

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 839**

51 Int. Cl.:  
**C07C 67/20** (2006.01)  
**C07C 67/22** (2006.01)  
**C07C 69/34** (2006.01)  
**C07C 69/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08843975 .7**  
96 Fecha de presentación: **21.10.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2205549**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

54 Título: **Procedimiento mejorado de preparación de diésteres**

30 Prioridad:  
**31.10.2007 FR 0707666**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.10.2012**

73 Titular/es:  
**Rhodia Opérations**  
**40, rue de La Haie-Coq**  
**93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:  
**JACQUOT, Roland y**  
**LECONTE, Philippe**

74 Agente/Representante:  
**Curell Aguilá, Mireia**

ES 2 387 839 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento mejorado de preparación de diésteres.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de diésteres a partir de compuestos de dinitrilo.

Se refiere más particularmente a un procedimiento de preparación de compuestos de diéster a partir de compuestos de dinitrilo que utiliza una hidrólisis de compuestos de dinitrilo.

10 Se refiere aún más particularmente a un procedimiento de preparación de diésteres a partir de compuestos de dinitrilo ramificados tales como metilglutaronitrilo o los compuestos de dinitrilo ramificados obtenidos como subproductos en el procedimiento de preparación de adiponitrilo mediante hidrocianación de butadieno.

15 Los disolventes oxigenados a base de diésteres se utilizan cada vez más como sustitución de otros disolventes hidrocarbonados, clorados u oxigenados más agresivos para el medio ambiente.

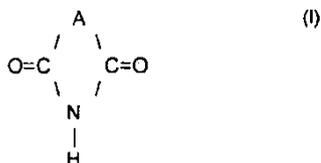
En efecto, los disolventes de diésteres tales como los comercializados con el nombre Rhodiasolv<sup>®</sup> RDPE obtenidos a partir de una mezcla de ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico presentan la ventaja de presentar un perfil toxicológico muy favorable y son biodegradables y fácilmente reciclables. También se han propuesto en la solicitud de patente WO 2007/101929 unos compuestos de diéster obtenidos a partir de compuestos ramificados y más particularmente de una mezcla de metil-glutaronitrilo, etil-succinonitrilo y adiponitrilo.

25 En esta solicitud de patente se describe un procedimiento de preparación, que consiste en hacer reaccionar los compuestos de dinitrilo con un alcohol en presencia de un ácido mineral seguido por una hidrólisis. Este procedimiento se conoce con el nombre de reacción de Pinner. No obstante, se obtiene una sal de amonio como subproducto en este procedimiento.

30 Uno de los objetivos de la presente invención es proponer un procedimiento de preparación de diésteres a partir de compuestos de dinitrilo que no presente los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior y en particular que no genere efluentes o subproductos importantes y eventualmente nocivos para el medio ambiente.

Para ello, la invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de por lo menos un compuesto diéster que comprende las siguientes etapas:

35 a) preparar por lo menos un compuesto imida de la forma general (I) siguiente:



40 en la que A representa un radical divalente hidrocarbonado que comprende de 2 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado

mediante hidrólisis en presencia de agua de por lo menos un compuesto dinitrilo de la siguiente fórmula general (III):

45 
$$\text{NC-A-CN (III)}$$

b) y después hacer reaccionar el compuesto imida con por lo menos un alcohol de la siguiente fórmula general (II):

50 
$$\text{R - OH (II)}$$

en la que R representa un radical hidrocarbonado que puede comprender unos heteroátomos, lineal o ramificado, alifático, cicloalifático, aromático o arilalquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono,

55 de manera que se obtiene un producto de reacción que comprende por lo menos un compuesto diéster de la siguiente fórmula general (IV), y eventualmente unos subproductos de fórmula(s) diferente(s)

$$\text{R-OOC-A-COO-R (IV)}$$

60 caracterizado porque:

- la etapa a) se realiza en fase de vapor en presencia de un catalizador ácido sólido y
- la etapa b) se realiza en presencia de por lo menos un catalizador diferente del utilizado durante la etapa a).

