

20 DIC. 1978



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos de la memoria presente descriptiva y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	471270
FECHA DE PRESENTACION	29-6-78

10 A 1

Cas PM. 2446

PATENTE DE INVENCION

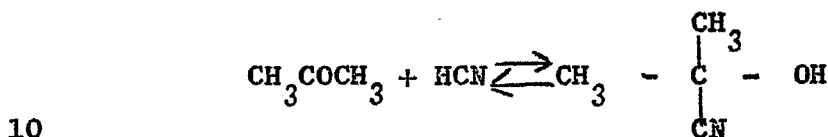
50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
25226 A/77	30 de Junio de 1977	Italia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"METODO PARA LA PRODUCCION DE ACETOCIANHIDRINA"		
71 SOLICITANTE (S)		
MONTEDISON S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
MILAN (Italia)		
72 INVENTOR (ES)		
Antonio Veleggia, Antonio Beccari y Sergio Tonti.		
73 TITULAR (ES)		
MONTEDISON S.p.A.		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

POOR
QUALITY

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un método para la producción de acetocianhidrina, conocido intermediario para la síntesis del metil-metacrilato.

5 Se conoce preparar acetocianhidrina mediante reacción de acetona y ácido cianhídrico según la ecuación:



15 Se conoce también que pequeñas cantidades de sosa caústica (o de otros compuestos alcalinos) y temperatura relativamente baja (de -20 a +20°C) favorecen la formación de la acetocianhidrina; al producto bruto debe adicionarse luego una sustancia ácida, por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido acético, para neutralizar la sosa y estabilizar la acetocianhidrina, impidiendo la disociación en sus componentes, antes de someterse a las operaciones de purificación que requieren temperaturas más elevadas (70 ÷ 180°C).

20 Al propio tiempo el componente ácido evita la polimerización del ácido cianhídrico libre y del potencialmente libre a continuación de la disociación de la acetocianhidrina. La necesidad de la estabilización de la acetocianhidrina se considera por tanto ya sea el producto bruto, como exigencia de la síntesis y de la purificación, ya sea el producto puro en relación a las condiciones requeridas del almacenamiento y del transporte del producto.

30 En los procedimientos conocidos hasta ahora, descritos por ejemplo en la patente estadounidense

3.700.718, la adición de una sustancia ácida, orgánica o inorgánica, comportaba algunos graves inconvenientes; en efecto, era necesario filtrar o decantar el producto bruto, con el fin de eliminar las sales alcalinas sólidas que precipitan como consecuencia de la acidificación, y la filtración debía producirse en condiciones extremadamente delicadas, dada la excepcional toxicidad del propio producto y de uno de los reactivos, el ácido cianhídrico.

Una finalidad del invento es la de eliminar los inconvenientes antes citados, otros objetos resultarán evidentes a partir de la descripción que sigue:

En su forma mas amplia el invento se refiere a un método nuevo y útil para la producción de acetocianhidrina mediante reacción de la acetona con ácido cianhídrico, en presencia de sosa caústica u otro compuesto alcalino, que comprende una neutralización del compuesto alcalino contenido en el producto bruto de la reacción y una estabilización del propio producto contra los peligros de la disociación y de la polimerización del HCN, realizándose dicha neutralización y estabilización simultáneamente mediante la adición de una sustancia ácida; este método se caracteriza por el hecho de que dicha sustancia ácida se elige entre los ácidos orto, meta y para-toluensulfónicos y sus mezclas.

Las ventajas que se derivan de este método son notables. En primer lugar la solubilidad de los toluensulfonatos alcalinos en la acetocianhidrina es tal que puede eliminarse en bloque toda la molesta y delicada operación de filtración, centrifugación o decantación, con aumento extremadamente satisfactorio de los márgenes de seguridad; por

consiguiente se eliminan también los consumos energéticos correspondientes, las operaciones de mantenimiento y las consiguientes pérdidas de producción. Por otra parte es posible evitar la operación de verter y destruir la acetocianhidrina bruta presente en la sal sódica efluente del proceso.

