

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES

11

21

22

NUMERO
476885
FECHA DE PRESENTACION
18 ENE. 1979

10 A 1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
78/01570	16 de Enero de 1.978	Francia
78/33770	22 de Noviembre de 1.978	"

37 FECHA DE PUBLICIDAD	31 CLASIFICACION INTERNACIONAL	38 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

34 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ESTERES ETILICOS DE ACIDOS CARBO XILICOS.

71 SOLICITANTE (S)
RHONE-POULENC INDUSTRIES.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
22, Avenue Montaigne, 75 PARIS 8ème (Francia)

72 INVENTOR (ES)
Max GRUFFAZ, Odile MICAELLI.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO

La presente invención se refiere a un procedimiento -
para la preparación de ésteres y más especialmente se refiere a
un procedimiento de preparación de ésteres de etilo, por reac-
ción de un ácido carboxílico sobre el etileno.

5 Desde hace numerosos años, es sabido que los ácidos car-
boxílicos se adicionan sobre las olefinas, en presencia de cata-
lizadores ácidos. Si las ventajas de este método de síntesis de
ésteres, con respecto a los procedimientos convencionales que -
ponen de manifiesto, en fase líquida, alcoholes y catalizadores
10 ácidos minerales, han sido reconocidas rápidamente, este método,
en particular en el caso en que se desee obtener ésteres de eti-
lo, ha sido simplemente una curiosidad de laboratorio, en virtud
de las dificultades encontradas.

En efecto, como lo muestran los trabajos anteriores -
15 (Ind. & Eng. Chem. 1.951, 43, p 1.596 - 1.600 - et J. appl. Chem
1.963, p 544-547) el etileno no puede ser esterificado por un -
ácido carboxílico, en presencia de un catalizador ácido, más que
en condiciones extremadamente severas. Estas condiciones extre-
madamente duras favorecen las reacciones secundarias, en particu-
20 lar las reacciones de polimerización, que se producen en detri-
mento del éster buscado.

Una finalidad de la presente invención es procurar un
procedimiento mejorada para la preparación de ésteres de etilo,
por reacción del etileno sobre ácidos carboxílicos, con un ren-
25 dimiento mayor. Otra finalidad de la invención, es realizar la
esterificación del etileno, conocida por ser difícil, en condicio-
nes mucho menos severas, y hacer así el procedimiento más econó-
mico, en el plano industrial.

Las investigaciones que han conducido a la presente -
30 invención, han puesto de manifiesto de un modo de por sí notable,

que se pueda hacer reaccionar etileno y al menos un ácido carbó-
xílico, en fase líquida, en presencia de al menos un catalizador
ácido, para obtener ésteres de etilo con un buen rendimiento,
operando en un cierto tipo de disolventes, definido a continua-
ción, en condiciones relativamente suaves, de tal modo que el
proceso pueda aplicarse fácilmente a escala industrial.

Investigaciones llevadas a cabo han puesto de manifiesto
to que es la combinación notable de utilización de un cataliza-
dor ácido y la presencia de este tipo particular de disolventes,
lo que permite realizar este progreso y, por oposición al arte
anterior, con éxito para diversos ácidos carboxílicos.

Ahora se ha encontrado que se puede preparar ésteres
de etilo, a partir de etileno, haciendo reaccionar, en fase lí-
quida etileno sobre una mezcla que comprende en esencia un áci-
do carbóxico, un catalizador ácido y al menos un disolvente
disociante y capaz de aumentar la acidez del medio. Además, el
disolvente debe ser estable en condiciones de reacción, en par-
ticular en medio ácido y a elevada temperatura. De otro lado,
el disolvente debe ser inerte en las condiciones de la reacción:
no debe reaccionar por sí mismo, y sobre los reactivos ni sobre
los productos. Se ha comprobado que compuestos orgánicos no bá-
sicos cuya constante dieléctrica es al menos del orden de 25,
son en particular convenientes para la realización práctica del
procedimiento según la invención. A título de ejemplos de disol-
ventes utilizables, dentro del marco de la presente invención,
se puede citar el nitrobenzono, dimetilsulfona, la tetrametile-
no sulfona así como sus derivados tales como 3-metil tetrameti-
leno sulfona, la 2,4 -dimetil tetrametileno sulfona, y la diclo-
ro tetrametileno sulfona. La tetrametileno sulfona y sus deriva-
dos son en particular convenientes para la realización práctica

del procedimiento según la invención.