5 La presente memoria describe los productos, y entre ellos las composiciones de materia, susceptibles de ser obtenidos, o directamente obtenidos, mediante este procedimiento. La presente memoria describe asimismo la utilización de estos productos o composiciones de materia, en particular a modo de disolventes, codisolventes, inhibidores de la cristalización, agentes de limpieza y/o desengrasantes, agentes decapantes.

#### 10 Definiciones

En la presente memoria, se denomina "catalizador", el material catalizador en su forma nativa o en mezcla con una matriz o un soporte preparado según técnicas conocidas por el experto en la materia.

15 Por catalizador ácido se entiende un catalizador ácido en el sentido de Lewis, tal como se define en la bibliografía, en particular por Jerry MARCH, *Advanced Organic Chemistry*, 3ª edición, John Wiley and Sons, 1985, págs. 227 y siguientes, o un catalizador identificado como tal en la presente solicitud.

20 Por catalizador básico se entiende un catalizador básico en el sentido de Lewis, tal como se define en la bibliografía, en particular por Jerry MARCH, *Advanced Organic Chemistry*, 3ª edición, John Wiley and Sons, 1985, págs. 227 y siguientes, o un catalizador identificado como tal en la presente solicitud.

Por sustancialmente sin catalizador se entiende:

- 25
- que no se utiliza un lecho fijo de catalizador, y
  - que no se utilizan catalizadores sin lecho fijo en una cantidad en peso, excluyéndose el soporte si está presente, con respecto a los reactivos superior al 1%, preferentemente al 0,5%, preferentemente al 0,1%, preferentemente al 0,01%.

30 En la presente solicitud, una composición de materia designa una mezcla de varios compuestos, por ejemplo un producto de reacción que comprende varios compuestos. Se puede tratar en particular de productos procedentes de reactivos en mezclas, que presentan un mismo tipo de funciones reactivas. Una composición de materia comprende preferentemente por lo menos el 50% en peso de compuestos que responden a una misma fórmula química (fórmula precisa, o fórmula general, o fórmula media), preferentemente por lo menos el 75%, preferentemente por lo menos el 90%, preferentemente por lo menos el 99%.

35 La etapa a) se puede considerar una etapa de hidrólisis ciclizante. En la presente solicitud, la etapa a) también se denomina "hidrólisis ciclizante".

#### 40 Condiciones operativas

45 La etapa a) y/o la etapa b) se pueden realizar en fase de vapor. La etapa b) se puede realizar en fase líquida o en fase de vapor. Según un modo de realización, las dos etapas se realizan en fase de vapor. Según otro modo de realización, la etapa a) se realiza en fase de vapor y la etapa b) se realiza en fase líquida. Para las etapas realizadas en fase de vapor, el medio de reacción se puede poner en contacto con el catalizador tras haberse evaporado.

La etapa a) se realiza en fase de vapor en presencia de un catalizador sólido.

50 Según un modo de realización particular,

- la etapa a) se realiza en presencia de un catalizador sólido ácido, y
- la etapa b) se realiza en presencia de un catalizador básico.

55 Estos dos modos permiten en particular obtener una conversión importante, y/o una selectividad importante, y/o limitar los subproductos indeseados, que por ejemplo no se pueden reintroducir en el procedimiento de preparación tras una transformación facilitada.

60 A continuación se mencionan unos catalizadores útiles, ácidos o básicos.

La etapa a) se realiza ventajosamente a una temperatura inferior a 500°C, preferentemente comprendida entre 250°C y 450°C. Por otro lado, la proporción molar entre el agua y el compuesto nitrilo está ventajosamente comprendida entre 2 y 20 y preferentemente comprendida entre 4 y 8.

65 La etapa b) se realiza ventajosamente con una proporción molar entre el alcohol y el compuesto imida comprendida entre 1 y 30 y preferentemente comprendida entre 5 y 20. Para esta etapa, se prefiere utilizar un exceso importante

de alcohol, y reutilizar eventualmente a continuación el exceso que no ha reaccionado. Esto permite en particular aumentar la selectividad.