Los toluensulfonatos alcalinos que permanecen en el producto que contiene ácido libre no provocan ningún inconveniente por cuanto se eliminan en las operaciones sucesivas intermedias, dirigidas a la obtención del metilmetacrilato.

Para el método de conformidad con el invento pueden ser diversas las condiciones operativas y la forma de realización.

La acidificación puede efectuarse con ácido para-toluensulfónico en escamas o con la mezcla de los isómeros orto, meta y para, que ha de dosificarse preferentemente en solución acuosa a la concentración deseada, o mejor empleando la solución acuosa bruta resultante directamente del proceso de sulfonación.

A continuación se exponen dos composiciones indicativas del producto en escamas y de la solución.

	ácido toluensulfónico en escamas (mezcla de isómeros)	solución acuosa ácido toluensulfónico (mezcla de isómeros)
25	título: 96%	65%
	isómero para 85,87	59,570
	" orto 10,12	7,8,5
	" meta 3	2
	punto de solidificación + 95°C	
30	H ₂ SO ₄ libre 0,8%	0,8-1,5%

En cualquier caso la composición o un reparto distinto de los isómeros no tiene ninguna importancia para la específica aplicación que requiere la formación de sales sódicas solubles en acetocianhidrina.

5 El ácido toluensulfónico debe adicionarse en cantidades tales que una solución acuosa al 10% en peso de la acetocianhidrina neutralizada tenga un pH igual o inferior a 4 y de preferencia a 3; normalmente se deben ad-
10 dicionar de 2 a 10 gramos de ácido (al 100%) por kg de acetocianhidrina bruta alcalina, debiendo determinarse la cantidad exacta en función de la cantidad de catalizador alcalino utilizada para la síntesis.

La adición puede efectuarse alimentando el ácido toluensulfónico en solución acuosa y la acetocianhidrina bruta
15 efluente del reactor en un neutralizador provisto de agitador a una temperatura comprendida entre -20 y +40°C

Es preferible efectuar la neutralización o mejor la acidificación de la acetocianhidrina a la temperatura mas próxima posible a la de la síntesis para impedir la
20 regresión de la reacción. Un sistema automático de control del pH permite facilmente regular la dosificación del ácido.

La acetocianhidrina así acidificada y luego estabilizada puede enviarse sin ningun inconveniente a las
25 operaciones sucesivas de purificación. A su vez el producto puro estabilizado y perfectamente limpido está desprovisto de sales sólidas en suspensión y como tal permanece aún después de prolongados periodos de almacenamiento.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento
30 sin que impliquen limitación de su alcance.

EJEMPLO 1 (ejemplo comparativo)

A un par de reactores en serie termoregulados mediante camisa de enfriamiento y dotados de agitadores giratorios, se alimenta acetona, ácido cianhídrico y una solución acuosa de sosa cáustica al 10% en peso.

5

La temperatura se mantiene alrededor de -20°C y el producto efluente del segundo reactor, con pH alcalino, pasa a un aparato de neutralización, también termorregulado mediante camisa de enfriamiento y provisto de agitador giratorio.

10

La neutralización se realiza a una temperatura ligeramente superior (-15°C) con una cantidad de ácido sulfúrico concentrado (al 96% en peso) igual al 0,25 en peso con respecto a la acetocianhidrina que se ha de tratar. Precipitan instantáneamente cristales finísimos de sulfato de sodio cuyas dimensiones vienen engrosadas en un aparato apropiado bajo agitación, a una temperatura igual a la temperatura de reacción.

