ser tal que no se produzcan ni corrosión ni erosión excesivas. El reactor en conjunto puede estar diseñado de tal modo que la longitud del tubo, el diámetro, la forma del serpentín, etc, sean tales que la presión descienda de modo natural hasta la atmosférica durante el

10 paso de los reaccionantes a través del mismo.

Desde la salida provista de válvulas la mezcla de reacción es descargada en una zona de purificación o cámara de destilación súbita. Dicha zona puede consistir en un recipiente equipado con tabiques o pantallas deflectoras de modo que la mezcla de reacción

15 no se derrame por salpicado. A la parte superior de esta cámara está unido un condensador adecuadamente diseñado para recoger el material volátil. Al extremo inferior de la cámara está unido un canal de desagüe a través del cual puede retirarse el residuo no volatilizado

20 del producto de esterificación. Este residuo se recircula preferiblemente para una esterificación adicional en un segundo reactor u otra vez en el primer reactor. La cámara de destilación súbita debe estar aislada o,

25 si es necesario, puede estar equipada con dispositivos

409 539



-4- EST. 1973

de calentamiento para asegurar que se separa en esta etapa una cantidad adecuada de material volátil. El destilado obtenido del condensador puede ser tratado finalmente para recuperar el alcohol sin reaccionar. En el caso en que se emplea un alcohol polivalente de baja volatilidad puede ser útil añadir a la mezcla de reacción un agente separador para una destilación azeotrópica, tal como tolueno para ayudar a separar el agua.

10 Cuando la mezcla de reacción abandona el reactor se encuentra a una temperatura superior a la del punto de ebullición normal del agua producida conjuntamente con el éster o a la del alcohol utilizado. Por consiguiente, una proporción considerable de un alcohol volátil y agua contenida en la mezcla de reacción puede ser separada en este lugar de la zona de purificación, y regulando de modo adecuado el aparato los ésteres producidos pueden tener su contenido de agua reducido a un valor bajo. Esto es importante, puesto que un paso a través del reactor con las proporciones usuales de un ácido carboxílico y un alcohol no esterificará completamente el ácido. Si se desea, el éster producido en esta etapa puede ser recuperado por medios convencionales. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, es mejor forzar a la reacción más cerca de su consumación, es decir, utilizar más completamente el ácido carboxílico,

409 539



pasando de nuevo el producto a través del mismo reactor una o más veces, o a través de reactores adicionales. Antes de hacer ésto, puede añadirse una cantidad adicional de alcohol, para asegurar que el equilibrio alcanzado en el segundo paso es tal que se esterificará una proporción mayor del ácido carboxílico. La presencia de agua en el producto procedente del primer paso, será desde luego, perjudicial para el acercamiento a la esterificación completa, de aquí la importancia de reducirla a un valor tan bajo como sea posible, dentro de los límites de una operación económica, durante la etapa de destilación súbita. Esto puede conseguirse utilizando la temperatura más alta permisible sin que tenga lugar descomposición en el tubo reactor y empleando incluso una presión inferior a la atmosférica en la cámara de destilación súbita, o como se ha mencionado antes empleando un agente separador para una destilación azeotrópica.

Como se ha definido en lo que antecede, si se desea, el mismo nuevo tratamiento de esterificación puede repetirse una segunda o tercera vez. En general, el número de pasos a través del serpentín reactor, la proporción de alcohol a ácido carboxílico, la cantidad de agua separada durante cada una de las operaciones de destilación súbita y factores similares son los mejores para ser interajustados, de modo que la acidez libre del

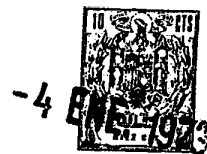
409 539



5 producto sea reducida a aproximadamente 1% o menos sin  
descomposición indebida del producto. En algunos casos,  
esto puede conseguirse en dos pasos, pero puede requerir  
tres o cuatro, con destilación súbita del agua (y el al-  
cohol) y reposición del alcohol después de cada paso. El  
tiempo de permanencia total en el serpentín para una par-  
te dada de la mezcla de reacción es usualmente de aproxi-  
madamente 1 a aproximadamente 5 minutos. Después de que  
se haya alcanzado el grado deseado de esterificación, pue-  
de ser eliminado cualquier alcohol y agua residuales,  
10 así como el catalizador. Este último puede ser neutra-  
lizado o separado por lavado del éster antes de las ope-  
raciones de recuperación.

