

lf BE 17'054 MR  
EX-FR



431927

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:

Josef Klemens BRUNNER

de nacionalidad austriaca, domiciliado en  
Scheuchzerstrasse 47, Zurich, Suiza, rela  
tiva a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES  
DE ACIDOS CARBOXILICOS"

= = = = =

Prioridad: Solicitud de patente en Austria,  
No. A 9682/73, de fecha 19 noviembre  
1973.



14

Int. Cl. <sup>2</sup> : _____	CO7C
_____	
_____	

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,

5. cantidades mayores de diversos ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos saturados. Los ácidos se tratan con agua y/o soluciones alcalinas antes del ulterior tratamiento de la mezcla de reacción, de manera que se obtienen en la forma de una solución acuosa concentrada de sus sales. Estas soluciones representan un subproducto molesto de la producción de ciclohexanona. Contienen aproximadamente las siguientes cantidades de ácidos carboxílicos en la forma de sus sales sódicas:

	Acido fórmico	} 0,75 % en peso
	Acido acético y propiónico	
15.	Acido butírico	0,50
	Acido valérico	9,25
	Acido caprónico	6,75
	Acido hidroxicaprónico	4,40
	Acido succínico	} 0,25
20.	Acido glutárico	
	Acido adípico	2,0

Contienen, además, reducidas cantidades de otras sustancias orgánicas, particularmente también resinas. - - -



No han faltado intentos para transformar estas soluciones, debido a que la destrucción de las mismas ocasiona gastos considerables. La patente japonesa 68 17 163 describe un procedimiento en el que las soluciones se acidifican primero con ácidos minerales hasta un valor pH de 0,7 a 3, se separan las dos fases que se originan y se extrae la fase orgánica de ellas con un hidrocarburo halogenado. El extracto se desprende del disolvente mediante evaporación y el residuo se descompone por fraccionamiento en los ácidos monocarboxílicos individuales. - - - - -

Este procedimiento no puede trabajar de manera rentable, debido a que de 3000 Kg de solución de sales residuales y con utilización de 400 Kg de ácido sulfúrico solamente se obtienen 130 Kg de ácidos monocarboxílicos. - - - - -

Una propuesta mejor la formula la patente polaca 54 750, en la que la solución de las sales residuales se neutraliza primero igualmente con ácido sulfúrico hasta un valor pH de 5 y a continuación se enfría a 18°C. Se forman dos fases, de las cuales se separa la fase superior orgánica y se destila la misma con vapor de agua. Este destilado también se separa en dos fases, de las cuales se destila a continuación la fase superior orgánica. Como productos se obtienen ácido valérico y ácido caprónico. Sin embargo, también aquí resulta el inconveniente que con un gasto relativamente grande solo pueden obtenerse dos substancias como productos, mientras que las otras substancias contenidas en la solución de las sales residuales no solamente se pierden sino que producen costes



adicionales debido a la necesaria destrucción de las mismas. -

- Un progreso substancial lo representa el procedimiento de transformación descrito en la patente austriaca No. 313249 correspondiente a la solicitud de patente española 416.164. En el mismo, la solución de sales residuales se acidifica primero con un ácido fuerte y se liberan debido a ello los ácidos carboxílicos. Se forman dos fases, una solución concentrada de sulfato sódico y una mezcla de ácidos carboxílicos con contenido de agua, cuya transformación se continúa. De la solución de sulfato sódico se separan mediante una extracción los ácidos carboxílicos todavía disueltos, obteniéndose los mismos, mientras que la mezcla de ácidos carboxílicos se descompone mediante destilación en un destilado que contiene el agua y los ácidos monocarboxílicos volátiles, permaneciendo en el fondo los ácidos dicarboxílicos e hidroxicarboxílicos. Los ácidos monocarboxílicos se esterifican con isobutanol, los ácidos dicarboxílicos y los ácidos hidroxicarboxílicos con metanol. Tanto los ésteres de los ácidos monocarboxílicos como también de los ácidos dicarboxílicos e hidroxicarboxílicos pueden utilizarse como disolventes. - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Este procedimiento representa un auténtico progreso, debido a que de este modo se logra transformar la solución de las sales residuales prácticamente en su totalidad en productos aprovechables. - - - - -

25. Debido a la mayor cantidad de productos aprovechables, no solamente pueden obtenerse ingresos mayores, sino que



también pueden ahorrarse los costes de una instalación de destrucción para los otros productos que de otro modo sería necesaria. - - - - -

