

BE 15'954
EX-CH



22

476764

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ERZ & STAHL AG.

entidad suiza, domiciliada en Stadthausquai
1, Zürich, Suiza, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ESTERES DE
ACIDOS ORGANICOS"

=====

Inventores: Hellmuth Schindlbauer, Walter Eichberger
y Josef Klemens Brunner

Prioridad: Solicitud de patente en Austria nº
A 5374/1972 de fecha 22 Junio 1972.

416164

F. C. 24-6-75



Int. Cl.:	CO7B	22

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. En la oxidación del ciclohexano a ciclohexanona, un proceso que adquirió gran importancia para la fabricación de la ε-caprolactama, se produce en grandes cantidades como subproducto una mezcla de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos, los cuales se originan por desdoblamiento anular por oxidación. - - - - -

10. En los procedimientos corrientemente utilizados de la oxidación de ciclohexano (Ullmann, 3ª edición, Tomo 5, pág. 690), se obtienen de 100 kg de ciclohexano unos 70-80 kg de ciclohexanona, así como 20-25 kg de ácidos orgánicos, los cuales son extraídos del proceso mediante lavado alcalino como solución salina residual. Esta gran parte de sales residuales representa naturalmente una gran carga para el procedimiento y no han faltado intentos de tratar esta solución con el fin de obtener productos técnicamente utilizables. En realidad, sin embargo, todavía hoy se evapora y quema la solución salina residual, debido a que hasta ahora no se ha encontrado ninguna otra utilización. - - - - -

20. Esta combustión, como es sabido, es muy poco económica, ya que a causa del reducido equivalente de acidez el poder calorífico de las sales es relativamente reducido

416164



y una parte considerable de la cantidad de calor obtenida se consume para la evaporación de la solución salina acuosa. El objeto de la presente invención es, pues, un procedimiento para el aprovechamiento de esta solución salina residual de oxanona. - - - - -

5.

La solución salina residual contiene por cada 100 kg de ciclohexano 5-8 kg de ácido adípico, 6-7 kg de ácido valérico y 5-6 kg de ácido ϵ -hidroxicaprónico, así como cantidades menores de ácido oxálico, ácido fórmico y ácido propiónico, ácido butírico, ácido caprónico, ácido succínico y ácido glutárico y también productos ácidos de molécula más elevada. La importancia del ácido adípico como componente en poliamidas, poliésteres, lubricantes y plastificantes es suficientemente conocida. El ácido ϵ -hidroxicaprónico es objeto de muchos ensayos que tienen por objeto la síntesis económica del mismo, debido a que se pretende hacer mucho tiempo su utilización como material de partida para poliéster. - - - - -

10.

15.

Por consiguiente, desde la aplicación de la oxidación de ciclohexano, el aprovechamiento químico de esta solución salina residual es objeto de extensas investigaciones, cuyo objetivo es la utilización económica de estos ácidos técnicamente valiosos. - - - - -

20.

Así, por ejemplo, en la memoria descriptiva DT 1 518 255 se propone la obtención de los ácidos dicarboxílicos, particularmente del ácido adípico, partiendo de la mezcla

25.

416164



cla de reacción de la oxidación de ciclohexano antes del lavado alcalino mediante el enfriamiento y la separación de la fase acuosa que se origina de este modo. - - - - -

- 5. Otro procedimiento para separar los ácidos dicarboxílicos lo constituye la extracción de la mezcla de reacción de la oxidación de ciclohexano con ácido nítrico acuoso, descrita en la patente USA 3.488.391. - - - - -

- 10. Mientras que los procedimientos mencionados hasta ahora se ocupan meramente de una separación de los ácidos dicarboxílicos de la mezcla de oxidación, se describe en la memoria descriptiva expositiva DT 2 025 895 un procedimiento para la extracción de las soluciones de lavado que se producen. Se logra en este caso extraer de manera exhaustiva con alcoholes alifáticos o cíclicos, particularmente con la cabeza que se produce por la destilación de la mezcla de oxidación, los ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos e hidroxicarboxílicos contenidos en la solución de lavado. - -
- 15.

- 20. Sin embargo, todos estos procedimientos se ocupan solamente de la separación de componentes individuales o de todos ellos, pero no de su separación en productos individuales utilizables de pureza suficiente. - - - - -

- 25. Los numerosos ensayos para aprovechar esta solución salina residual fracasaron sobre todo a causa de la predisposición para la condensación del ácido ξ -hidroxica-prónico y de otras sustancias de molécula más elevada con

416164



- contenido de grupos carbóxicos e hidróxicos en la solución ácida y bajo carga térmica. Esta carga térmica, empero, es muy elevada para los procesos de rectificación necesarios para obtener productos puros aptos para la venta. En lo que se refiere a la pureza de los ácidos, las exigencias tendrían que ser particularmente elevadas en el caso de una utilización como material de partida de polímeros, y también los ácidos restantes como productos individuales solamente se pueden vender con la pureza corriente en la actualidad en los productos orgánicos intermedios. - - - - -
- 5.
- 10.

- Se ha descubierto ahora según la invención que se logra el aprovechamiento en proporciones económicas si mediante la aplicación de una determinada combinación de etapas de proceso (de por sí conocidas) se obtienen en vez de los ácidos puros los ésteres de los mismos y éstos no necesariamente en forma pura sino en determinadas mezclas, debido a que en este caso, aún cuando no se pueda evitar totalmente la condensación de los ácidos, la misma puede llevarse bajo control. El coste de los aparatos para conseguir productos vendibles resulta compensado por el elevado valor de venta de los productos obtenidos. Así se ha observado que los ésteres fabricados mediante el procedimiento según la invención representan disolventes utilizables. - - - - -
- 15.
- 20.

- Es fácil de comprender que se quiera dar un rodeo a los problemas del tratamiento en el sentido de extraer las substancias condensadas y condensables del sistema tan prematuramente como se pueda y por la vía fría dentro de lo
- 25.

416.164



5. posible. Este método fracasa por lo general a causa de la separación incompleta y poco económica de estas substancias. Se ha descubierto ahora sorprendentemente que en la combinación de etapas de proceso según la invención, no es necesario impedir la reacción de condensación, y que la misma hasta proporciona parcialmente una ventaja económica. - - - -

10. La presente invención estriba en un procedimiento para el aprovechamiento de soluciones salinas residuales de la fabricación de ciclohexanona, caracterizado porque la solución salina residual se separa mediante acidificación y en su caso precipitación mediante sales en una fase acuosa y en una fase orgánica, se esterifica la fase orgánica preferentemente después de la separación por destilación de una fracción ligera de contenido acuoso con un alcohol inferior (preferentemente metanol) y se separa de la mezcla de ésteres obtenida después de la separación por destilación del disolvente una fracción, la cual contiene los ésteres del ácido adípico y del ácido ϵ -hidroxicaprónico, a continuación de lo cual esta fracción se descompone en sus componentes mediante extracción con agua. - - - - -

15.

20.

25. Es particularmente favorable si la solución salina inicial tiene una densidad de 1,16 aproximadamente, debido a que entonces en la separación del ácido bruto con ácido sulfúrico se obtienen dos fases que pueden separarse bien, por una parte una solución saturada de sulfato sódico, y por otra parte una mezcla de los ácidos orgánicos, el llamado ácido bruto, que contiene todavía del 25 al 27% de agua.

415104



22 JUN

Esta clase de separación, debido a la buena hidrosolubilidad de casi todos los ácidos orgánicos contenidos en el ácido bruto, es el único método posible de separar la cantidad principal de agua de los ácidos. - - - - -

- 5. En la separación del ácido bruto, la mezcla se calienta a 60°C aproximadamente y se escapa dióxido de carbono debido a la descomposición de ácido fórmico y de ácido oxálico. La solución acuosa de sulfato sódico que se produce está prácticamente saturada a la temperatura de 60°C si se mantiene la densidad arriba indicada y desplaza los ácidos orgánicos hasta un contenido remanente del 1-2% a una fase propia, el llamado ácido bruto. - - - - -
- 10.

- 15. El tratamiento del sulfato sódico para obtener un producto blanco puro, a veces después de la extracción de los ácidos remanentes del cristalizado bruto con metanol o etanol, se consigue con mucha facilidad. - - - - -

- 20. Para el ulterior tratamiento del ácido bruto hay en principio dos métodos. Mediante uno de ellos, la totalidad del ácido bruto, eventualmente después de la separación por destilación del contenido de agua, puede esterificarse de modo conocido con metanol en la presencia de etilencloruro y un catalizador de esterificación mediante ebullición durante 10 horas. Debido a la problemática de la separación del agua por destilación, ello presenta los siguientes inconvenientes: - - - - -
- 25.

El agua solamente puede separarse por destilación

416164



22 30

con una parte considerable de ácidos monocarboxílicos, y por otra parte queda tanta agua remanente que la esterificación metílica se efectúa más lentamente. - - - - -

5. El segundo método, más favorable, que se describirá más detalladamente a continuación, prevé una intensa separación del agua por destilación y de todos los ácidos volátiles hasta una temperatura de 110-120°C aproximadamente en un vacío de 10 mm de Hg. De esta manera se obtiene el ácido dicarboxílico con seguridad exento de agua. Además,

10. los ácidos monocarboxílicos separados por destilación son más fáciles de esterificar a pesar del contenido de agua, debido a que pueden transformarse más convenientemente en el éster isobutílico, siendo eliminada el agua en el método de esterificación azeotrópica corriente con el componente de arrastre. - - - - -

15. La parte de ácido monocarboxílico cuyo punto de ebullición es más bajo se transforma desde luego conjuntamente con la parte principal de agua; sin embargo, en este destilado se forman dos fases. En la fase orgánica los ácidos están tan exentos de agua que pueden llevarse sin dificultades a la esterificación azeotrópica arriba mencionada.

20. La segunda fase contiene solamente pocos ácidos muy diluidos. Para aumentar el rendimiento y como solución del problema del agua residual, esta fase acuosa se extrae convenientemente con acetato de etilo según procedimientos conocidos.

25. - - - - -

416164



22

La fabricación de los ésteres metílicos de los ácidos dicarboxílicos se consigue bastante bien según el procedimiento de extracción mediante etilencloruro o tetracloruro de carbono o hidrocarburos clorados de modo conocido, a pesar de que en el curso de la reacción no se efectúa ninguna separación de fase. Ello es debido a que aquí repercute favorablemente la reacción de condensación, mencionada al principio, de los ácidos hidroxílicos que se encuentran en la misma: los condensados, los cuales están presentes como ésteres, son transesterificados energéticamente de manera más favorable mediante un exceso de metanol sin disociación de agua o de un alcohol que lo que sería el caso en la esterificación directa de ácidos con disociación de agua. En realidad, el contenido de ácido remanente en la mezcla de reacción corresponde a una transformación del 95%, y el ajuste del equilibrio dependiente del exceso de metanol entre el éster metílico y los productos de condensación puede seguirse claramente mediante la cromatografía de gases. - -

El aprovechamiento de la mezcla de reacción de la esterificación metílica de los ácidos dicarboxílicos arriba citada empieza con la neutralización de los ácidos fuertes que se encuentran en la misma (ácido sulfúrico, ácido catalizador) mediante lejía de potasa metanólica. De este modo no se introduce adicionalmente agua en el sistema, y un eventual excedente de KOH resulta amortiguado por los ácidos orgánicos remanentes que se encuentran todavía en el mismo, de manera que solamente quedan las sales catalíticamente inactivas para una transesterificación. - - - - -

616164



Las sustancias de baja volatilidad obtenidas (excedente de hidrocarburos clorados y de metanol), se separan a continuación por destilación en el vacío correspondiente con temperaturas de sumidero no superiores a los 80°C y con una buena refrigeración correspondiente. Esta precaución es necesaria, debido a que por la falta de metanol pueden formarse nuevamente productos de condensación. Se ha observado, sin embargo, que esto se evita mediante un modo conveniente de llevar la destilación (tiempo de permanencia corto en el sumidero, temperatura del sumidero de 55-60°C).

De la mezcla exenta de disolventes se separan convenientemente por destilación todos los ésteres volátiles en vacío sin rectificación, con el fin de obtener en primer lugar los productos libres de sales y de residuos alquitranosos, y para descomponerlos a continuación a través de una columna con por lo menos 20 platillos teóricos en los ésteres metílicos de los ácidos monocarboxílicos presentes, en su caso, así como los ésteres metílicos del ácido dicarboxílico hasta los ésteres dimetílicos del ácido glutárico como 1ª fracción, y la mezcla de ésteres dimetílicos del ácido adípico y de ésteres metílicos del ácido ε-hidroxicaprónico como 2ª fracción. - - - - -

Este fraccionamiento es una parte integrante substancial del procedimiento según la invención porque de la fracción con punto de ebullición más elevado obtenida de este modo se puede conseguir de modo sencillo mediante una extracción de una sola etapa con agua el éster metílico del