5 La etapa b) se realiza ventajosamente en fase líquida a una temperatura inferior a 400°C, preferentemente de entre 100 y 300°C, por ejemplo de entre 150°C y 250°C, preferentemente a una presión de 1 a 100 bares, en particular de 10 a 100 bares, por ejemplo de entre 15 y 25 bares, o de entre 30 y 50 bares, preferentemente a la presión autógena. Según un modo de realización preferido, la etapa b) se realiza en fase líquida, utilizándose el alcohol a la vez como reactivo y como medio disolvente, en exceso.

10 Se menciona que durante la etapa b) se forma amoniaco. Se puede eliminar a lo largo de esta etapa, por ejemplo extrayéndolo del reactor en forma gaseosa (en una atmósfera gaseosa del reactor si la etapa b) se realiza en fase líquida). Se puede extraer en particular con ayuda de un dispositivo apropiado, por ejemplo que permite conservar la presión constante, por ejemplo dejando escapar gas cuando la presión supera un determinado valor, y permitiendo dado el caso una licuación tras el escape. Este dispositivo puede estar separado del reactor por un conducto. La  
15 eliminación del amoniaco permite en particular favorecer la reacción y limitar la formación de subproductos. La eliminación del amoniaco puede ir acompañada de una eliminación simultánea de alcohol también en forma gaseosa. Se busca preferentemente limitar la eliminación de alcohol simultánea. Por ejemplo, para ello se pueden enfriar los gases a lo largo de un conducto que separa el reactor del dispositivo, de manera que se licua por lo menos una parte del alcohol y se hace que vuelva a fluir hacia el reactor. El/los gas(es) eliminado(s) se puede(n)  
20 recuperar y reutilizar, dado el caso tras la separación del amoniaco y del alcohol. Tras la separación, el alcohol se puede reutilizar para la realización de la etapa b).

La etapa a) y la etapa b) se pueden realizar en continuo o en discontinuo, en tipos de reactores que permiten eventualmente utilizar un catalizador sólido o bien en forma de lecho fijo o de lecho fluidizado. La reacción se puede  
25 realizar a presión atmosférica o a presión más elevada, por ejemplo, a una presión que puede alcanzar hasta 100 bares, preferentemente hasta 30 bares. Se puede tratar de la presión autógena del medio de reacción a la temperatura a la que se realizan las etapas.

30 El compuesto diéster tras la condensación se extrae del medio de reacción mediante técnicas habituales de separación y purificación de compuestos orgánicos tales como destilación, extracción líquido/líquido, por ejemplo.

Se observa que el compuesto imida obtenido mediante hidrólisis del compuesto dinitrilo se puede separar ventajosamente del medio de reacción y purificar mediante las técnicas habituales. No obstante, también es posible utilizar directamente como reactivo en la etapa de reacción con un alcohol, el medio de reacción obtenido tras la  
35 etapa de hidrólisis, sin separación ni purificación.

Se observa en particular que el procedimiento puede comprender la siguiente etapa c), tras la etapa b):

40 etapa c): calentar el producto de reacción de la etapa b) y destilar de manera que se recupera el compuesto diéster.

La etapa b) cuando se realiza sustancialmente sin catalizador, o en presencia de un catalizador básico, puede llevar a subproductos que es posible volver a transformar fácilmente en imida, en particular mediante calentamiento, por ejemplo durante una destilación. Se ha descubierto que la utilización de un catalizador ácido durante esta etapa  
45 puede favorecer la formación de subproductos no deseados y no transformables fácilmente. Así, el producto de reacción de la etapa b) puede comprender, en particular cuando esta etapa se realiza sustancialmente sin catalizador o en presencia de un catalizador básico, un subproducto que se transforma ventajosamente en imida de fórmula (I) durante la etapa c), y que se reutiliza para la realización de la etapa b).

50 El compuesto dinitrilo se selecciona preferentemente de entre el grupo constituido por metilglutaronitrilo, etilsuccinonitrilo, adiponitrilo y sus mezclas.

El alcohol se selecciona preferentemente de entre el grupo constituido por metanol, propanol, isopropanol, alcohol bencílico, etanol, n-butanol, isobutanol, pentanoles, ciclohexanol, hexanol, isooctanol, 2-etil-hexanol y sus mezclas.  
55 Se pueden utilizar mezclas de alcoholes, tales como aceite de Fusel.