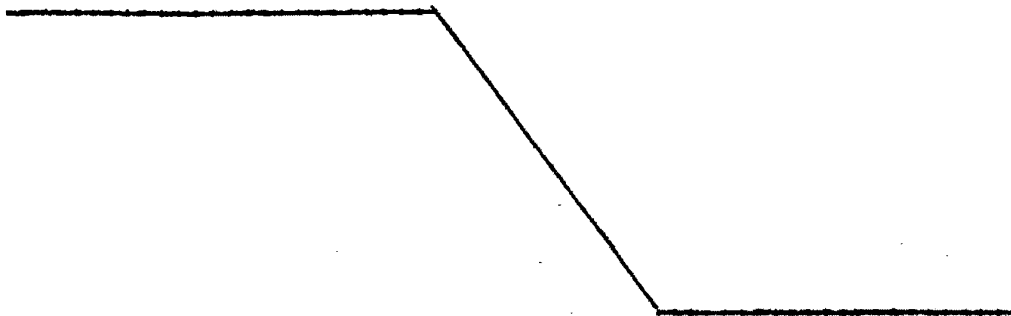
15

Luego los cristales engrosados se separan mediante una delicada operación de centrifugación y la acetocianhidrina, con un pH ligeramente ácido, pasa a fases ulteriores de elaboración, de tipo usual, y luego a la transformación en metacrilato de metilo.

20

Los datos iniciales y finales son los siguientes:

25



	pH solución (*)	HCN % en peso	Acetona % en peso	H ₂ O % en peso	Na ₂ SO ₄ % en peso (**)	
5	Acetocian- hidrina alcalina - bruta	7,1	3,5	3	1,2	-
	Acetocian- hidrina -- ácida bruta	2,9	3,3	2,9	1,3	0,2

*Se ha medido el pH de una solución acuosa conteniendo el
10 10% en peso del producto que se analiza.

**Na₂SO₄ sólido en suspensión.

EJEMPLO 2

La prueba de este ejemplo se ha esquematizado
en la figura 1 y corresponde idénticamente a la prueba del
15 ejemplo 1 hasta el momento de la neutralización.
Entrando en detalles y con referencia a la figura 1 a un par
de reactores en serie (1) y (2), termorregulados mediante
camisa de enfriamiento y provistos de agitador giratorio,
se alimenta acetona (3), ácido cianhídrico (4), y una solu-
20 ción acuosa de sosa caústica al 10% en peso de NaOH(5). La tem-
peratura se mantiene a alrededor de -20°C y el producto efluen-
te del segundo reactor, con un pH alcalino, pasa a un aparato
de neutralización (6) también termorregulado mediante ca-
misa de enfriamiento y provisto de agitador giratorio. La
25 neutralización se realiza a una temperatura de -15°C con
una cantidad de ácido paratoluensulfónico (PTSA) igual a
6,44 gramos por litro de acetocianhidrina bruta alcalina; el
ácido se adiciona como solución acuosa al 65% en peso de PTSA,
mediante el conducto (7). Se obtiene una acetonicanhidrina bru-
30 ta ácida con las características siguientes:

pH (m)	MCH	Acetona	H ₂ O	Sólidos en suspensión
Solución	% en peso	% en peso	% en peso	
2,9	3,5	3	1,7	ausentes

El efluente del neutralizador (6) pasa directamente a las operaciones sucesivas de refinado, sin ninguno de los fastidiosos tratamientos de separación de los cristales sólidos que hasta ahora resultaban necesarios. El producto final es perfectamente límpido y puede almacenarse sin límites de tiempo en condiciones de absoluta seguridad; las operaciones sucesivas de hidrólisis y de esterificación que llevan a la síntesis del metilmetacrilato se producen de modo del todo satisfactorio y el metilmetacrilato obtenido posee características iguales, sino superiores, con respecto al producto obtenido de la acetocianhidrina estabilizada con H₂SO₄. (m) Véase el ejemplo 1.

EJEMPLO 3.