La presente invención se refiere igualmente a las mezclas de dichos disolventes, en la medida en que estos últimos son compatibles. Se puede utilizar en particular las mezclas de la tetrametileno sulfona y de sus derivados. Se opera en un medio sensiblemente anhidro.

La elección del ácido carboxílico a poner en práctica según la presente invención, dependerá evidentemente de la naturaleza del éster de etilo buscado. A título de ejemplos de ácidos carboxílicos utilizables dentro del marco de la presente invención, se puede citar: los monoácidos alifáticos que tienen hasta 20 átomos de carbono en la molécula, saturados ó insaturados, que pueden llevar sustituyentes, en particular uno ó varios átomos de halógenos, en particular los ácidos acético, propiónico, butírico, isobutírico, hexanoico, monocloroacético, dicloroacético, bromacético, cloropropiónico, acrílico y metacrílico. La invención se refiere igualmente a los monoácidos aromáticos, en particular los ácidos benzoico y toluicos, los ácidos alicíclicos tales como los ácidos nafténicos, los diácidos alifáticos que tienen de 3 a 6 átomos de carbono en la molécula, en particular los ácidos succínico y adípico, y los diácidos aromáticos, en particular los ácidos ftálicos. Preferentemente se opera con ácido acético.

Los catalizadores a tener en práctica, dentro del marco del procedimiento según la invención, son ácidos minerales ó ácidos orgánicos fuertes. A título de ejemplo de catalizadores utilizables dentro del marco de la presente invención, se puede citar: el ácido sulfúrico, los ácidos alcanosulfónicos, en particular el ácido metanosulfónico y sus homólogos superiores hasta en C 6; los ácidos arilsulfónicos, en particular el ácido ben-

5 cenosulfónico, el ácido p-tolueno-sulfónico, los ácidos bence-
nodisulfónicos, los ácidos naftalenodisulfónicos; el ácido fluo-
rosulfónico; los ácidos alquilhalogenosulfónicos, en particular
los ácidos polifluoroalcanosulfónicos y los ácidos perfluoroal-
canosulfónicos que tienen a lo sumo 8 átomos de carbono en la
molécula.

10 La invención se refiere igualmente a la utilización
como catalizadores de estos ácidos en forma de sus ésteres de
alquilo inferiores que tienen en particular de 1 a 4 átomos de
carbono en el radical alquilo, y más en particular bajo la for-
ma de sus ésteres de etilo.

La invención se refiere igualmente a la mezcla de di-
chos catalizadores.

15 Según una variante preferida de la invención se utili-
za como catalizador ácido, un ácido ó una mezcla de varios áci-
dos perfluoroalcanosulfónicos que tienen a lo sumo 8 átomos de
carbono en la molécula, eventualmente, parcial ó totalmente ba-
jo la forma de sus ésteres de alquilo inferiores que tienen, -
en particular de 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo,
20 siendo los ésteres de etilo más particularmente consideradosl

El ácido trifluorometanosulfónico y/o sus ésteres de
alquilo inferiores que tienen en particular de 1 a 4 átomos de
carbono en el radical alquilo, resultan en particular convenien-
tes para la realización práctica del procedimiento según la in-
vención. El ácido trifluorometanosulfónico y/o su éster de eti-
lo es en particular considerado.

El procedimiento según la invención resulta particu-
larmente ventajoso para la preparación del acetato de etilo a
partir de etileno y de ácido acético, en particular cuando se
30 utiliza tetrametilenosulfona y/o sus derivados, como disolvente

Además de su eficacia, el presente procedimiento tiene la ventaja de que todo ó parte del medio reaccional puede ser reciclado.