#### Catalizadores ácidos

60 El catalizador ácido es preferentemente un catalizador sólido. Se puede tratar en particular de un catalizador ácido sólido, utilizado normalmente en fase heterogénea, por ejemplo seleccionado de entre:

- los óxidos metálicos tales como la alúmina, los óxidos de titanio, las mezclas de sílice/alúmina y similares,
- las zeolitas en forma ácida,
- las arcillas en forma ácida,
- 65 - los fosfatos ácidos, tales como  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  o el pirofosfato de silicio.

Los catalizadores ácidos se pueden presentar en diferentes formas en el procedimiento de la invención: polvo, bolas, materiales triturados, materiales extruidos en forma de gránulos cilíndricos huecos o macizos, de panal de abeja, pastillas, pudiendo realizarse eventualmente la puesta en forma con ayuda de un producto aglutinante. Estas formas se pueden obtener en particular mediante extrusión, moldeo, compactación o cualquier otro tipo de procedimiento conocido. En la práctica, en el plano industrial, son formas de gránulos, de bolas o de materiales extruidos que presentan las máximas ventajas tanto en cuanto a la eficacia como en cuanto a la comodidad de utilización.

Por "zeolita" se entiende un tectosilicato cristalizado de origen natural o sintético cuyos cristales resultan del ensamblaje tridimensional de unidades tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{TO}_4$ ; representando T un elemento trivalente tal como aluminio, galio, boro, hierro, preferentemente, aluminio. Las zeolitas de tipo aluminosilicato son las más comunes. Las zeolitas presentan en el interior de la red cristalina un sistema de cavidades conectadas entre sí mediante unos canales de un diámetro bien definido que se denominan poros. Pueden presentar una red de canales monodimensional, bidimensional o tridimensional. Se puede realizar una zeolita natural o sintética.

Como ejemplos de zeolitas naturales susceptibles de ser utilizadas se pueden mencionar, por ejemplo: la chabazita, la clinoptilolita, la erionita, la phillipsita y la offretita.

También son convenientes las zeolitas sintéticas. A modo ilustrativo de las mismas, se pueden mencionar las de red monodimensional, tales como la zeolita ZSM-4, la zeolita L, la zeolita ZSM-12, la zeolita ZSM-22, la zeolita ZSM-23, la zeolita ZSM-48. A modo de ejemplos de zeolitas de red bidimensional utilizadas preferentemente, se pueden mencionar la mordenita, la ferrierita. En cuanto a las zeolitas de red tridimensional, se pueden mencionar más particularmente, la zeolita beta, la zeolita Y, la zeolita X, la zeolita ZSM-5, la zeolita ZSM-11, la offretita.

Se pueden utilizar en particular zeolitas que están en las siguientes formas:

- la mazzita con una proporción atómica Si/Al de 3,4,
- la zeolita L con una proporción atómica Si/Al de 1,5 a 3,5,
- la mordenita con una proporción atómica Si/Al de 5 a 150, preferentemente de 10 a 100 y aún más preferentemente de 10 a 50,
- la ferrierita con una proporción atómica Si/Al de 3 a 10,
- la offretita con una proporción atómica Si/Al de 4 a 8,5,
- las zeolitas beta con una proporción atómica Si/Al de 10 a 100, preferentemente de 12 a 50,
- las zeolitas Y, en particular las zeolitas obtenidas tras un tratamiento de desaluminación (por ejemplo hidrotatamiento, lavado con ayuda de ácido clorhídrico o tratamiento mediante  $\text{SiCl}_4$ ) y se pueden mencionar más particularmente las zeolitas US-Y con una proporción atómica Si/Al superior a 3, preferentemente comprendida entre 6 y 60;
- la zeolita X de tipo faujasita con una proporción atómica Si/Al de 0,7 a 1,5,
- las zeolitas ZSM-5 o silicalita de aluminio con una proporción atómica Si/Al de 10 a 500,
- la zeolita ZSM-11 con una proporción atómica Si/Al de 5 a 30.

Entre todas estas zeolitas, en el procedimiento de la invención se recurre preferentemente a las zeolitas US-Y.