La prueba de este ejemplo corresponde a la prueba del ejemplo 2 hasta el momento de la neutralización; el producto efluente del segundo reactor, que tiene un pH alcalino, pasa a un aparato de neutralización (6), también termorregulado mediante camisa de enfriamiento y dotado de agitador giratorio. La neutralización se realiza a una temperatura de -15°C con 5,33 gramos de ácido p-toluensulfónico (PTSA) y con 0,67 gramos de ácido sulfúrico concentrado (96% en peso) por litro de acetocianhidrina bruta alcalina. El ácido toluensulfónico y el ácido sulfúrico se adicionan como solución acuosa al 65% en peso de PTSA mediante el conducto (7). Se obtiene una acetocianhidrina bruta ácida estabilizada que pasa directamente a las operaciones sucesivas de refinado sinningun tratamiento de separación de los cristales sólidos. El producto final es per-

fectamente límpido y puede almacenarse sin límite de tiempo en condiciones de absoluta seguridad; las operaciones sucesivas de hidrólisis y de esterificación que llevan a la síntesis del metilmetacrilato se realizan de forma totalmente satisfactoria y el metilmetacrilato obtenido posee características iguales, sino superiores, a las del producto obtenido de acetocianhidrina estabilizada con H_2SO_4 .

10

= . =

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

15

1.- Método para la producción de acetocianhidrina, mediante reacción de acetona con ácido cianhídrico, en presencia de sosa caústica u otro catalizador alcalino, caracterizado porque esencialmente comprende efectuar la neutralización de dicho catalizador alcalino contenido en el producto bruto de la reacción y estabilizar simultáneamente el propio producto para evitar la descomposición de la acetocianhidrina y la polimerización del ácido cianhídrico, tratando el producto de reacción con una sustancia ácida seleccionada entre los ácidos orto, meta y para-toluensulfónicos y sus mezclas.

20

25

2.- Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización dichos ácidos sulfónicos se adicionan al producto de reacción en proporciones tales que una solución acuosa al 10% en peso de acetocianhidrina tratada con dichos ácidos adquiere un valor de pH igual o inferior a 4 y de preferencia a 3.

30

3.- Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado tratamiento se verifica con dichos ácidos sulfónicos al estado de solución acuosa.

4.- Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos ácidos toluensulfónicos se adicionan bajo forma de solución acuosa conteniendo ácido toluensulfónico y ácido sulfúrico según una relación ponderal comprendida entre 1:1 y 3:1, siendo la cantidad de la solución tal que lleva el pH de una solución acuosa al 10% en peso de acetocianhidrina bruta adicionada a un nivel igual o inferior a pH 4 y, de preferencia a pH 3.

5.- Método para la producción de acetocianhidrina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 10 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 JUN. 1978

p.a.

p. p.

JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

mc.

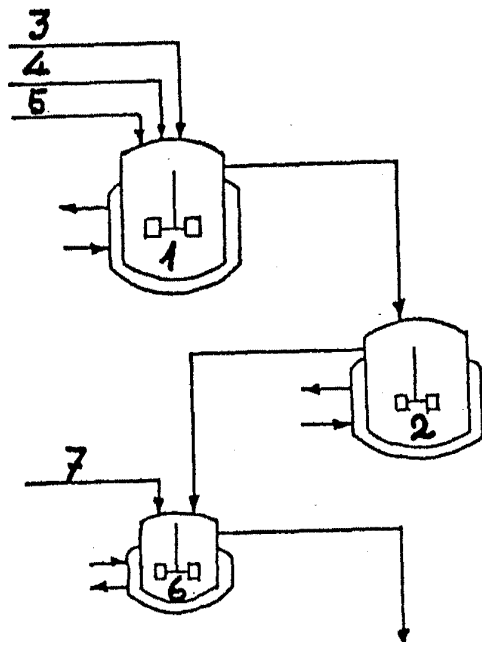


FIG.1

Madrid, a 29 JUN. 1978

p.o.

p.p. JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO