

323

PATENTE DE INTRODUCCION

Int. Cl.:	CO7C
-----------	------

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ESTERES DE ACIDO CARBOXILI-
CO MONOVALENTES O POLIVALENTES.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad britá-
nica, residente en Imperial Chemical House, Millbank,
London, S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a un procedimiento para
producir ésteres de ácido carboxílico que se distingue
por su gran velocidad de esterificación y también por la
alta calidad del producto.

5

En la producción de ésteres de ácido carboxílico,

es conveniente el desplazamiento lo más rápido posible del equilibrio de la reacción desde el ácido o el anhídrido y alcohol al éster y agua. Para conseguirlo, han existido algunos procedimientos con anterioridad a este invento. En un caso se utiliza un gran exceso de alcohol y temperaturas relativamente elevadas. Este procedimiento tiene el inconveniente de que los tiempos de producción son relativamente largos y la calidad del éster deja mucho que desear debido a la elevada temperatura de reacción. Además, el alcohol recuperado por este procedimiento contiene impurezas adicionales causadas por oxidación. Un gran exceso de alcohol exige que se elimine este exceso de la mezcla de reacción al final de la reacción. Con este fin se utiliza destilación por vapor de agua, por ejemplo.

Otro posible método para aumentar la velocidad de reacción es el utilizar catalizadores. Los catalizadores utilizados comprenden, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido benceno-sulfónico, ácido tolueno-sulfónico, ácido naftaleno-sulfónico y catalizadores organoestánicos. La cantidad de catalizadores empleados puede aumentarse a un punto óptimo de varios por ciento, con lo que deja de ser necesario el exceso de uno de los reactivos. No obstante, estos catalizadores son sustancias perjudiciales que pueden influir desfavorablemente en el color del éster producido particularmente en presencia de oxígeno atmosférico. Por esta razón, debido a las pérdidas de catalizador, es más conveniente trabajar con pequeñas cantidades de catalizador y excluir el oxígeno. Se sabe por ejemplo, que el oxígeno se excluye por introducción de gases inertes, como por ejemplo CO_2 y nitrógeno para evitar la descomposición y deg

coloración del agente suavizador.

Además de la temperatura, la eliminación de agua del equilibrio de la reacción es un factor decisivo para la velocidad con la que se pueden introducir los ágentes suavizadores. En general, el agua se elimina durante la reacción real por el empleo de los llamados agentes de arrastre, tales como benceno, tolueno, xileno, hidrocarburos parafínicos, dicloroetano e hidrocarburos olefínicos. Una vez que se ha efectuado la esterificación, el agua que permanece todavía en la mezcla de reacción y en los agentes de arrastre pueden separarse aplicando un vacío de 4 Torr. En los procedimientos conocidos, previamente la aplicación de un vacío tan elevado para la rápida separación del agua de la reacción durante la esterificación se evitaba por el hecho de que también se elimina grandes cantidades de alcohol junto con el agua de la mezcla de reacción. A 20 Torr y una temperatura de aproximadamente 140°C, por ejemplo, se elimina de 4 a 6 veces la cantidad de alcohol, con relación al agua de la reacción, de la mezcla de ácido dicarboxílico-alcohol isononílico en presencia de un catalizador de esterificación. En este caso, o se añade más alcohol fresco continuamente o el equilibrio de la reacción no puede desplazarse en la forma deseada hacia el éster.

El método según el invento se basa en el hecho de que cuanto mayor sea la velocidad con que el agua se separa de la mezcla de la reacción tanto más rápido será el desplazamiento del equilibrio de la reacción en favor del éster deseado.

Por consiguiente, el presente invento proporciona un procedimiento para producir ésteres de ácido carboxíli-

co monovalentes o polivalentes, particularmente ésteres de ácido carboxílico monovalentes o trivalentes, por reacción de un ácido carboxílico o un anhídrido de ácido carboxílico con un alcohol, con ayuda de un catalizador. Difiere de los procedimientos conocidos anteriormente, porque se emplean alcoholes monovalentes o polivalentes que tienen una temperatura de ebullición más elevada que el agua y porque la presión en el recipiente de reacción se produce continuamente o por etapas durante el curso de la reacción.