La zeolita utilizada está en forma ácida. Si es necesario, se realiza un tratamiento que la vuelve ácida. Para ello, se recurre a los tratamientos clásicos. Con fines de claridad, el carácter ácido de las zeolitas utilizadas en los siguientes ejemplos se indica con el prefijo H.

Por otro lado, se puede desactivar la superficie externa de las zeolitas empleadas a modo de catalizador. Este tipo de tratamiento es bien conocido por el experto en la materia. Puede consistir en particular en una desaluminación con vapor de agua o mediante un tratamiento ácido o en una sililación.

Las zeolitas que se pueden utilizar son unos productos conocidos descritos en la bibliografía [véase Atlas of zeolites structure types de W. M. Meier y D. H. Olson publicado por Structure Commission of the International Zeolite Association (1992)].

La zeolita constituye la fase catalítica. Se puede utilizar sola o en mezcla con una matriz mineral. En el caso particular en el que el catalizador se utiliza en mezcla con una matriz, esta matriz se puede seleccionar de entre los óxidos de metales, tales como los óxidos de aluminio, de silicio y/o de circonio, o incluso de entre las arcillas, y más

particularmente el caolín, el talco o la montmorillonita. En un catalizador de este tipo, el contenido en fase activa puede representar del 5 al 100% del peso del catalizador.

5 Según un modo particular de la invención, la zeolita utilizada es una zeolita US-Y en forma ácida y con una proporción Si/Al superior a 3 y preferentemente de 10 a 50.

10 Las arcillas convenientes que se pueden utilizar a modo de catalizador ácido pueden ser en particular filosilicatos que se clasifican en grupos según su naturaleza y sus propiedades fisicoquímicas, grupos entre los cuales se pueden mencionar los caolines, las serpentinas, las esmectitas o montmorillonitas, las illitas o micas, las glauconitas, las cloritas o vermiculitas, las atapulgitas o sepiolitas, las arcillas de capas mixtas, las alofanitas o imogolitas y las arcillas con alto contenido en alúmina.

15 Determinadas arcillas presentan una estructura laminada de red expansible. Presentan la particularidad de adsorber diversos disolventes, en particular el agua, entre las láminas que las componen, lo cual provoca un hinchamiento del sólido debido al debilitamiento de las uniones electrostáticas entre las láminas. Estas arcillas pertenecen esencialmente al grupo de las esmectitas (o incluso al grupo de la montmorillonita) y algunas de ellas al grupo de las vermiculitas.

20 Su estructura está compuesta por láminas "elementales" de tres capas: dos capas simples de tetraedros de SiO<sub>4</sub> en las que una parte del silicio puede ser sustituida por otros cationes en posición tetraédrica tales como Al<sup>3+</sup> o eventualmente Fe<sup>3+</sup>, y entre estas dos capas de tetraedros, una capa de octaedros de oxígenos en cuyo centro se sitúan unos cationes metálicos tales como Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>. Esta capa octaédrica está constituida por un apilamiento compacto de oxígenos procedentes o bien de los vértices de los tetraedros anteriores o bien de grupos hidroxilo OH. La red hexagonal compacta de estos oxígenos contiene 6 cavidades octaédricas.

25 Cuando los cationes metálicos ocupan 4 de estas cavidades (2 cavidades de cada 3 como en el caso del aluminio por ejemplo), la capa se denomina dioctaédrica; cuando ocupan todas las cavidades (3 cavidades de cada 3 como en el caso del magnesio por ejemplo), la capa se denomina trioctaédrica.

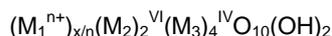
30 Las láminas elementales de estas arcillas son portadores de cargas negativas que se compensan por la presencia de cationes intercambiables alcalinos tales como Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, alcalinotérreos tales como Mg<sup>2+</sup> Ca<sup>2+</sup> y eventualmente el ion hidronio H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Las esmectitas presentan densidades de carga en las láminas inferiores a las de las arcillas del tipo vermiculitas: aproximadamente 0,66 cargas por celda unitaria frente a de 1 a 1,4 cargas por celda unitaria para las vermiculitas.