15 Los productos producidos por tales proce-  
dimientos son particularmente valiosos. Muchos de los  
ésteres que pueden ser preparados muy convenientemente  
por este método son útiles como plastificantes. En tal  
uso es frecuente deseable tener un producto incoloro o  
ligeramente coloreado, y tales materiales pueden ahora  
20 ser obtenidos con una facilidad considerable. En la es-  
terificación ordinaria de, por ejemplo, ácido cítrico  
con butanol, hasta ahora los reaccionantes habían sido  
mezclados con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico  
y calentados durante un período de tiempo prolongado.  
25 Algunas veces se destila un azeótropo de alcohol-agua

409 539



para acelerar la reacción, pero durante su curso se produce un considerable oscurecimiento del producto. Además, el ácido cítrico tiene una tendencia definida a deshidratarse a ácido acnótico en estas condiciones. Esto es particularmente indeseable cuando se van a preparar derivados posteriores como citratos de acetilo y tributilo. El análisis de los ésteres de ácido cítrico preparados por este nuevo método mostró que el contenido de ácido acnótico (o su éster) es muy bajo, generalmente menor de 0,5% a pesar del empleo de temperaturas tan altas como 200°C. El corto período durante el cual la mezcla de reacción debe estar a alta temperatura hace esto posible. Con éxito similar pueden prepararse ahora otros ésteres derivados de ácidos que son comúnmente sensibles y difíciles de esterificar. Una ventaja adicional de este nuevo procedimiento es el tamaño reducido del nuevo aparato preferido; para producir 4.500.000 kilogramos de citrato de tributilo al año se necesita un tubo de 2,54 centímetros de diámetro interno y 48,7 metros de largo. Naturalmente, cuando este tubo está enrollado en forma de serpentín ocupa una cantidad de espacio muy pequeña, y el equipo auxiliar necesario para hacer funcionar tal reactor, ocupa, con un diseño adecuado, una superficie considerablemente más pequeña que la que se requeriría para una operación de tamaño simi-

409 539



lar por un método discontinuo convencional.

Resumiendo, el invento proporciona un nuevo método para efectuar la esterificación que es principalmente útil en la preparación de ésteres usualmente difíciles de preparar, y en particular ésteres de ácidos policarboxílicos. Usando este método, es posible preparar ésteres de modo muy económico, con un aparato relativamente pequeño y sencillo. El procedimiento puede ser efectuado de una manera continua para producir grandes cantidades de ésteres de excelente calidad.

Los siguientes ejemplos se dan a modo de ilustración y no se pretende que sean la única manera en que el procedimiento pueda ser llevado a la práctica. La protección del invento estará solo limitada por el alcance y redacción específica de las reivindicaciones adjuntas.

#### EJEMPLO I

Se construyó uno de los reactores preferidos descritos en lo que antecede a partir de 54,7 metros de tubería de metal Monel de 3,2 milímetros de diámetro externo y 1,4 milímetros de diámetro interno. El tubo fue conformado en dos serpentines concéntricos, uno de 22,8 centímetros de diámetro y el otro de 20,3 centímetros de diámetro, y los serpentines fueron sumergidos en un



baño de aceite mantenido a 175°C. Un extremo del tubo fue unido a través de un conducto provisto de válvulas a dos depósitos de reserva de acero inoxidable, cada uno de 11,4 litros de capacidad, dispuestos de modo que la presión elevada pueda mantenerse en el reactor de uno de los depósitos mientras el otro se está llenando a la presión atmosférica. De este modo, la presión y la circulación de la mezcla de reacción en el tubo no variaron mientras que estaban siendo alimentados a uno de los depósitos reaccionantes de nueva aportación. El otro extremo del tubo estaba provisto de una salida dotada de válvulas hacia una cámara de destilación súbita mantenida en condiciones atmosféricas.