Al comienzo de la reacción, cuando se forma una considerable cantidad de ésteres y agua por unidad de tiempo con ayuda de grandes concentraciones de ácido y alcohol, se puede trabajar con temperaturas relativamente bajas y un vacío moderado. A medida que avanza la reacción y se reduce el contenido de alcohol, se aumentan la temperatura y el vacío. A este respecto, se debe prestar atención adicional a la reacción entre la cantidad de líquido y la superficie o altura de la mezcla de la reacción en el recipiente de esterización. Si se mantiene correctamente las condiciones de reacción, el agua se puede eliminar fácilmente del recipiente de reacción sin grandes pérdidas de alcohol. Esto se refiere particularmente a alcoholes que tienen una longitud de cadena de 6 o más átomos de carbono.

El procedimiento según el invento permite las variantes de llevar a cabo la reacción siguientes: en general se emplea un exceso de alcohol del orden del 4 al 7 % en peso. Esto depende de la naturaleza del éster que se desea formar, o sea del ácido o tipo de alcohol empleado. Se puede utilizar como catalizador ácido sulfúrico con agua en una

relación de peso de 1:1 ó 2:1 y con una concentración de 0,3-0,6 % en peso. Esta dilución no ejerce efecto alguno en la velocidad de la reacción. No obstante, el ácido sulfúrico diluido es menos perjudicial porque se reduce la acción oxidante del ácido sulfúrico concentrado. Al final de la reacción, el ácido sulfúrico se encuentra presente en forma de hidrato; a pesar del vacío y de la temperatura elevada no desprende completamente su agua de hidratación.

La temperatura inicial de la esterificación depende esencialmente de la constante de equilibrio de la reacción. El vacío que ha de inducirse al comienzo depende de esta temperatura y en general está comprendido entre 500 y 200 Torr. Según avanza la reacción, la temperatura se eleva aproximadamente 2-10°C cada cinco minutos y en el mismo período de tiempo la presión se reduce aproximadamente 10-150 Torr. Aumentando entonces el vacío a aproximadamente 100 Torr y, elevando la temperatura de la reacción aproximadamente en 5-10°C, el rendimiento puede alcanzar casi el 100%.

Las variaciones de presión y temperaturas se ajustan de tal manera que en lo posible se elimine una cantidad constante de agua del recipiente de reacción por unidad de tiempo, de forma que la esterificación prosiga uniformemente. La reducción en aumento de la presión durante la reacción de esterificación elimina constantemente el agua de reacción de la mezcla de reacción. El aumento constante de la temperatura tiene por finalidad conseguir una velocidad constante de formación del éster, cuya velocidad se reduciría de otro modo por la reducción en la cantidad de componentes iniciales. La temperatura final conseguida por este método es hasta 50° menor que en los métodos normales don

de el agua de reacción se elimina por medio de agentes de arrastre. Sobre todo tiene una gran importancia el acortamiento de tiempo de la reacción desde aproximadamente 100 minutos hasta aproximadamente 25-30 minutos con un rendimiento del 98-99 %. En virtud del tiempo de reacción acortado y la pequeña cantidad de oxígeno que se forma por el empleo del vacío, el éster obtenido está exento de agua. La velocidad de la reacción sigue aproximadamente el mismo patrón si se añade además un agente de arrastre en las condiciones indicadas anteriormente. El tiempo de la reacción de esterificación permanece siendo largo pero la temperatura de la reacción se reduce en unos cuantos grados (aproximadamente 5°). La expulsión del agente de arrastre, que puede alcanzar hasta aproximadamente 6-8 % del peso de la sustancia que participan en la reacción, da lugar a pesar de todo a un gasto adicional de explotación.

Además se pueden basar las condiciones en una elevación de temperatura determinada, como por ejemplo las que se pueden dictar por la planta de elaboración, y adaptar la presión correspondiente.

Se puede conseguir otra variación comenzando la esterización a baja presión, por ejemplo a 100 Torr, y también a una temperatura muy baja. A medida que continúa la esterificación y se eleva la temperatura, la presión debe aumentarse primero en este caso a aproximadamente 150-250 Torr. La presión se reduce después continuamente de nuevo hasta que se consigue una condición final de aproximadamente 20 Torr.

El aparato para la solución de ésteres de ácido carboxílico por el procedimiento según el invento consiste pre

feriblemente en una pluralidad de recipientes de reacción que se conectan en serie por tubos para transferir la mezcla de reacción y que tienen presiones y temperaturas diferentes entre sí, mientras que en el primer recipiente se utilizan dispositivos para introducir los reactivos y en el último recipiente se utilizan dispositivos para extraer el producto de la reacción.