35 Los cationes de compensación son esencialmente sodio y calcio en las esmectitas, magnesio y calcio en las vermiculitas. Desde el punto de vista de las densidades de carga, las esmectitas y las vermiculitas son unos productos intermedios entre el talco y la pirofilita por un lado, cuyas láminas son neutras y las micas por otro lado, caracterizadas por una densidad de carga importante en las láminas (aproximadamente 2 por celda unitaria) compensada generalmente por iones K<sup>+</sup>.

40 Los cationes interlaminares de las esmectitas y de las vermiculitas pueden ser sustituidos bastante fácilmente mediante intercambio iónico por otros cationes tales como, por ejemplo, iones amonio o iones de metales alcalinotérreos o de metales de las tierras raras.

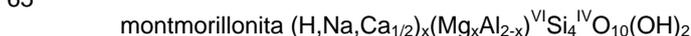
45 Las propiedades de hinchamiento de las arcillas dependen de diversos factores, entre ellos la densidad de carga y la naturaleza del catión de compensación. Así, las esmectitas cuya densidad de carga es menor que la de las vermiculitas presentan unas propiedades de hinchamiento netamente superiores a las de estas últimas, y constituyen por tanto una clase muy interesante de sólidos. La distancia repetitiva o la separación basal representa la distancia más corta que separa dos motivos cristalográficamente idénticos situados en dos láminas adyacentes. La separación basal de las esmectitas puede alcanzar por tanto mediante hinchamiento valores que van de 1 nm aproximadamente a más de 2 nm.

50 Entre los silicatos filiformes "hinchables" del tipo esmectitas, se pueden mencionar los siguientes sólidos principales de fórmula general:



55 en la que M<sub>1</sub> es el catión interlaminar  
M<sub>2</sub> es el metal en posición octaédrica  
M<sub>3</sub> es el metal en posición tetraédrica  
x es el número de cargas aportadas por el catión M<sub>1</sub>

60 Las esmectitas dioctaédricas



beidellita  $(\text{H}, \text{Na}, \text{Ca}_{1/2})_x \text{Al}_2^{\text{VI}} (\text{Al}_x \text{Si}_{4-x})^{\text{IV}} \text{O}_{10} (\text{OH})_2$   
 nontrolita  $(\text{H}, \text{Na}, \text{Ca}_{1/2 \dots})_x (\text{Fe}, \text{Al})_2^{\text{VI}} (\text{Al}_x \text{Si}_{4-x})^{\text{IV}} \text{O}_{10} (\text{OH})_2$