- Sin embargo, en la ejecución técnica del procedimiento según la patente austriaca No 313249 se presenta una dificultad: La separación entre la fase orgánica y la fase inorgánica después de la neutralización no es completa, es decir, en la fase orgánica se encuentra aparte de los ácidos carboxílicos no solamente un 25% aproximadamente de agua sino también sulfato sódico en una cantidad del 0,3 hasta el 3%. En la destilación que sigue a continuación, se elimina desde luego el agua, pero el sulfato sódico se precipita y forma incrustaciones en las superficies de cambio de calor. Cuando se utilizan evaporadores de capa delgada, se produce, además, un desgaste más elevado de las escobillas. Por lo tanto, la seguridad de servicio de los evaporadores no es suficiente para un funcionamiento técnico; es necesario limpiar frecuentemente las superficies de cambio de calor del evaporador con agua, lo cual no solamente representa grandes pérdidas de tiempo de funcionamiento sino también de ácidos carboxílicos. Además, se tiene que proceder a la transformación del agua utilizada para el lavado, ya que a causa de su contenido en ácidos carboxílicos no puede evacuarse como aguas residuales. Estas dificultades menoscaban la rentabilidad del procedimiento según la patente austriaca No 313249. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

Sería entonces natural extraer con agua antes de la destilación, la fase orgánica que contiene los ácidos carboxí



licos y de separar de esta manera el sulfato sódico disuelto. Sin embargo, en este caso se extrae aparte del sulfato sódico una parte considerable de los ácidos monocarboxílicos bajos, de los ácidos hidroxicarboxílicos y de los ácidos dicarboxílicos debido a la buena solubilidad en agua de estas sustancias. Una recuperación de estos ácidos de la solución de extracción, por ejemplo mediante extracción con un disolvente, es muy difícil, debido a que los ácidos son muy hidrófilos, es decir, los coeficientes de distribución con los disolventes orgánicos no miscibles con el agua están situados de una manera muy desfavorable. - - - - -

Sorprendentemente se logran evitar las dificultades mencionadas y se consigue asegurar, sin pérdidas de ácidos carboxílicos, la seguridad de servicio de los aparatos necesarios si, según la invención, para la obtención de los ácidos carboxílicos de las soluciones de sales residuales de la fabricación de ciclohexanona se extrae antes de la destilación la fase orgánica a contracorriente con aquella solución acuosa de ácidos monocarboxílicos que se obtiene en la destilación posterior de la fase orgánica extraída, se condensan los vapores que se desprenden, se separa la fase orgánica que se forma entonces y se reconduce la solución acuosa después de la extracción a la neutralización de la solución de las sales residuales. - - - - -

La solución utilizada para la extracción del sulfato sódico contenido en la mezcla de los ácidos carboxílicos está ya saturada con los ácidos monocarboxílicos bajos particular-



mente bien solubles en agua, debido a lo cual se evitan pérdidas de estos ácidos de la mezcla de ácidos carboxílicos. Después de la extracción, la solución acuosa de extracción contiene, aparte de los ácidos carboxílicos disueltos, solamente poca cantidad de sulfato sódico, a saber, del 2 hasta el 8% en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , estando por lo tanto todavía muy lejos de la saturación. - - - - -

5.

Ahora bien, el contenido de sulfato sódico influye en gran manera en la de extracción de los ácidos carboxílicos, un hecho conocido bajo el nombre de "efecto de precipitación por sales". La obtención de los ácidos carboxílicos de una solución diluida de sulfato sódico es por lo tanto, substancialmente más difícil que de una solución saturada de sulfato sódico. Por lo tanto, la obtención de los ácidos carboxílicos de la solución resultante que contiene solamente poco sulfato sódico, tal como se ha descrito más arriba, es complicada y cara. - - - - -

10.

15.

Según la invención, sin embargo, esta solución no se transforma ulteriormente sino que se mezcla con la solución de las sales residuales para la acidificación de la misma. Las soluciones de las sales residuales son generalmente tan concentradas que en el mezclado con ácido sulfúrico concentrado se produce una sobresaturación de sulfato sódico, es decir, se adiciona agua antes de la separación de las dos fases que se forman, para evitar la precipitación del mismo. Esta agua puede substituirse entonces por el extracto con contenido de sulfato sódico, mediante lo cual se suprime por una

20.

25.



- parte la transformación por separado del mismo y se reduce por otra parte de manera substancial -considerando el procedimiento en su totalidad- la cantidad de aguas residuales que se origina. Debido a que la solubilidad del sulfato sódico en agua depende en gran manera de la temperatura y presenta un máximo a + 32°C, es conveniente mantener la neutralización, en la que se produce una cantidad considerable de calor, a dicha temperatura o cerca de la misma, mediante una refrigeración adecuada. - - - - -
- 5.
10. El procedimiento según la invención está representado como diagrama de operaciones en la Fig. 1. La solución de sales residuales, ácido sulfúrico concentrado (96 - 98 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y extracto con contenido de sulfato sódico de la extracción de la mezcla de los ácidos carboxílicos se introducen en continuo en el recipiente (1) de neutralización en unas cantidades tales que en la mezcla se encuentren iones de sodio y de sulfato en proporción estequiométrica y que la fase acuosa que se separa en el separador (2) de fases esté prácticamente saturada con sulfato sódico. La temperatura en el neutralizador (1) se mantiene a 32°C aproximadamente mediante refrigeración exterior o interior. La fase orgánica, la cual sale del separador (2) de fases y que está compuesta de la mezcla de ácidos carboxílicos, se conduce entonces al extractor (3) y se extrae a contracorriente con la parte acuosa del condensado del fraccionamiento que sigue a continuación. El extracto se reconduce -según se ha indicado ya con anterioridad- al neutralizador. La mezcla extraída de ácidos carboxílicos se calienta bajo vacío en el evaporador (4) de capas delgadas. La
- 15.
- 20.
- 25.