416164

- ácido ϵ -hidroxicaprónico de buena pureza. La parte insoluble en agua se somete a continuación convenientemente a otro fraccionamiento, en el que el dimetiladipato que se produce es suficientemente puro para poder servir de producto de partida para la fabricación de diversos ésteres de lubricantes o plastificantes. La hidrosolubilidad del éster metílico del ácido ϵ -hidroxicaprónico y la amplia insolubilidad en agua del éster dimetílico del ácido adípico hacen suponer que una mezcla sencilla de los dos ésteres puede separarse mediante una extracción de agua. En realidad esto sólo se logra de manera insuficiente aún después de una extracción de 6 etapas, debido a que los dos ésteres actúan recíprocamente como coadyuvantes de disolución. Se ha descubierto, sin embargo, que el producto obtenido según el prefraccionamiento descrito puede separarse mediante una sencilla extracción de agua en un éster metílico del ácido ϵ -hidroxicaprónico de excelente utilización, y un éster dimetílico del ácido adípico fácil de purificar, en lo que estriba una ventaja decisiva del procedimiento según la invención.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

En la destilación pura de todos los productos que dan cada vez en el sumidero reducidas cantidades de productos de condensación, los cuales se reconducen conjuntamente con el producto de sumidero del éster bruto nuevamente a la esterificación metílica. En este caso es conveniente extraer con agua las sales acumuladas en el sumidero, con el fin de evitar el enriquecimiento de las mismas en la mezcla de reacción. Este proceso de la reesterificación de productos

- 25.

416164



de condensación es posible debido al ajuste del equilibrio dependiente del contenido de metanol de la mezcla de reacción, mencionado ya más arriba, y contribuye desde luego substancialmente a la economía del procedimiento. - - - -

5. Otra posibilidad del aprovechamiento de la mezcla de reacción de la esterificación metílica prevé una extracción de agua inmediata o efectuada sólo después de la separación del disolvente por destilación. La neutralización se efectúa entonces convenientemente con solución alcalina acuosa, particularmente solución de sosa, en vez de KOH metanólico. Mediante la eliminación de las sales que se efectúa de este modo se obtienen en las destilaciones que siguen a continuación unos productos de sumidero con una viscosidad baja. En este caso, una parte considerable de los ésteres pasa a la fase acuosa que debe ser utilizada para su obtención. Esta extracción solamente puede ser considerada de manera condicionada como proceso de separación en relación con los ésteres individuales. No ahorra la extracción acuosa arriba mencionada después de la separación de los ésteres metílicos bajos del ácido dicarboxílico. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

Para la separación de los ésteres metílicos pueden aplicarse en principio también otras variaciones de la combinación de destilación fraccionada y extracción con agua. Todas las combinaciones tienen en común, sin embargo, que la extracción conduce en una etapa al éster del ácido hidroxiprónico deseado cuando se dispone de una mezcla obtenida mediante prefraccionamiento que comprende en su mayor

25.

416164



parte éster metílico del ácido ϵ -hidroxicaprónico, en menor cantidad éster dimetílico del ácido adípico y en una extensión subordinada otros ésteres. - - - - -

Ejemplo 1

- 5. a) 1000 g de solución salina residual con la densidad de 1,165 se mezclan lentamente bajo agitación con 98 ml ((98 x 1,84) = 180 g) de ácido sulfúrico concentrado (D = 1,84), debido a lo cual el pH de la solución desciende por debajo de 3 y la mezcla se calienta a 60°C.
- 10. Se producen dos fases, las cuales se separan con facilidad. La fase orgánica, el llamado ácido bruto, se eleva a 395-396 g y contiene todos los ácidos además del 25-27% de agua y algo de sulfato sódico. - - - - -
- 15. b) 500 g del ácido bruto obtenido según a) se someten a una destilación, en la que en primer lugar a 200 Torr hasta 100°C agua + ácidos monocarboxílicos hidrosolubles de baja molécula (140 g) y luego a 12 mm hasta 110° se transforman los restantes ácidos monocarboxílicos insolubles en agua (60-65 g). - - - - -
- 20. c) El residuo de la destilación de b) (290-300 g aproximadamente) se mezcla con 600 g de etilencloruro, 300 g de metanol y 6 g de ácido p-toluenosulfónico y se hierve durante 10 horas bajo reflujo. El índice de ácidos desciende entonces a 6-8 mg de KOH/g, lo cual equivale a un contenido de ácido remanente del 5%, o sea a una
- 25.