Las esmectitas trioctaédricas

- 5
- hectorita  $\text{Na}_x (\text{Li}_x \text{Mg}_{3-x})^{\text{VI}} \text{Si}_4^{\text{IV}} \text{O}_{10} (\text{OH})_2$   
 saponita  $\text{Na}_x \text{Mg}_3^{\text{VI}} (\text{Al}_x \text{Si}_{4-x})^{\text{IV}} \text{O}_{10} (\text{OH})_2$   
 estevensita  $\text{Na}_{2x} \text{Mg}_{3-x}^{\text{VI}} \text{Si}_4^{\text{IV}} \text{O}_{10} (\text{OH})_2$
- 10 Tras la adsorción con saturación de agua o de un disolvente polar orgánico en una esmectita, la separación interlamina (entre dos láminas) es máxima. Se puede alcanzar un valor próximo a 1 nm.
- Por tanto, estos sólidos son potencialmente interesantes en la catálisis ya que su superficie específica y su acidez potenciales son elevadas.
- 15 Según un modo particular de la invención, la arcilla que constituye el catalizador ácido es una esmectita. Más preferentemente, la arcilla es la montmorillonita.
- 20 Desgraciadamente, determinadas arcillas adolecen del inconveniente de perder su carácter expandido por calentamiento a 100°C y debido a ello no conservan el aumento de superficie específica resultante de su expansión. Es el caso en particular de las esmectitas. Se han descrito diferentes procedimientos en la técnica anterior para introducir entre las láminas de las esmectitas unos pilares o puentes para obtener unas esmectitas con puentes que conservan una separación interlamina elevada tras haberse sometido a un tratamiento térmico.
- 25 Un procedimiento que consiste en introducir puentes constituidos por oligómeros de un hidróxido de un metal, en particular de hidróxido de aluminio, se ha descrito por LAHAV, SHAMI y SHABTAI en Clays and Clays Mineral, vol. 26 (nº 2), págs. 107-115 (1978) y en la patente francesa 2.394.324. La formación de puentes constituidos por oligómeros de hidróxidos mixtos de silicio y de boro se describe en la patente US nº 4.248.739. Una técnica de formación de puentes de esmectitas, mediante diálisis, con ayuda de hidróxidos de aluminio, de cromo, de circonio y
- 30 de titanio, etc. se reivindica en la patente EP 0 073 718.
- El principio de estos procedimientos consiste en poner la arcilla en contacto con una disolución que contiene especies iónicas más o menos oligomerizadas del tipo hidroxil-alumínico (en el caso del aluminio). Esta operación se realiza generalmente en disolución poco concentrada, a temperatura inferior a 80°C y si es posible en ausencia de
- 35 enturbiamiento constituido por un comienzo de precipitación del hidróxido metálico. Se deben optimizar las concentraciones del ion metálico y de la arcilla para que se produzca la formación de suficientes pilares sólidos y para que la porosidad de la arcilla no se vea fuertemente disminuida por la inserción de una cantidad demasiado grande de óxido metálico.
- 40 Cuando los iones interlaminares alcalinos o alcalinotérreos son sustituidos por protones o bien directamente con ayuda de una disolución muy diluida, o bien preferentemente mediante intercambio con una sal de amonio seguido por una calcinación a entre 300 y 700°C, las esmectitas con puentes adquieren una fuerte acidez aunque globalmente inferior a la de las zeolitas clásicas de tipo Y o mordenita por ejemplo.
- 45 Según una variante particular de la invención, el catalizador puede comprender, además de una arcilla, uno o varios compuestos metálicos, con frecuencia denominados dopantes, tales como por ejemplo compuestos de cromo, de titanio, de molibdeno, de tungsteno, de hierro, de zinc. Entre estos dopantes, los compuestos de cromo y/o de hierro y/o de titanio se consideran los más ventajosos. Estos dopantes representan habitualmente, en peso por peso de arcilla, del 0% al 10% y preferentemente del 0% al 5%. Por compuesto metálico se entiende en este caso tanto el
- 50 elemento metálico como el ion metálico o cualquier combinación que comprende el elemento metálico.
- Otra clase de catalizador ácido consiste en un catalizador particular obtenido mediante conformación de por lo menos un óxido mineral simple o mixto de por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo constituido por silicio, aluminio, titanio, circonio, vanadio, niobio, tantalio, tungsteno, molibdeno, hierro. Estos óxidos se pueden
- 55 encontrar en una forma amorfa o cristalina. Se menciona en particular el dióxido de titanio, preferentemente en forma anatasa. Pueden comprender en particular un soporte.
- El catalizador particular puede presentar una macroporosidad caracterizada por un volumen poroso correspondiente a los poros de diámetro superior a 500 Å, superior o igual a 5 ml/100 g. Esta macroporosidad se forma ventajosamente durante el procedimiento de conformación de las partículas mediante técnicas descritas a continuación o como, por ejemplo, la adición de porógeno.
- 60 Se puede tratar en primer lugar de bolas de óxidos minerales procedentes de una conformación mediante "oil-drop" (o coagulación en gotas). Este tipo de bolas se pueden preparar por ejemplo mediante un procedimiento similar al descrito para la formación de bolas de alúmina en las patentes EP-A-0 015 801 o EP-A-0 097 539. El control de la porosidad se puede realizar en particular, según el procedimiento descrito en la patente EP-A-0 097 539, mediante
- 65

coagulación en gotas de una suspensión, de una dispersión acuosa de óxido mineral. Las bolas también se pueden obtener mediante el procedimiento de aglomeración en una placa de posicionamiento o tambor giratorio.

