

1f BE
17'603 MR
EX-CH

Int. C.: CO7C; B01D

441560

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 suiza, domiciliado en
Scheuchzerstrasse 47, Zürich, Suiza, re-
lativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ES
TERES DE ACIDOS MONOCARBOXILICOS Y ACIDOS
DICARBOXILICOS O SUS ESTERES"

Prioridad: Solicitud de patente en Austria nº
A 8175/74 de fecha 10 octubre 1974.

**POOR
QUALITY**

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

	Acido fórmico	1	g en peso
15.	Acido acético y propiónico	0,5	
	Acido butírico	1,5	
	Acido valerianoico	7,5	
	Acido caproico	1,75	
	Acido hidroxicaproico	5,25	
20.	Acido oxálico	1,25	
	Acido succínico	0,75	
	Acido glutárico	1,75	
	Acido málico	4,75	

Aparte de ello contienen reducidas cantidades de otras sustancias orgánicas, particularmente también resinas. - - - - -

5. No han faltado los intentos de utilizar estas soluciones, debido a que su destrucción origina costes considerables. La JA-PS 68 17 163 describe un procedimiento en el que estas soluciones se acidifican primero con ácidos minerales a 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 libera del disolvente mediante evaporación y el residuo se descompone mediante fraccionamiento en los ácidos monocarboxílicos individuales. Este procedimiento no puede trabajar de manera económica, porque de 3000 Kg de solución de sales residuales y empleando 400 Kg de ácido sulfúrico solamente se obtienen 130 Kg de ácidos monocarboxílicos. - - -
- 10.
- 15.

- Una propuesta mejor la hace la PO-PS 54 750, en la que la solución de sales residuales se neutraliza primero igualmente con ácido sulfúrico hasta un valor pH de 5 y se enfría a continuación a 18°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 obtienen ácido valerianico y ácido caprónico. También aquí se presenta, sin embargo, el inconveniente de que con un gasto relativamente grande solamente se obtienen como productos dos substancias.
- 20.
- 25.

cias, mientras que las otras sustancias contenidas en la solución de sales residuales no solamente se pierden, sino que producen, además, costes adicionales por la destrucción requerida. - - - - -

5. Una ventaja substancial lo representa el procedimiento de elaboración descrito en la OE-P3 313249. En este procedimiento la solución de sales residuales se acidifica primero con un ácido fuerte y se liberan de este modo los ácidos carboxílicos. Se forman dos fases, una solución concentrada de sulfato sódico y una mezcla acuosa de ácidos carboxílicos, las cuales se someten a una ulterior elaboración. De la solución de sulfato sódico se extraen mediante una extracción los ácidos carboxílicos todavía disueltos, obteniéndose así los mismos, y la mezcla de ácidos carboxílicos se descompone mediante destilación en un destilado que contiene el agua y los ácidos monocarboxílicos volátiles y los ácidos dicarboxílicos e hidroxicarboxílicos que permanecen en el sumidero. Los ácidos monocarboxílicos se esterifican con isobutanol, y los ácidos dicarboxílicos e hidroxicarboxílicos con metanol. Tanto los ésteres del ácido monocarboxílico como también los del ácido dicarboxílico e hidroxicarboxílico pueden utilizarse como disolventes.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Este procedimiento representa un auténtico progreso, debido a que de este modo se logra convertir la solución de sales residuales prácticamente en su totalidad en productos aprovechables. Debido al mayor número de productos aprovechables no solamente pueden obtenerse unos kg

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

5. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que es posible una simplificación substancial del método de trabajo de la OS-PS 313249 del modo siguiente: - - - - -

10. La mezcla obtenida por acidificación de la solución de sales residuales y separación de la solución de sulfato sódico se libera primero mediante destilación bajo vacío del agua todavía contenida en la misma, separándose también en este caso por destilación una determinada cantidad de los ácidos monocarboxílicos de bajo punto de ebullición. El residuo se enfría luego a una temperatura entre -10°C y +5°C, precipitándose una cantidad mayor de cristales, los cuales se separan mediante filtrado o centrifugación; estos cristales comprenden los ácidos dicarboxílicos contenidos en la mezcla bruta de ácidos, o sea predominantemente ácido málico, succínico y glutárico. El agua madre de esta cristalización contiene a continuación solamente los ácidos monocarboxílicos más altos con inclusión del ácido 6-hidroxipirúvico; la ulterior separación de esta mezcla puede efectuarse mediante esterificación y destilación o destilación fraccionada. - - - - -

15.