416164



transformación del 95% (esterificación). - - - - -

5. d) La mezcla de reacción obtenida según c) se mezcla con tanta lejía de potasa metanólica concentrada hasta que se neutralizan los ácidos fuertes (remanente del ácido sulfúrico, ácido catalizador) (60 ml 1n metanol. KOH).
10. e) Del producto d) de reacción (1250 g aproximadamente) se separa a continuación por destilación en vacío parcial el disolvente, el agua de reacción y el metanol excedente, no sobrepasándose en el sumidero la temperatura de 55-60°C. - - - - -
15. f) El residuo de e) (290-300 g) se destila a continuación por encima de la cabeza en vacío a una temperatura del sumidero baja en lo posible, hasta que a un vacío de 1 Torr se ha alcanzado una temperatura de cabeza de 125 - 130°C. Se han transformado entonces 200 g aproximadamente. El resto (100 g aproximadamente) se vuelve pastoso al enfriarse, y después de eliminar las sales mediante extracción acuosa puede esterificarse de nuevo según c).
20. g) El destilado obtenido según f) se fracciona a través de una columna a un vacío de 12 Torr. Entonces se transforman desde los 30-60°C 35-40 g de los ésteres metílicos de los ácidos monocarboxílicos restantes, desde los 70-100°C 25 g aproximadamente de los ésteres dimetílicos de los ácidos dicarboxílicos hasta el ácido glutárico inclusive (con un reducido contenido de éster metíli
- 25.

416164



- co del ácido adípico), desde 105-125°C 140-120 g de una mezcla de éster dimetílico del ácido adípico y éster del ácido hidroxicaprónico (con una reducida parte de éster dimetílico del ácido glutárico y de los productos de condensación de punto de ebullición bajo). En el sumidero quedan 20-30 g de productos de condensación, los cuales, sin un ulterior tratamiento según c) pueden transformarse nuevamente en ésteres monómeros. - - - -
5. h) La fracción obtenida según g) entre los 105-125°C se extrae agitando con agua en la proporción de 30:70 hasta 40:60. Se forman dos fases, una de las cuales representa el 80% de la mezcla y contiene además de agua la cantidad principal de éster dimetílico del ácido hidroxicaprónico al lado de una reducida cantidad de éster dimetílico del ácido adípico y productos de condensación.
10. Después de la separación de la fase orgánica y de la eliminación del agua mediante separación por destilación quedan 60-65 g aproximadamente, los cuales pueden utilizarse sin ulterior tratamiento directamente como disolvente. La otra fase, la fase orgánica, contiene al lado de poca agua éster dimetílico del ácido adípico y algo de éster metílico del ácido hidroxicaprónico y productos de condensación. Mediante una rectificación de este producto se obtienen 50-55 g aproximadamente de un éster ampliamente puro del ácido adípico, el cual es adecuado para la fabricación de plastificantes o ésteres de lubricantes. Las últimas trazas del ácido ξ -hidroxicaprónico pueden eliminarse mediante una ebullición
- 15.
- 20.
- 25.

416164



de 3 horas de duración con el 0,5-1% de un catalizador de esterificación y subsiguiente separación por destilación de los productos de condensación difícilmente volátiles que se han formado. - - - - -

5. i) Los productos de condensación que han quedado en el sumidero en las etapas f, g y h, proporcionan después de un tratamiento según c) nuevamente 60 g aproximadamente de ésteres monómeros, los cuales se añaden al destilado obtenido según f) y aumentan los rendimientos de manera correspondiente, incrementándose sobre todo el contenido de ácido hidroxycaprónico. - - - - -
10. j) Los ácidos monocarboxílicos obtenidos según b) proporcionan en la transformación con isobutanol 80-85 g de éster isobutílico del ácido monocarboxílico. El rendimiento aumenta en un 10-15% cuando del agua separada por destilación del ácido bruto se extraen los ácidos obtenidos (10 g) mediante una extracción de tres etapas con acetato de etilo. - - - - -
- 15.

Ejemplo 2

20. Del ácido bruto obtenido en el ejemplo 1 según a) se separa a continuación la cantidad principal de agua por destilación a través de una columna, y el residuo se somete entonces a una ulterior elaboración como en el ejemplo 1 según c) - i), solo que entonces se producen en el fraccionamiento 100-110 g de ésteres metílicos del ácido monocarboxí
- 25.