5 En efecto, al final de la reacción, se puede separar el acetato de etilo por cualquier medio apropiado y reciclar - toda ó parte del catalizador del disolvente y eventualmente del ácido acético que no ha reaccionado. Las investigaciones que han conducido a la presente invención han puesto de manifiesto que la eficacia del procedimiento en cuestión no es sensiblemente afectada, porque toda ó parte del catalizador y del disolvente prevenga de un reciclado. Al final de una primera operación se puede separar el acetato de etilo formado por cualquier medio apropiado, con vistas a su recuperación y reciclar, en una operación subsecuente, la mezcla restante sin que sea necesario -
10 separar los constituyentes de la mezcla y/o purificarlos previamente. La mezcla, así obtenida, contiene esencialmente el catalizador, el disolvente y eventualmente, el ácido acético que no ha reaccionado.

20 Cuando en una operación subsecuente, el etileno es - puesto para reaccionar sobre dicha mezcla, en presencia de ácido acético, se obtiene una nueva cantidad de acetato de etilo con un rendimiento sensiblemente igual al observado en la primera operación, y ello incluso cuando son realizados varios reciclados sucesivos.

25 Según una variante preferida de la invención, se añade durante el reciclado, una cantidad de ácido acético fresco que corresponde sensiblemente a la cantidad transformada en la operación anterior.

30 Después de introducir el ácido acético fresco en la - corriente de reciclado, ó directamente en el reactor, por ejem-

plo.

Según el procedimiento de la invención, se obtienen ésteres de etilo, por reacción en fase líquida, de etileno sobre una mezcla que comprende en esencia al menos un ácido carbóxico, al menos un catalizador ácido, y al menos un disolvente cuyas características han sido definidas anteriormente.

Según una variante preferida de la invención, la cantidad relativa de disolvente, definida por la fracción molar f de disolvente en la mezcla de disolvente y de ácido carbónico-ácido, que constituye la fracción ácida del éster de etilo buscado, es superior ó igual a 0,4.

La cantidad de catalizador ha introducir en el medio reaccional no es crítico. En general, una cantidad comprendida entre 0,05 y 2 moles por litro de mezcla reaccional es satisfactoria. Preferentemente, esta cantidad está comprendida entre 0,1 y 1 mol/litro.

La presión del etileno debe ser superior a la presión atmosférica. Una presión comprendida entre 20 y 60 bares conviene en particular para la puesta en práctica de la invención.

La temperatura de reacción no es crítica. Sin embargo, por debajo de 100°C, la velocidad de reacción es pequeña, mientras que por encima de 200°C se comprueba la aparición de productos secundarios por descomposición. Preferentemente, la temperatura estará comprendida entre 300 y 160°C.

Los ejemplos siguientes ilustran la forma de llevar a cabo el procedimiento según la invención.

EJEMPLOS

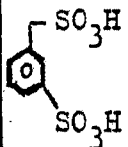
Ejemplos 1 a 7

En una bomba de 250 cm³, en Hastelloy C, se carga ácido acético, tetrametilenosulfona (TMS) y un catalizador. Se lle-

va a la temperatura elegida en un horno de agitación longitudinal. Y después se envía etileno. La presión del etileno es de 40 bares salvo indicaciones contrarias. Al cabo de 4 horas, salvo indicación contraria, se detiene la reacción. Los resultados obtenidos, expresados por el grado de transformación del ácido en acetato de etilo (TT), así como las condiciones particulares son dados en el cuadro I, siguiente; en la última columna, se ha indicado el grado de transformación del ácido en acetato de etilo (TT₀) obtenido a igualdad de condiciones, pero en ausencia de tetrametilenosulfona.

NOTA: En estos ejemplos, así como en todos los que siguen, la selectividad en éster buscado es del orden del 100 %.

CUADRO I

Nº Ejemplo	Catalizador		TMS en mol	Acido acético mol	Temperatura.	TT %	TT ₀ %
	Naturaleza	Mol/litro					
1	H ₂ SO ₄	0,925	0,821	0,353	150	33,4	3,5
2	CH ₃ SO ₃ H	1,00	0,822	0,345	160	16,5	
3		0,50	0,793	0,342	160	50,7	4,9
4 (*)	CF ₃ SO ₃ H	0,326	0,6	0,6	150	75,0	9,3
5 (**)	C ₆ F ₁₃ SO ₃ H	0,158	0,604	0,601	160	54,2	-
6	Resina	10 g	0,60	0,608	160	25,0	-
7	CF ₃ SO ₃ C ₂ H ₅	0,322	0,60	0,60	150	80,0	-

(*) Este ensayo ha sido realizado con una presión de etileno de 30 bares durante 2 horas y 30 minutos.

(**) Este ensayo ha sido realizado con 10 g de una resina perfluorosulfónica comercializada bajo la marca NAFION -

- (Duración del ensayo: 3 horas). Esta resina contiene copolí-
meros del perfluoroetileno y de un éter perfluorovinílico- lle-
vando el éter diversos ácidos sulfónicos.

Ejemplos 8 a 14

5 Según el procedimiento general descrito anteriormente,
se carga: ácido acético, ácido trifluorometanosulfónico, y un
disolvente.

Las condiciones particulares al igual que los resulta-
dos obtenidos figuran en el cuadro II siguiente, en el que:

- 10 MTMS designa 3-metiltetrametileno sulfona
DMTMS designa 2,4-dimetiltetrametileno sulfona
DMS designa dimetilsulfona
NB designa nitrobenceno
TMS designa tetrametilanosulfona

15 CUADRO II

Nº Ex.	CF ₃ SO ₃ H (Mole/litro)	DISOLVENTE		Acido acéti- co (Mole)	Pre- sión (Ba- res)	Tempe- ratura (°C)	Dura- ción (h)	TT %
		Naturaleza	Mole					
20 8	0,313	MTMS	0,607	0,598	40	150	4	71,2
9	0,324	DMTMS	0,501	0,498	40	150	4	55,3
10	0,335	NB	0,798	0,335	40	150	4	47,5
11	0,345	DMS	0,60	0,765	40	150	4	35,0
12	0,32	TMS	0,578	0,58	40	140	3	36,5
25 13	0,164	TMS	0,59	0,595	60	150	3	47,7
14	0,32	TMS	0,578	0,578	40	160	2	69,5

Ejemplos 15 a 17

30 Se ha preparado diversos ésteres de etilo (R COOC₂H₅)
por reacción del etileno sobre un ácido carboxílico (R COOH), -
según el procedimiento general descrito anteriormente, operando

en tetrametilénosulfona en presencia de ácido trifluorometanosulfónico, como catalizador. Las condiciones particulares y los resultados obtenidos después de 4 horas de reacción se dan en el cuadro III siguiente:

CUADRO III

Nº Ejemplo	CF ₃ SO ₃ H Mol/litro	TMS Mol	Acido carboxílico		T en °c	P en bar	TT % en RCOOC ₂ H ₅
			Naturaleza	Mol			
15	0,306	0,603	propionico	0,6	150	40	83,7
16	0,295	0,50	hexanoico	0,497	160	20	72,4
17	0,308	0,613	benzoico	0,4	140	40	~100,0

Ejemplos 18 a 22

Según el procedimiento general descrito anteriormente se ha realizado diversos ensayos que inciden sobre la preparación del acetato de etilo por reacción del etileno (presión: 40 bares) sobre ácido acético en un medio que contiene proporciones variables de tetrametileno sulfona, siendo el catalizador el ácido trifluorometanosulfónico. La temperatura de reacción era de 150°C y la duración de reacción de 4 horas.

Las condiciones particulares al igual que los resultados obtenidos son llevados en el cuadro IV siguiente, en el que f designa la relación del número de moles de disolvente respecto del número total de moles de disolvente y de ácido carboxílico.