Se preparó separadamente una mezcla que contenía 12 moles de butanol y 1 mol de ácido cítrico. A esta mezcla se añadió 1% (en peso basado en el peso total de la mezcla) de ácido sulfúrico concentrado. Al comienzo la acidez libre debida al ácido sulfúrico era del 42%. Luego la mezcla fue añadida a los depósitos de alimentación de acero inoxidable y la presión en dichos depósitos se elevó hasta 17,5 kg/cm<sup>2</sup> por medio de gas nitrógeno. Se abrió la válvula del conducto que comunica estos depósitos con el serpentín de reacción para permitir a la mezcla pasar a su través, y también se abrió la válvula de salida situada en el extremo

409 539



-4 ENE. 1973

opuesto del serpentín que comunica con la cámara de destilación súbita. La mezcla de reacción fue pasada a través del serpentín a tal velocidad que cualquier porción dada de la misma estuvo en la zona calentada durante un total de 45 segundos. Como la mezcla fue pasada luego a la cámara de destilación súbita a la presión atmosférica se vaporizó aproximadamente el 45% del peso total y se recogió en el condensador unido a la misma. De esta cantidad, el 11 al 12% en peso era agua, que representa aproximadamente el 85% de la cantidad total de agua formada durante el primer paso a través del aparato. La acidez libre que permanece en el producto de esterificación se redujo desde 42% a 12%. Esta mezcla residual fue introducida en los depósitos de alimentación de acero y pasada a través del serpentín una segunda vez, usando de nuevo un tiempo de contacto de 45 segundos. En este paso el 28% del peso total del material fue vaporizado súbitamente y de esta cantidad el 6,5% era agua. La acidez libre del producto residual fue reducida hasta el 1,5% y el contenido del agua hasta el 2% del total formado durante la reacción. El éster producido en este paso fue mezclado con suficiente butanol para llevar el alcohol hasta la proporción originalmente utilizada en el primer paso, y la mezcla fue introducida de nuevo en los depósitos de acero, se aplicaron las mismas condiciones, y

400 539



la tercera operación se efectuó con un tiempo de contacto de 50 segundos. Al final de este tratamiento prácticamente toda el agua había sido separada por destilación súbita y la acidez libre calculada en forma de ácido cítrico se redujo hasta 0,09%. El producto final se dejó exento de alcohol y catalizador ácido por métodos convencionales y se encontró que era citrato de tributilo de alta calidad que no contenía cantidades medibles de éster o ácido aconítico. Su color era muy claro, y era muy adecuado para empleo como plastificante.

#### EJEMPLO II

Se pasó a través del mismo aparato y en las mismas condiciones que se describen en el Ejemplo I una mezcla que contenía 12 moles de butanol, 1 mol de ácido cítrico y 1% de ácido sulfúrico concentrado (basado en el peso total de la mezcla), pero a una temperatura del serpentín de reacción de 150°C. En este caso, se añadió butanol de nueva aportación al material residual primeramente recogido de la cámara de destilación súbita, con el fin de restablecer la proporción original de butanol a ácido cítrico (ya sea el ácido libre o el éster). En la tabla siguiente se registra el porcentaje de acidez libre después de cada uno de los tres pasos a través del serpentín reactor, así como el por-

400 539



centaje de la carga que fue destilado súbitamente al final de cada paso, la composición de este destilado, el tiempo de contacto en la zona de reacción y la velocidad de circulación a través del aparato.