20.

25. Si el agua no se separa antes de la cristalización, no se obtienen cristales en el enfriamiento. Del mismo modo, la cristalización de la solución anhidra no espig

5. sa hasta +8°C aproximadamente, y las cantidades mayores de cristales no se obtienen hasta temperaturas inferiores a +5°C. No es conveniente un enfriamiento por debajo de -10°C, debido a que en las temperaturas más bajas no aumenta la cantidad del cristalizado, sino que a causa de la creciente viscosidad del agua madre restante se hace más difícil la separación subsiguiente de los cristales mediante filtrado o centrifugación. - - - - -

10. Los cristales obtenidos pueden esterificarse directamente y separarse los ésteres mediante una destilación fraccionada, o también pueden transformarse en productos puros mediante procedimientos de purificación conocidos, por ejemplo mediante recristalización. - - - - -

15. La ventaja del procedimiento según la invención estriba en que de este modo se facilita substancialmente la difícil separación posterior de los ésteres de los ácidos dicarboxílicos del éster del ácido 6-hidroxicaprónico, debido a que los ácidos dicarboxílicos ya han sido separados ampliamente, aunque no totalmente, con anterioridad. -

20. Ejemplos

Una solución de sales residuales de una fabricación de ciclohexanona presentó el siguiente análisis - - -

Agua	62	% en peso
Substancia seca	38	

Substancia orgánica	26,6	% en peso
Sodio calculado como NaOH	15,6	

La substancia orgánica comprendía las siguientes partes: - - - - -

5.	Acido fórmico	6,0	% en peso
	Acido acético	2,0	
	Acido propiónico	1,2	
	Acido butírico	4,0	
	Acido valeriánico	19,0	
10.	Acido capríico	5,0	
	Acido 6-hidroxicapríico	17,0	
	Acido succínico	2,0	
	Acido glutárico	2,8	
	Acido sípico	19,0	
15.	Substancias no identificadas, resinas	22,0	

20 Kg de esta solución se mezclaron con 3,82 Kg de ácido sulfúrico (al 98%) y la mezcla de reacción fue separada en la fase superior orgánica y la fase inferior acuosa. La fase orgánica pesó 5,6 Kg. - - - - -

Esta fase orgánica se fraccionó en un evaporador de capas delgadas a 150 Torr hasta alcanzar una temperatura de vapores desprendidos de 67°C; se obtuvo 1,00 Kg de destilado que consistía predominantemente de agua. - - - - -

25. El residuo de esta destilación se enfrió con agua.

5. tación a +5°C, produciéndose entonces una cristalización. Al cabo de 4 horas se efectuó una separación mediante filtraje a través de un dispositivo de filtración en vacío; quedaron 0,900 Kg de cristales húmedos, los cuales consistían predominantemente de ácido adipico. Después de la recristalización de agua caliente pudieron obtenerse de ellos 0,750 Kg de ácido adipico puro. - - - - -

El agua madre de la cristalización (3,7 Kg) se esterificó de manera acostumbrada con metanol. - - - - -

10.

N O T A

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

REIVINDICACIONES

15. 1.- Procedimiento para la fabricación de éteres de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos o sus éteres, a partir de la solución de sales residuales de la fabricación de ciclohexanona, separándose la solución de las sales residuales mediante acidificación con un ácido fuerte en una fase acuosa y en una fase orgánica, y separándose de la fase orgánica obtenida mediante destilación a temperaturas hasta 120°C una fracción acuosa y esterificándose esta última con un alcohol inferior, caracterizado porque se destila en dos etapas, efectuándose en la prime-
- 20.

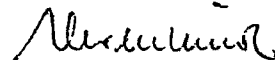
- ra etapa predominantemente la separación del agua mediante destilación y enfriándose el residuo de esta primera etapa de destilación antes de su utilización en la segunda etapa de destilación a temperaturas comprendidas entre +5°C y
5. -10°C, separándose los cristales sólidos de ácidos dicarboxílicos obtenidos en la misma, esterificándose, en su caso, con un alcohol inferior y continuándose su separación mediante destilación fraccionada, y esterificando el residuo de la segunda etapa de destilación con un alcohol inferior. -----
- 10.

2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESTERES DE ACIDOS MONOCARBOXILICOS Y ACIDOS DICARBOXILICOS O SUS ESTERES". -----

- 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.
- 15.

MADRID, - 7 OCT. 1975

P. A. M. CURELL SUÑOL



anf.