De este modo, por ejemplo, el aparato puede subdividirse aproximadamente en 6 recipientes de reacción. Según la descripción anterior, cada uno de estos recipientes tiene una temperatura determinada y un vacío determinado, mientras la mezcla de reacción fluye uniformemente a través de todos los recipientes.

La presión en los recipientes individuales puede ajustarse conectando todos los recipientes a una sola bomba de vacío, mientras que la presión en los recipientes se ajustan por medio de válvulas estranguladoras.

Como los recipientes se encuentran a presiones diferentes, con diferencias de presión determinadas, será aconsejable que los tubos que conectan los recipientes entre sí estén provistos de medios que eviten la igualación de la presión en todos los recipientes, si dicha igualación no se ha evitado ya por el transporte de la mezcla de reacción. Esto puede efectuarse, por ejemplo, calculando apropiadamente las dimensiones de los tubos de conexión entre los recipientes y/o colocando los recipientes a alturas diferentes unos por encima de otros.

Para que el invento se pueda comprender con más facilidad se describe a continuación una modalidad de preferencia del mismo, a título de ejemplo, tomando como referencia

el dibujo adjunto, que ilustra en forma de diagrama de conjuntos un aparato para la producción continua de ésteres de ácido carboxílico según el procedimiento del invento.

5 Las sustancias que participan en la reacción y también el catalizador, y cuando tenga aplicación, el agente de arrastre, se introducen por el punto 1 en el primer recipiente, que tiene la presión y la temperatura necesarias para iniciar la reacción. Para llevar a cabo continuamente la reacción, la mezcla de reacción se hace pasar a través de los tubos 2 sucesivamente por todos los recipientes a intervalos de unos cuantos minutos, sometiéndose la mezcla de reacción en cada uno de los recipientes a presiones y temperaturas diferentes idóneas para la reacción con el desplazamiento de equilibrio en la dirección del éster y agua que tiene lugar en el mismo, hasta que finalmente se separa del catalizador en el separador 3 y en el punto 4 queda disponible como producto final. El vacío necesario se produce por medio de un recipiente de vacío 5 y por medio del tubo 6 y las válvulas estranguladoras 7 se ajustan a los valores necesarios en los recipientes individuales la mezcla de vapor de agua-alcohol se condensa en un enfriador 8. La planta de vacío está precedida por un aparato 9 donde se separan el agua y alcohol, que se han bombeado juntos. El alcohol, se devuelve entonces a través del tubo 10 a los recipientes de reacción.

Ejemplo 1

Producción de estearato isononílico

Un mol de ácido esteárico, 1,05 moles de alcohol isononílico (3,5,5-trimetilexanol-1) y 0,6 % en peso de ácido

5 sulfúrico (95 % en peso) mezclado con 0,6 % en peso de agua
(los porcentajes se refieren a las sustancias que partici-
pan en la reacción), se calentaron en un matraz de tres
cuellos con un litro de capacidad agitando la mezcla (velo-
10 cidad de agitación aproximadamente 100 revoluciones por mi-
nuto) en un termoestato. El recipiente de reacción se ra-
rificó con la ayuda de una bomba de chorro de agua y una
espita de ajuste de presión a un vacío de 200 Torr. Desde
el principio, la temperatura del termoestato correspondía
a 130°C y no se cambió. La reacción comenzó a la tempera-
tura de 90°C y una temperatura del vapor de agua de 70°C.
El vapor de agua de destilación se enfrió en un enfriador
y se recibió en un recipiente de separación de agua y al-
cohol. El ajuste de la presión se efectúa como sigue:

15

Minutos	Torr	Temperatura media del recipiente (0°C)	Temperatura media de vapor de agua (0°C)
0-5	200	95	75
5-10	180	100	80
10-15	80	110	80
15-20	40	120	70

25

La reacción finalizó al cabo de 20-100 minutos.
Índice de acidez: 4 mg KOH/g de éster—rendimiento aproxi-
madamente 98 %.

30

El exceso de alcohol de 0,05 mol se separa del equi-
librio de la reacción durante la esterificación.