CUADRO IV

Nº Ejemplo	Catalizador Mol/litro	disolvente Mol	Acido acético Mol	f	TT %
18	0,293	0,163	1,437	0,102	14,0
19	0,317	0,502	1,005	0,333	37,3
4	0,326	0,60	0,60	0,50	75,0
20	0,311	0,802	0,35	0,696	100,0
21	0,09	0,899	0,105	0,895	50,2
22	0,319	0,60	0,60	0,5	52,0

Este ensayo ha sido realizado a 110°C

Este ensayo ha sido realizado con una presión de 20 bares de etileno.

Ejemplo 23

En una bomba de 250 cm³, en Hastelloy C, se cargan - 44,4 g de ácido acético, 93,3 g de tetrametileno sulfona y 7,0 g de ácido trifluorometano sulfónico.

Se lleva a la temperatura de 150°C por medio de un horno de agitación longitudinal. Se envía entonces etileno bajo una presión de 40 bares. Al cabo de 3 horas se detiene la reacción.

Se destila entonces el acetato de etilo formado bajo presión reducida. Se obtiene:

45,0 g de acetato de etilo y 111,8 g de pie ó base de destilación que contienen en esencia tetrametileno sulfona, ácido trifluorometanosulfónico y ácido acético que no ha reaccionado.

Ejemplos 24 a 29

Utilizando el método operatorio descrito para el ejemplo 23, pero cargando el pie ó base de destilación (111,8 g) obtenido en el ejemplo 23, se realiza una segunda operación en las

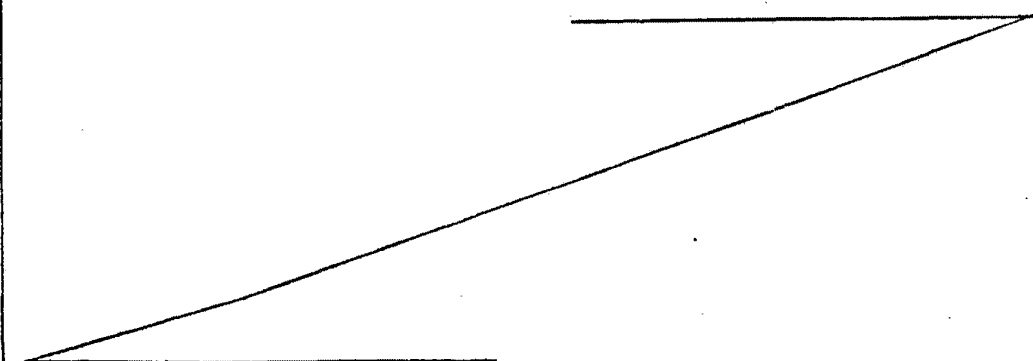
mismas condiciones de temperatura, presión y tiempo, añadiendo 35,5 g de ácido acético fresco. Al final de la operación, se -
destila el acetato de etilo formado y se utiliza el pié de des-
tilación para realizar la operación del ejemplo 25; las opera-
ciones correspondientes a los ejemplos 24 a 29 son realizadas
según este mismo principio.

En el cuadro I siguiente, se ha llevado para cada -
ejemplo la cantidad de pié de destilación reciclada, procedente
de la operación anterior (reciclado), la cantidad de ácido acé-
tico fresco añadido (ácido), así como la masa de acetato de eti-
lo destilado (M) al final de cada operación.