5

	Producto del primer paso	Producto del segundo paso	Producto del tercer paso	
10	Porcentaje de acidez libre .....	13,85	4,8	0,85
	Porcentaje de carga total vaporizada .....	24,5	25,1	25,3
15	Composición del material vaporizado:			
	Butanol, % .....	86,2	94,5	---
	Agua, % .....	13,8	5,5	---
	Tiempo de contacto (minutos) .....	0,67	0,63	0,74
20	Caudal de la carga:			
	ml/minuto .....	126,5	133,5	113,5
	gramos/minuto .....	116	122	104
25	Velocidad, metros/segundo .....	1,37	1,44	1,23



Nuevamente aquí el producto era de muy alta calidad, adecuado para plastificante y para otros muchos usos.

EJEMPLO III

5                    Se preparó una mezcla de tres moles de ácido cítrico, 36 moles de hexanol, y 1% en peso de ácido sulfúrico (basado en el contenido de ácido cítrico de la mezcla). Esta mezcla se colocó en las cámaras de alimentación del aparato descrito en el Ejemplo I, el tubo de  
10 reacción se calentó hasta 175°C y la mezcla se pasó a través del sistema cuatro veces, en las condiciones de trabajo previamente descritas. La tabla siguiente muestra los datos obtenidos en esta reacción.

15

	Producto del primer paso	Producto del segundo paso	Producto del tercer paso	Producto del cuarto paso
Porcentaje de acidez libre .....	22,6	7,9	2,96	1,08
Porcentaje de producto de destilación súbita cargado .....	13,8	16,8	13,3	8,45

25

(continúa)



409 539



(continuación de BALANCE DE MATERIA)

	Producto del pri- mer paso	Producto del segun- do paso	Producto del ter- cer paso	Producto del cuar- to paso	
5					
	Producto (gramos)				
	Total .....	3.966,5	3.858,3	3.773,3	3.695,9
	Fracción de ca- beza .....	547,7	648,5	490,5	312,6
10	Fracción de fon- dos .....	3.418,8	3.209,8	3.282,8	3.383,3
	Hexanol añadido (gramos) .....	500,0	618,5	485,6	---
	Pérdidas .....	269,6	44,5	23,0	63,4
15	Porcentaje de agua en la fracción de cabeza .....	5,3	3,25	1,02	---

20 El citrato de trihexilo aislado del produc-  
to del cuarto paso por métodos típicos conocidos se en-  
contró que tenía un color claro y era altamente útil,  
especialmente como plastificante.