salida del evaporador está constituida por una mezcla que contiene predominantemente ácidos dicarboxílicos y ácidos hidroxí, los vahos que se desprenden se condensan en el condensador (5) y se separan en el separador (6) de fases las dos fases que se originan. La fase orgánica está constituida por una mezcla de ácidos monocarboxílicos que contiene todavía poca agua, la fase acuosa representa una solución saturada de estos ácidos en agua; se utiliza en el extractor (3) para separar el sulfato sódico. - - - - -

10. En el diagrama se ha indicado con las flechas A y B la introducción en el recipiente de neutralización (1) de la solución de sales residuales y del ácido sulfúrico respectivamente. - - - - -

15. La separación de la solución de sulfato sódico está indicado por la flecha C; la flecha D indica la separación de la mezcla de ácidos monocarboxílicos y la flecha E señala la salida de ácidos dicarboxílicos y ácidos hidroxycarboxílicos. - - - - -

N O T A

20. 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 ácidos carboxílicos, de las soluciones de sales residuales de



la fabricación de ciclohexanona mediante la separación en una fase acuosa y una fase orgánica por 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

- 5. contenido de agua, a temperaturas inferiores a 120°C y a continuación una esterificación con un alcohol bajo, caracterizado porque antes de la destilación se extrae la fase orgánica en el agua con aquella solución acuosa de ácidos monocarboxílicos que se obtiene en la destilación posterior de la fase
- 10. orgánica extraída, se condensan los vapores que se desprenden en la destilación y se separa la fase orgánica que se forma entonces, y se reconduce la solución acuosa después de la extracción a la acidificación. - - - - -

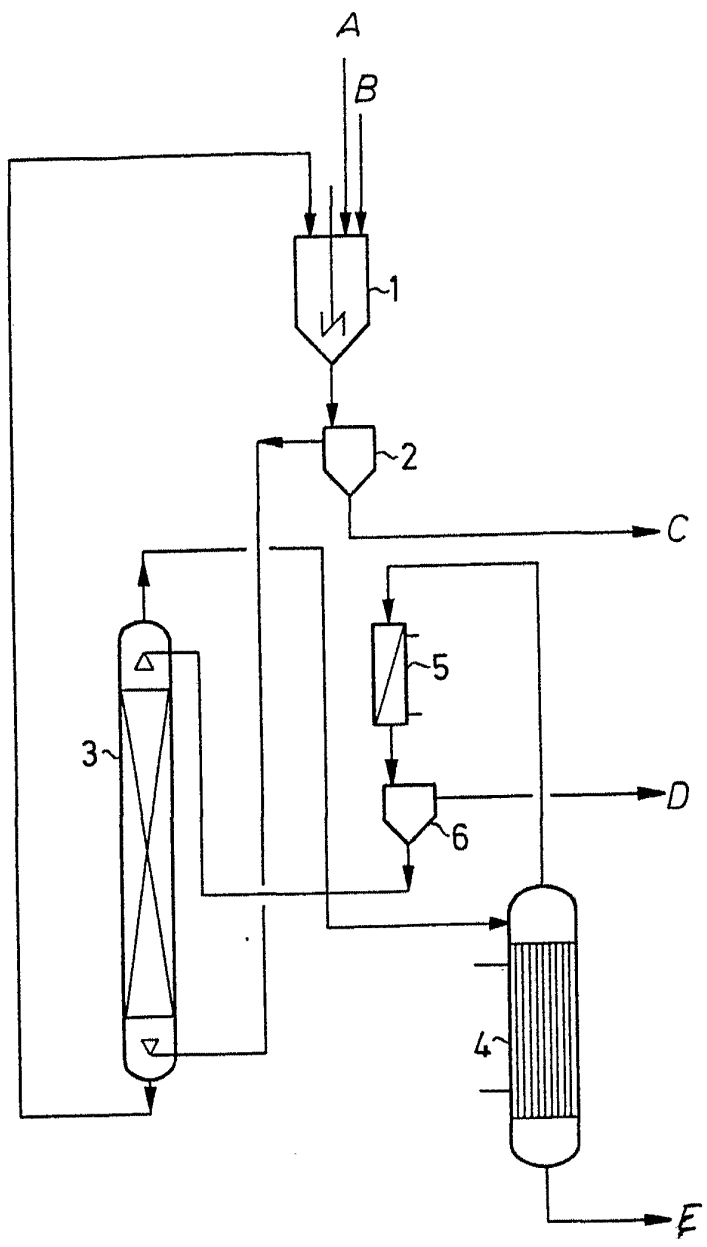
- 15. 2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDOS CARBOXILICOS". - - - - -

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

MADRID, 14 NOV. 1974

P. A. M. CURELL SUÑOL

mts.



MADRID, 14 NOV. 1974  
P. A. M. CURELL SUÑOL

*Alvaredo*