CUADRO I

EJEMPLOS	24	25	26	27	28	29
Acido (g)	35,5	32,5	31,8	27,2	28,7	29,1
Reciclado (g)	111,8	114,1	115,6	119,7	116,9	115,7
M (g)	46,1	42,9	38,5	41,2	41,0	39,5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su
principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparación de ésteres etílicos de ácidos carboxílicos, en fase líquida a partir de etileno bajo presión y de al menos un ácido carboxílico, en presencia de
5 una cantidad eficaz de un catalizador ácido, caracterizado porque se opera en presencia de al menos un disolvente disociante, inerte y estable, y capaz de aumentar la acidez del medio.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente tiene una constante dieléctrica al
10 menos del orden de 25.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el ácido carboxílico se elige en el grupo -
constituído por los ácidos alifáticos que tienen hasta 20 átomos
de carbono en la molécula, saturados ó insaturados, que pueden
15 llevar uno ó varios átomos de halógenos en la molécula, los ácidos benzoico, toluico, nafténico, succínico, adípico y ftálico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el ácido carboxílico se elige entre los ácidos acético, propiónico, butírico, isobutírico, hexanoico, monocloracético, dicloracético, bromacético y cloropropiónico.
20

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el ácido carboxílico es el ácido acético.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente se elige entre tetrametileno sulfona y sus derivados, y sus mezclas.
25

7.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la preparación del acetato de etilo por reacción en fase líquida de etileno bajo presión, sobre una mezcla que contiene ácido acético, al menos un catalizador ácido, y al menos un disolvente elegido en el grupo consti-
30

tuido por tetrametilenosulfona y sus derivados, al final de la operación se separa el acetato de etilo formado por cualquier medio apropiado, con vistas a su recuperación, y se recicla la mezcla restante.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque al final de la operación se separa el acetato de etilo formado por cualquier medio apropiado, con vistas a su recuperación, y se recicla la mezcla que contiene esencialmente el catalizador, el disolvente y el ácido acético que no ha reaccionado.

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 7 ó 8, caracterizado porque se añade durante el reciclado una cantidad de ácido acético fresco que corresponde sensiblemente a la cantidad de ácido transformado durante la primera operación.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2, 7 ó 8 caracterizado porque el catalizador es elegido en el grupo constituido por el ácido sulfúrico, los ácidos alcanosulfónicos que tienen a lo sumo 6 átomos de carbono en la molécula, el ácido benzenosulfónico, el ácido p-toluenosulfónico, los ácidos benzenodisulfónicos, los ácidos naftalenedisulfónicos, los ácidos perfluoroalcanosulfónicos que tienen a lo sumo 8 átomos de carbono, eventualmente en forma de sus ésteres de alquilos inferiores, -
20 tomados aisladamente ó en mezcla.

25 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2, 7 ó 8 caracterizado porque el catalizador se elige entre los ácidos - perfluoroalcanosulfónicos que tienen a lo sumo 8 átomos de carbono en la molécula, sus ésteres de alquilos inferiores, tomados
30 aisladamente ó en mezcla.

30 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2, 7 ó 8, caracterizado porque el catalizador se elige en el grupo cons

tituido por el ácido trifluorometanosulfónico sus ésteres de alquilos inferiores, tomados aisladamente ó en mezcla.

5 13.- Procedimiento según la reivindicación 10, 11 ó 12, caracterizado porque el catalizador está parcial ó totalmente en forma de un éster cuyo radical alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

14.- Procedimiento según la reivindicación 10, 11 ó 12, caracterizado porque el catalizador está parcial ó totalmente en forma de un éster de etilo.

10 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2, 6, 7 ó 8, caracterizado porque la fracción molar del disolvente es superior ó igual a 0,4.

15 16.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2, 7 ó 8, caracterizado porque la cantidad de catalizador está comprendida entre 0,05 y 2 moles por litro de mezcla.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque la cantidad de catalizador está comprendida entre 0,1 y 1 mol por litro de mezcla.

20 18.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2, 7 ó 8, caracterizado porque la presión de etileno está comprendida entre 20 y 60 bares.

19.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2, 7 ó 8, caracterizado porque la temperatura de reacción está comprendida entre 100 y 200°C.

25 20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque la temperatura de reacción está comprendida entre 130 y 160°C.

30 21.- Procedimiento de preparación de ésteres etílicos de ácidos carboxílicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina -
por una sola cara.

Madrid, 16 ENE. 1979
RHONE-POULENC INDUSTRIES.

J. M. GONZALEZ ARCEO Y PUMBO
o. p. Firmador: J. Suarez Diaz