25

22-12-72

- 27 -

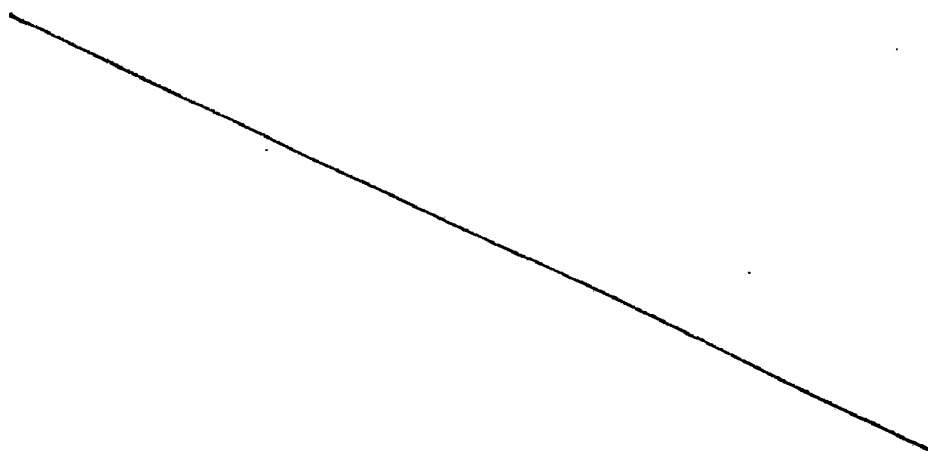
409 539



1973

EJEMPLO IV

Tres moles de ácido cítrico, 36 moles de hexanol y 1% en peso de ácido sulfúrico (basado en el ácido cítrico) se mezclaron, y agitaron durante un corto tiempo hasta que se disolvió el ácido cítrico, y luego se colocó la mezcla en los depósitos de alimentación del equipo del Ejemplo I. La presión en los depósitos se elevó hasta  $17,5 \text{ kg/cm}^2$  y la mezcla se pasó a través de la zona de reacción como en los Ejemplos anteriores. Parte del agua y del alcohol del producto del primer paso fueron separadas por destilación súbita y se reemplazó el alcohol separado en esta operación. Se hicieron un total de cuatro pasos estando el serpentín de reacción a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$ . En la siguiente tabla se dan los resultados obtenidos en este experimento particular.



400 539



	Producto del pri- mer paso	Producto del segun do paso	Producto del ter- cer paso	Producto del cuar to paso	
5	Porcentaje de aci- dez libre en el pro ducto .....	15,7	5,05	2,3	0,065
10	Porcentaje de pro- ducto separado por destilación súbita. Tiempo de contacto (minutos) .....	25,7	22,9	10,8	19,4
	Caudal:				
	gramos/minuto ...	107,0	105,5	112,0	108,5
15	ml./minutos .....	122,0	121,0	128,0	124,0
	Velocidad, metros/ segundos .....	1,33	1,31	1,38	1,34

20

25

22-12-72

409 539



## BALANCE DE MATERIA

	Producto del pri- mer paso	Producto del segun do paso	Producto del ter- cer paso	Producto del cuar to paso	
5					
	Alimentación (gramos) .....	4.244	3.957	3.890	3.850
	Producto (gramos):				
	Total .....	4.066	3.929	3.873	3.847
10	Fracción de cabeza .....	1.044	898	418	747
	Fracción de fondos .....	3.022	3.031	3.455	3.100
	Hexanol añadido				
15	(gramos) .....	1.018	888	413	---
	Pérdidas .....	178	28	17	2,5
	Porcentaje de agua en la fracción de cabeza .....	2,49	1,11	1,21	---
20					

El producto obtenido de esta preparación era de color algo más oscuro que el hexanol preparado a 175°C (Ejemplo III); sin embargo, era útil para muchos



-4 ENE 1973

fines industriales. Se observa que la acidez libre se redujo a un valor inferior al del Ejemplo III en el cuarto paso. La reacción con hexanol es algo menos rápida que con butanol.

5

EJEMPLO V

Se preparó una mezcla que contenía 3 moles de ácido cítrico, 36 moles de hexanol y 7,5% en peso de una mezcla de ácidos alcanosulfónicos inferiores (un producto disponible en el comercio). Esta mezcla fue agitada hasta que se disolvió el ácido cítrico, colocada en las cámaras de alimentación del aparato del Ejemplo I, y pasada a través del serpentín de reacción a una temperatura de 175°C y con una presión de nitrógeno en la cámara de alimentación de 17,5 kg/cm<sup>2</sup>. Los resultados obtenidos en esta preparación de citrato de trihexilo se recogen en la tabla siguiente:

10  
15  
20

25

409 539



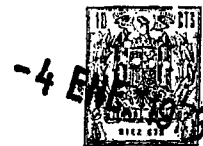
	Producto del primer paso	Producto del segundo paso	Producto del tercer paso	
5	Porcentaje de acidez libre .....	5,4	0,75	0,30
	Porcentaje de producto destilado súbitamente.	19,2	13,4	10,6
10	Tiempo de contacto (minutos) .....	0,692	0,581	0,565
	Caudal:			
	gramos/minuto .....	106	126	130
	ml./minuto .....	121	144	148,5
15	Velocidad, metros/segundo .....	1,31	1,56	1,61

BALANCE DE MATERIA

	Producto del primer paso	Producto del segundo paso	Producto del tercer paso	
20	Alimentación (gramos)..	4.295	4.084	3.898