Grado de esterificación (después de un tiempo de esterificación de):

después de	5	10	15	20 minutos
grado de esterificación	47	80	95	98 %

5

Ejemplo 2

Producción de eptalato diisononílico

Un mol de ácido ftálico anhidrado, 2,12 moles de alcohol isononílico (3,5,5-trimetilesanol-1), y 0,6 % en peso de ácido sulfúrico (95 % en peso) con 0,6 % en peso de agua (los porcentajes se refieren a la sustancia que participan en la reacción) se hicieron reaccionar de un modo similar al ejemplo 1. Desde el comienzo la temperatura del termoestato alcanzaba 160°C y no se cambió. Después de introducirse en el termoestato, el recipiente de reacción se rarificó a 400 Torr. La mezcla se calentó aproximadamente en 8 minutos a 140°C. La esterificación del monoéster introducido exotérmicamente entre 115 y 120°C se establece a una temperatura de aproximadamente 135°C y una presión de vapor de agua de 85°C. El ajuste de la presión se efectuó como sigue:

10

15

20

Minutos	Torr	Temperatura media	Temperatura media
		en el recipiente	de vapor de agua
		(0°C)	(0°C)
0-5	400	140	100
5-10	380	147	110
10-15	280	152	104
15-20	160	155	100
20-22	100	157	95

25

30

		Temperatura media en el recipiente	Temperatura media de vapor de agua
	Torr	(0°C)	(0°C)
5	22-24	80	157
	24-25	60	158
	25-30	40	159

10 La reacción se completó a cabo de 30 minutos. Índice de acidez final: 3-4 miligramos KOH/gramos de éster (menos el índice de acidez del catalizador)-rendimiento 98-99%.

Grado de esterificación (después de un tiempo de esterificación de):

15	después de:	5	10	15	20	25	30 min.
	grado de esterificación:	35	65	85	90	95	98 %

Ejemplo 3

Producción de diestearato de etilenglicol.

20 Se sometieron a reacción de un modo similar a los ejemplos 1 y 2, 1,7 moles de ácido esteárico, 1,0 mol de etilenglicol y 0,6 % en peso de ácido sulfúrico (95 % en peso) mezclado con 0,6 % en peso de agua.

Temperatura del termoestato: 150°C

25 Temperatura de la reacción entre 124 y 148°C

Temperatura del vapor de agua 90-105°C

Ajuste de presión

	<u>Minutos</u>	<u>Torr</u>
	0-5	370
30	5-10	350

<u>Minutos</u>	<u>Torr</u>
10-15	250
15-20	120
20-25	80-40
25-30	40

5

El exceso de etilenglicol de 0,15 mol es necesario debido a la volatilidad del etilenglicol en vapor de agua. Si se aumenta el exceso de etilenglicol, se produce también monoestarato de etilenglicol.

10

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 10 años en España, sobre :
PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ESTERES DE ACIDO CARBOXILICO MONOVALENTES O POLIVALENTES ; caracterizándose por lo siguiente:

15

20

1.- Procedimiento para producir ésteres de ácido carboxílico monovalentes o polivalentes, que comprende hacer reaccionar un ácido carboxílico o un anhídrido de ácido carboxílico con un alcohol con ayuda de un catalizador, caracterizado porque se emplean los alcoholes monohídricos ó polihídricos que tienen una temperatura de ebullición más elevada que el agua, y porque se reduce la presión en el

25

30

recipiente de reacción continuamente o por etapas durante el curso de la reacción.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los ésteres de ácido carboxílico son ésteres de ácido carboxílicos monovalentes a trivalentes.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque cuanto más elevada sea la constante de equilibrio de la mezcla de éster, tanto menor será la presión inicial de la reacción.

10 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplea un agente de arrastre.

15 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo con un exceso de alcohol.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque el exceso de alcohol está comprendido entre 4 y 7 % en peso.

20 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la temperatura de la reacción se aumenta durante el curso de la reacción.

25 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el proceso de elaboración comienza con una presión inferior a 100 Torr y baja temperatura, y la presión se aumenta primeramente a 150-250 Torr según se eleva la temperatura, pero después se reduce a la presión final de 20 Torr.

30 9.- Procedimiento para producir ésteres de ácido carboxílico monovalentes ó polivalentes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado

con dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 OCT. 1974

IMPERIAL CHEMICAL IND. LIMITED

J. GARCÍA FERRÁS Y LISET
p. p. Firmado: L. García Ferrás