416164



lico, los cuales, según las necesidades, pueden transformarse con isobutanol y un catalizador de transesterificación en los ésteres isobutílicos correspondientes. - - - - -

Ejemplo 3

5. El residuo de ésteres metílicos (290-300 g) obtenido como en el ejemplo 1 según a) a e) se extrae en frío con 200 ml de agua. Se forman dos fases. La fase superior acuosa contiene 220-225 g, la inferior 270-275 g y tiene una viscosidad substancialmente más baja que antes de la extracción. El extracto acuoso comprende después de la separación del agua por destilación 10-12 g de sales y 20-25 g de ésteres metílicos (sobre todo ésteres metílicos de los ácidos dicarboxílicos bajos y del ácido hidroxicarboxílico). Después del filtrado de las sales, estos ésteres pueden unirse con el destilado de la fase orgánica y ser sometidos con ella como en el ejemplo 1 de g) a j). Por otra parte también pueden fraccionarse por separado y extraerse con agua y unirse luego con las fracciones correspondientes de los ésteres metílicos restantes. Esto último proporciona la ventaja de que el fraccionamiento se logra con menos esfuerzo de separación, puesto que a causa de la extracción de agua ya está dado cierto efecto de separación. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 4

25. La mezcla de reacción obtenida según el ejemplo 1 hasta c) se extrae agitando después del enfriamiento con

416164



- 600 g de agua, la cual contiene la cantidad de KOH necesaria para neutralizar los ácidos fuertes. La fase superior (750-780 g) contiene aparte de agua (también el agua de reacción), metanol, todas las sales, la mayor parte de los ácidos no esterificados (sobre todo los ácidos dicarboxílicos) y una parte de los ésteres, principalmente ésteres dimetílicos bajos del ácido dicarboxílico y ésteres metílicos del ácido hidroxicaprónico. De la fase orgánica se separa el disolvente por destilación. El ulterior tratamiento se lleva a cabo como en el ejemplo 3. - - - - -
- 5.
- 10.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Procedimiento para obtener ésteres de ácidos orgánicos, particularmente de las soluciones salinas residuales de la fabricación de ciclohexanona, caracterizado porque la solución salina residual se separa mediante acidificación y en su caso precipitación mediante sales en una fase acuosa y en una fase orgánica, se esterifica la fase orgánica preferentemente después de la separación por destilación de una fracción ligera de contenido acuoso con un alcohol inferior preferentemente metanol, en su caso en la presencia de un disolvente, y se separa de la mezcla de ésteres
- 20.



416164



225

obtenida, en su caso después de la separación por destilación del disolvente, una fracción, la cual contiene los ésteres del ácido adípico y del ácido ε-hidroxicaprónico, a continuación de lo cual esta fracción se descompone en sus componentes mediante extracción con agua. - - - - -

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la acidificación se lleva a cabo con un ácido fuerte, particularmente con ácido sulfúrico concentrado. - - - - -

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la esterificación se realiza de modo de por sí conocido en la presencia de un hidrocarburo clorado, preferentemente etilenocloruro, como disolvente y un catalizador de esterificación. - - - - -

15.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque antes de la esterificación se separa agua y los ácidos que arrastra a 110-120°C bajo una presión de 10 Torr. - - - - -

20.

5.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el disolvente se separa por destilación de la mezcla de reacción después de la esterificación a temperaturas de sumidero hasta 80°C, preferentemente a los 55-60°C. - - - - -

25.

6.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la mezcla de este

416164



res se separa por destilación antes del fraccionamiento. -

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque esta destilación se realiza en vacío fino, preferentemente a una presión progresivamente disminuída hasta una temperatura de cabeza de 120°C a una presión de 1 Torr. - - - - -

10. 8.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque antes de la separación por destilación del disolvente se neutraliza con álcali alcohólico. - - - - -

15. 9.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque antes de la separación por destilación del disolvente se neutraliza con álcali acuoso y se tratan por separado las fases que se producen. - - - - -

20. 10.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el fraccionamiento se efectúa en una columna con por lo menos 20 platillos, preferentemente con 30 platillos, a una presión de 10-20 Torr. - - - - -

11.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque los residuos de la separación por destilación de los ésteres y del fraccio-

416164



namiento que están integrados por productos de destilación se reconducen a la esterificación. -----

12.- "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ESTERES DE ACIDOS ORGANICOS". -----

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiuna hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

RECIBIDO 22 JUN 1973
P. A. M. CURELL SUÑOL

Man. Suñol

maf.