25

(continúa)



(continuación de BALANCE DE MATERIA)

	Producto del pri- mer paso	Producto del segun do paso	Producto del ter- cer paso
5			
	Producto (gramos):		
	Total .....	4.158	3.923
	Fracción de cabeza ..	798	524
	Fracción de fondos ..	3.360	3.398
10	Hexanol añadido (gra- mos) .....	738	514
	Pérdidas (gramos) .....	123	161
	Porcentaje de agua en la fracción de cabeza .	7,51	1,91
15			0

Se utilizó un porcentaje algo más elevado del catalizador de ácido alcanosulfónico que de ácido sulfúrico para obtener resultados comparables. Sin embargo, el empleo de proporciones elevadas de catalizador no es de ningún modo perjudicial en lo que se refiere a la calidad del producto.

#### EJEMPLO VI

25

Se construyó un reactor de un serpentín

22-12-72

409 539



de acero inoxidable de 6,4 milímetros de diámetro interno y 4,86 metros de longitud. Dicho serpentín se unió por un extremo a través de válvulas adecuadas a dos depósitos de acero inoxidable de 11,4 litros de capacidad que podía ser sometido a presión, y en el otro extremo a una  
5 válvula automática reductora de presión que descarga en una cámara usual de purificación por evaporación súbita. El serpentín fue sumergido en un baño de calentamiento a una temperatura de 150°C. Una mezcla que contenía 12  
10 moles de butanol, 1 mol de ácido cítrico, y 1% en peso de ácido sulfúrico fue agitada en los depósitos durante un tiempo corto para permitir que se disolviera el ácido cítrico y luego se pasó a través del serpentín. En los depósitos de alimentación se utilizó una presión  
15 de nitrógeno de 17,5 kg/cm<sup>2</sup> para forzar a la mezcla a través del aparato. Se efectuaron un total de cuatro pasos y después de cada paso la destilación en la zona de purificación a la presión atmosférica separó parte del agua. Simultáneamente el alcohol separado fue reemplazado antes de la siguiente operación en cada caso.  
20 En la tabla siguiente se resume el tiempo de contacto para cualquier porción dada de la mezcla que pasa a través del serpentín de reacción y el porcentaje de acidez libre después de cada paso.

25

22-12-72

- 34 -



	Porcentaje de acidez libre (Acido cítrico)	Tiempo de contacto, minutos
5	Primera operación:	
	Alimentación .....	63
	Producto .....	35
	Segunda operación:	
	Producto .....	8,1
10	Tercera operación:	
	Producto .....	3
	Cuarta operación:	
	Producto .....	1,1

15

Debe advertirse en la tabla anterior que la acidez de la mezcla de esterificación se redujo hasta justamente por encima de 1% durante los cuatro pasos en esta reacción. El producto después de lavado estaba exento de ácido, era muy adecuado para empleo como plastificante, tenía un color claro y una pureza elevada.

