

EX-CH-II
lf BE 17'028 MR



431.220

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 fa
vor de:

JOSEF KLEMENS BRUNNER

de nacionalidad austriaca, domiciliado en
Scheuchzerstrasse 47, Zurich, Suiza, relati
va a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES
DE LOS ACIDOS CARBOXILICOS"

= = = = =

Prioridad: Solicitud de patente en Austria
nº A 8911/73 de fecha 22 octu-
bre 1973.

22 OCT. 1925
SECRET

COYE

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la fabricación de ciclohexanona mediante la oxidación catalítica de ciclohexano con oxígeno se obtiene una mezcla de reacción que contiene aparte de los productos deseados unas cantidades mayores de diversos ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos saturados. Los ácidos son tratados antes de la ulterior elaboración de la mezcla de reacción con agua y/o soluciones alcalinas, de manera que se obtienen los mismos en la forma de una solución acuosa concentrada de sus sales. Estas soluciones representan un molesto subproducto de la producción de ciclohexanona. Contienen aproximadamente las siguientes cantidades de ácidos carboxílicos en la forma de sus sales sódicas: - - - - -

	Acido fórmico	1 % en peso
15.	Acido acético y propiónico	0,5
	Acido butírico	1,5
	Acido valérico	7,5
	Acido caprónico	1,75
	Acido hidroxicaprónico	5,25
20.	Acido oxálico	1,25
	Acido succínico	0,75
	Acido glutárico	1,75
	Acido adípico	4,75

Aparte de ello también contienen reducidas cantida-



EX. UST. 10

des de otras sustancias orgánicas, particularmente también resinas. - - - - -

- No han faltado intentos para transformar estas soluciones, debido a que su destrucción causa costes considerables. La patente japonesa 68 17 163 describe un procedimiento en que estas soluciones se acidifican primero con ácidos minerales hasta un valor pH de 0,7 hasta 3, se separan las dos fases que se originan y se extrae la fase orgánica de las mismas con un hidrocarburo halogenado. El extracto se separa del disolvente mediante evaporación y el residuo se descompone por fraccionamiento en los ácidos monocarboxílicos individuales. Este procedimiento no puede trabajar de manera económica, debido a que de 3000 Kg de solución de sales de desperdicio y mediante el empleo de 400 Kg de ácido sulfúrico solamente se obtienen 130 Kg de ácidos monocarboxílicos. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Una propuesta mejor la formula la patente polaca 54 750, en la que la solución de sales residuales se neutraliza igualmente primero con ácido sulfúrico a un valor pH de 5 y a continuación se enfría a 18^o C. Se forman dos fases, de las cuales se separa la fase superior orgánica y se destila con vapor de agua. Este destilado también se separa en dos fases, de las cuales se fracciona a continuación la fase superior orgánica. Como productos se obtiene ácido valérico y ácido caprónico. Sin embargo, también aquí resulta el inconveniente de que con un dispendio relativamente elevado solamente pueden obtenerse dos sustancias como productos, mientras que las otras sustancias contenidas en la solución de las sales residuales
- 20.
- 25.



2200

no solamente se pierden sino que ocasionan además costes adicionales debido a la destrucción necesaria de las mismas. - -

- Un progreso substancial lo representa el procedimiento de transformación descrito en la patente 15 A 5 314/12-2, correspondiente a la solicitud de patente española 416.164.
5. En este caso, la solución de sales residuales es acidificada primero mediante un ácido fuerte y debido a ello se liberan los ácidos carboxílicos. Se forman dos fases, una solución concentrada de sulfato sódico y una mezcla de ácidos carboxílicos con contenido de agua, procediéndose a la ulterior transformación de las mismas. De la solución de sulfato sódico se separan mediante una extracción los ácidos carboxílicos todavía disueltos y se obtienen de la manera indicada, y la mezcla de ácidos carboxílicos se descompone mediante destilación en
10. un destilado que contiene el agua y los ácidos monocarboxílicos volátiles y los ácidos dicarboxílicos y ácidos hidroxicarboxílicos que quedan en el fondo. Los ácidos monocarboxílicos se esterifican con isobutanol, los ácidos dicarboxílicos e hidroxicarboxílicos con metanol. Tanto los ésteres del ácido monocarboxílico como también del ácido dicarboxílico y del ácido hidroxicarboxílico pueden utilizarse como disolventes. - -
15. 20.

- Este procedimiento representa un auténtico progreso, debido a que mediante el modo indicado se logra transformar la solución de las sales residuales prácticamente en su totalidad en productos aprovechables. Mediante la mayor cantidad
25. de productos aprovechables no solamente pueden obtenerse bene-



ficios mayores sino que también pueden ahorrarse los costes de una instalación de destrucción de los demás productos que de otra manera sería necesaria. - - - - -

5. Sin embargo, en la ejecución del procedimiento según la patente española 416.164 se presentan dificultades en la separación de los ácidos monocarboxílicos debido a que no es posible eliminar completamente mediante un mero calentamiento los ácidos monocarboxílicos de la mezcla con los ácidos dicarboxílicos y ácidos hidroxicarboxílicos, sino que quedan siempre cantidades mayores particularmente de ácido caprónico en el fondo. Ello reduce la pureza de los ésteres fabricados a continuación y además se pierde una parte del valioso ácido caprónico. - - - - -

10.

15. No obstante, si se trabaja según el procedimiento indicado en la patente polaca 54 750, es decir, si se utiliza para la separación una destilación de vapor de agua, el vapor de agua necesario es muy elevado, importando para conseguir una separación total ocho a catorce veces aproximadamente la cantidad de los ácidos monocarbónicos a destilar. Esta elevada cantidad de vapor ocasiona costes tan elevados que el procedimiento se vuelve antieconómico. - - - - -

20.

25. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se puede alcanzar por una parte una separación completa de los ácidos monocarboxílicos respecto a los ácidos dicarboxílicos y ácidos hidroxicarboxílicos y por otra parte un consumo de vapor



2200

5. todavía justificable económicamente, si se efectúa según la invención la separación mediante destilación de los ácidos monocarboxílicos en tres etapas, en las cuales se separa en la primera etapa el agua bajo un vacío moderado, en la segunda etapa la mayor parte de los ácidos monocarboxílicos mediante calentamiento bajo un vacío más elevado, y en la tercera etapa los ácidos monocarboxílicos restantes mediante adición de vapor de agua bajo un vacío moderado. - - - - -

10. En la primera etapa, la mezcla de los ácidos monocarboxílicos con contenido de agua se calienta bajo un vacío tan elevado que los vahos que se desprenden, o sea predominantemente vapor de agua, puedan condensarse todavía mediante intercambio térmico indirecto a la temperatura disponible del agua de refrigeración. A las temperaturas del agua de refrigeración normalmente corrientes de 15 a 35° C, esto significa
15. una presión de 0,1 a 0,3 atmósferas absolutas. La utilización de refrigeradores de inyección de acción directa no es posible en este caso, debido a que los vapores contienen además, aparte del agua, una cierta proporción de ácidos monocarboxílicos que tienen un punto de ebullición bajo, los cuales se
20. perderían de otro modo. - - - - -

25. En la segunda etapa la mezcla se calienta bajo un vacío tan elevado como sea posible, o sea a una presión de 0,002 a 0,02 atmósferas absolutas aproximadamente, con el fin de separar los ácidos monocarboxílicos en toda la extensión posible. Debido a su punto de ebullición más elevado, estos ácidos, a pesar del vacío más elevado, también pueden conden-



sarse mediante refrigeración indirecta con agua de refrigeración. Sin embargo, en el curso de la evaporación queda todavía un resto del 2 al 8 % aproximadamente de ácidos monocarboxílicos, los cuales consisten predominantemente de ácido n-caprónico. No obstante, un calentamiento del residuo hasta una temperatura más elevada que 120° C aproximadamente produce una polimerización de los ácidos hidroxicarboxílicos contenidos en el mismo, no siendo por lo tanto permisible. - - -

5. En la tercera etapa de la evaporación, nuevamente baja una presión como la prevista en la primera etapa, se calienta a una temperatura de 80 a 120° C, pero con el adiciónamiento de vapor de agua. De esta manera se logra extraer también casi completamente el contenido restante de ácidos monocarboxílicos del residuo, encontrándose entonces el contenido residual de todos modos por debajo del 1 %. Los vahos desprendidos se condensan mediante refrigeración indirecta con agua de refrigeración, separándose en dos fases líquidas. Mientras que la fase superior orgánica es extraída como producto, se reconduce la fase inferior, la cual consiste predominantemente de agua, al evaporador. No es conveniente un adiciónamiento directo de vapor de agua al evaporador, debido a que se producirían cantidades mayores de aguas residuales, las cuales contienen desde luego cantidades pequeñas, pero perturbadoras, de ácidos monocarboxílicos, de manera que sería necesaria su limpieza por separado. Además, se perderían los ácidos monocarboxílicos contenidos en las mismas. - - - - -

De la manera descrita se consigue separar de una manera



ra prácticamente completa de la mezcla de los ácidos carbo-
 xílicos los ácidos monocarboxílicos, con unos costes que no
 convierten desde un principio en antieconómicos los productos
 obtenidos. Mientras que en el procedimiento según la patente
 polaca 54 750 tienen que emplearse de 8 a 14 toneladas apro-
 ximadamente de vapor por cada tonelada obtenida de ácidos
 monocarboxílicos, se requieren ahora en el procedimiento se-
 gún la invención solamente 1 a 3 toneladas; debido a que las
 cantidades de calor correspondiente también tienen que volver
 a descargarse, resulta también una economía equivalente en la
 cantidad necesaria del agua de refrigeración. - - - - -

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

1.- Procedimiento para la obtención de ésteres de los ácidos carboxílicos, de las soluciones de sales residuales de la fabricación de ciclohexanona mediante la separación en una fase acuosa y en una fase orgánica por la acidificación de la solución de las sales residuales con un ácido fuerte, a la que sigue la separación por destilación de una fracción ligera con contenido de agua a temperaturas inferiores a 120º C, y siguiendo a continuación una esterificación con un alcohol bajo, caracterizado porque esta fracción, la cual contiene substancialmente los ácidos monocarboxílicos y el agua, se separa de la fracción que contiene los ácidos



dicarboxílicos y los ácidos hidroxicarboxílicos y que tiene un punto de ebullición más elevado, mediante destilación en tres etapas, a saber, la primera a una presión de 0,1 a 0,3 atmósferas absolutas, la segunda a una presión de 0,002 a 0,02 atmósferas absolutas, y la tercera a una presión de 0,1 a 0,3 atmósferas absolutas con adiconamiento de vapor de agua. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para producir el vapor de agua necesario en la tercera etapa de destilación se utiliza la fase acuosa que se obtiene después de la condensación del destilado cuando se separa la fase orgánica ligera que se forma en la misma. - -

3.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE LOS ACIDOS CARBOXILICOS". - - - - -

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

MADRID, 22 OCT. 1974

P. A. M. CURELL SUÑOL

Alvareu

129