20

#### EJEMPLO VII

25

Se preparó una mezcla que contenía 3 moles

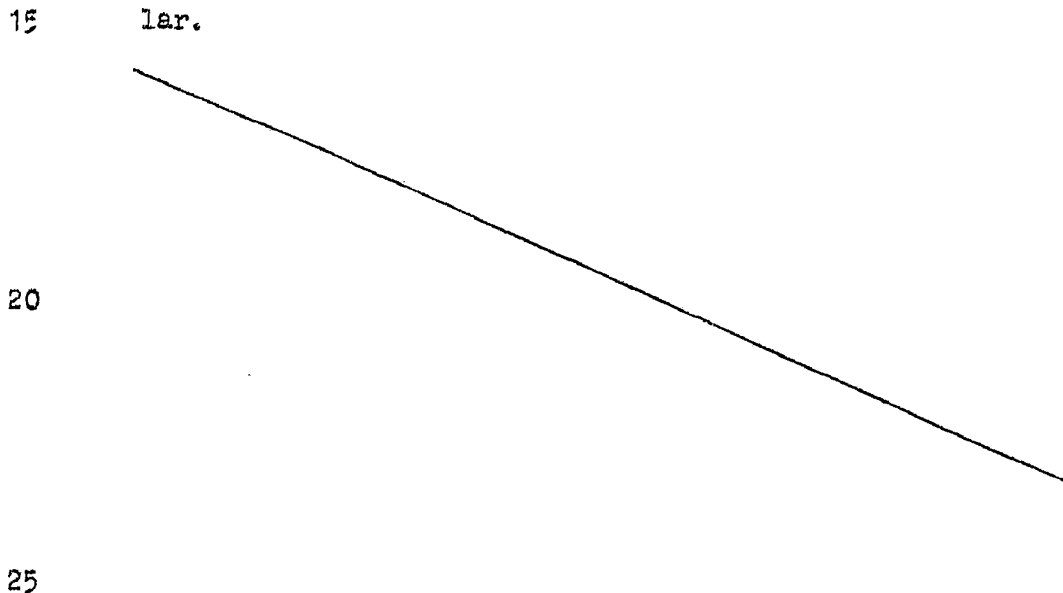
22-12-72

409 539



-4 ENE. 1973

de ácido acético, 36 moles de butanol, 5% en peso de ácido sulfúrico concentrado, 0,25% en peso de hidroquinona para inhibir la polimerización del ácido acético). La mezcla fue agitada durante un corto tiempo hasta que se disolvió el ácido acético y luego se colocó en los depósitos de alimentación del equipo del Ejemplo I. Se aumentó la presión de los depósitos y la mezcla se hizo pasar a la zona de reacción como en los Ejemplos anteriores. Parte del agua y del alcohol del producto del primer paso fue separada por destilación súbita y se reemplazó el alcohol separado en esta operación. Se efectuaron un total de tres pasos con el serpentín de reacción a una temperatura de 175°C. La tabla siguiente da los resultados obtenidos en este experimento particular.



400 539



	Alimen- tación	Producto del pri- mer paso	Producto del segun- do paso	Producto del ter- cer paso
5	Porcentaje de acidez libre .....	61,8	26,1	12,5
	Porcentaje de produc- to destilado súbita- mente .....	--	31,9	29,7
10	Tiempo de contacto (minutos) .....	--	0,82	0,742
	Caudal gramos/minu- to .....	--	90	99
	Caudal ml./minuto ..	--	120,5	113
15	Velocidad lineal de 'flujo metros/segun- do .....	--	1,51	1,22
	Tiempo total de ope- ración .....	--	32,12	27,62
20				29,9

25

22-12-72

409 539



BALANCE DE MATERIA

(Cantidad de alimentación: 3 moles de ácido acético,  
36 moles de butanol)

	Producto del pri- mer paso	Producto del segun do paso	Producto del ter- cer paso	
5				
	Alimentación (gramos) ..	3.185	2.794	2.710
	Producto (gramos) .....	2.891	2.749	2.624
10	Fracción de cabeza (gramos) .....	922	814,5	810,5
	Fracción de fondos (gramos) .....	1.969	1.934,5	1.813,5
	Butanol añadido (gramos)	839	790	---
15	Pérdidas (gramos) .....	924	45	86
	Porcentaje de H <sub>2</sub> O en la fracción de cabeza .....	9	3	2,04

20

El producto de esta reacción tenía un color claro. La acidez del producto puede reducirse más mediante otro paso a través del aparato.

25

22-12-72

1409559



-4 ENE. 1973

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento de esterificación, caracterizado porque se hace reaccionar en una zona de reacción un ácido carboxílico exento de sustituyentes activos de reacción con un alcohol, siendo monofuncional al menos uno de los dos compuestos reaccionantes y siendo el punto de ebullición del alcohol inferior al del éster producido en la reacción, a presión superior a la atmosférica y a una temperatura sustancialmente comprendida entre 100°C y 300°C, destilar el alcohol no reaccionado y el agua subproducto, del producto de reacción, y hacer reaccionar el residuo de destilación en

20

25

22-12-72

- 39 -

Rey

409 539



-4 ENE. 1973

una zona de reacción con más de dicho alcohol a presión superior a la atmosférica y a una temperatura sustancialmente comprendida entre 100°C y 300°C, siendo el tiempo de reacción total entre el ácido carboxílico y el alcohol a temperatura y presión elevadas de aproximadamente 1 a 5 minutos.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde la presión está comprendida entre aproximadamente 7 kg/cm<sup>2</sup> y 17,5 kg/cm<sup>2</sup>.

10 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde hay entre 2 y 5 moles de alcohol por cada mol de grupo COOH en el ácido carboxílico.

15 4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde como catalizador se emplea ácido sulfúrico concentrado.

20 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde los compuestos reaccionantes son ácido cítrico y butanol, y la temperatura y presión se mantienen sustancialmente entre 140°C y 200°C y 7 y 17,5 kg/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

25 6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual los compuestos reaccionantes son ácido acético y butanol, y la temperatura y la presión se mantienen sustancialmente entre 140°C y 200°C y 7 y 17,5 kg/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

Ry

409 539



7ª.- Un procedimiento de esterificación.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de cuarenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -4 ENE. 1973  
P.A.

10

Alberto de Elizaburu  
Per Poder  
*Alto*

15

20

25

RMM  
22-12-72

- 41 -

*Ry*

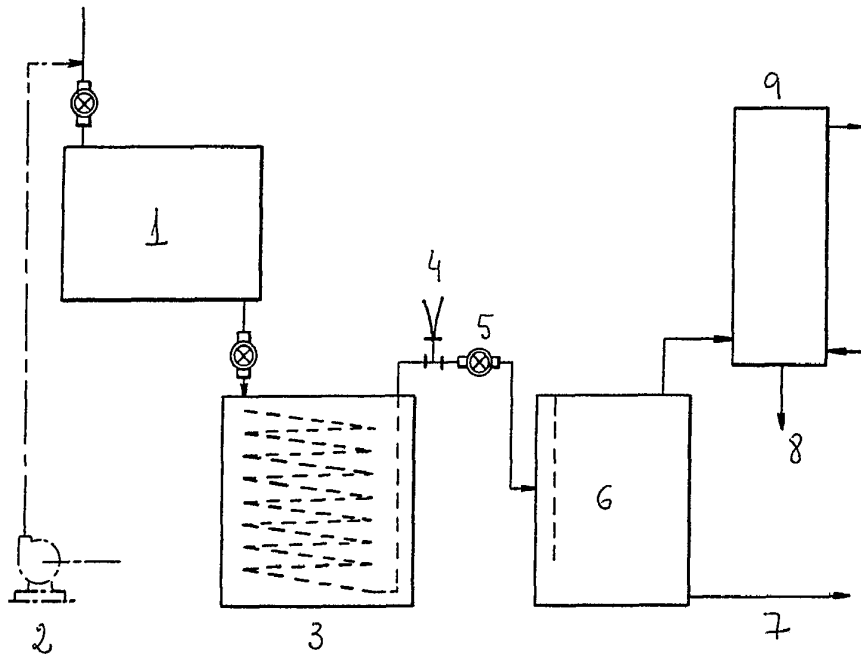
409-539



LEYENDAS DE LOS DIBUJOS

- 1.- Fuente de alimentación
- 2.- Bomba de alta presión (opcional)
- 3.- Reactor
- 4.- Conductores del termopar
- 5.- Válvula reductora de presión (opcional)
- 6.- Cámara de destilación súbita
- 7.- Al paso siguiente
- 8.- Al sistema de recuperación
- 9.- Condensador

450539



*Alberto de Elzaburu*  
Per Pedar