5 También se puede tratar de materiales extruidos de óxidos minerales. Estos se pueden obtener mediante amasado, y después extrusión de una materia a base del óxido mineral. El control de la porosidad de estos materiales extruidos se puede realizar mediante la elección del óxido utilizado y mediante las condiciones de preparación de este óxido o mediante las condiciones de amasado de este óxido antes de la extrusión. El óxido mineral se puede mezclar así durante el amasado con porógenos. A modo de ejemplo, se pueden preparar los productos extruidos mediante el procedimiento descrito en la patente US nº 3.856.708.

10 De manera similar, se pueden obtener unas bolas de porosidad controlada mediante adición de porógeno y aglomeración en una cuba giratoria o placa de posicionamiento o mediante el procedimiento "oil-drop".

15 Según un modo de realización particular, las partículas de catalizador presentan una superficie específica superior a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen poroso igual o superior a  $10 \text{ ml}/100 \text{ g}$ , correspondiendo el volumen poroso a los poros de diámetro superior a  $500 \text{ \AA}$  que es superior o igual a  $10 \text{ ml}/100 \text{ g}$ .

20 Según otro modo de realización particular, las partículas de catalizador presentan una superficie específica superior a  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ventajosamente, presentan un volumen poroso total superior o igual a  $15 \text{ ml}/100 \text{ g}$  con un volumen poroso que corresponde a los poros de diámetro superior a  $200 \text{ \AA}$ , superior o igual a  $15 \text{ ml}/100 \text{ g}$ , preferentemente superior o igual a  $20 \text{ ml}/100 \text{ g}$ .

25 Estos catalizadores particulares también pueden comprender por lo menos un elemento seleccionado de entre la lista constituida por silicio, titanio, circonio, vanadio, niobio, tantalio, tungsteno, molibdeno, hierro, u obtenido mediante deposición y/o adsorción sobre el soporte de por lo menos un compuesto oxigenado de por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo constituido por los elementos que pertenecen a los grupos 1 a 16 de la clasificación universal de los elementos (nueva clasificación). Estos elementos o compuestos se depositan, adsorben o amasan conjuntamente, sobre o con el catalizador particular.

30 En el modo operativo que comprende un catalizador particular poroso que soporta compuestos oxigenados de elementos, estos elementos se seleccionan ventajosamente de entre la lista constituida por silicio, titanio, circonio, vanadio, niobio, tantalio, tungsteno, molibdeno, fósforo, boro, hierro, los elementos alcalinos, los elementos alcalinotérreos, las tierras raras. El compuesto oxigenado es ventajosamente un óxido simple o mixto de uno o varios de los elementos mencionados anteriormente.

35 En este modo de realización, el catalizador poroso es preferentemente un óxido de aluminio. Ventajosamente, esta alúmina presenta las características de superficie específica y distribución de poros definidas anteriormente.

40 La concentración ponderada en compuesto oxigenado soportado sobre un soporte poroso está ventajosamente comprendida entre 1.000 ppm y el 30% expresado en masa de elemento del compuesto oxigenado con respecto a la masa total del catalizador. Esta concentración está comprendida más preferentemente entre el 0,5% y el 15% en peso.

45 Cuando los soportes porosos corresponden a alúminas según la invención, éstas se obtienen generalmente mediante deshidratación de gibbsita, bayerita, nordstrandita o de sus diferentes mezclas. Los diferentes procedimientos de preparación de las alúminas se describen en la enciclopedia KIRK-OTTMER, volumen 2, páginas 291 - 297.

50 Las alúminas utilizadas en el presente procedimiento se pueden preparar poniendo en contacto una alúmina hidratada, en forma finamente dividida, con una corriente de gas caliente a una temperatura comprendida entre  $400^\circ\text{C}$  y  $1.000^\circ\text{C}$ , y después manteniendo el contacto entre el hidrato y los gases durante un periodo que va de una fracción de segundo a 10 segundos y por último separando la alúmina parcialmente deshidratada y los gases calientes. En particular se puede hacer referencia al procedimiento descrito en la patente americana US nº 2.915.365.

55 También se puede proceder al tratamiento en autoclave de aglomerados de alúminas obtenidas anteriormente, en medio acuoso, eventualmente en presencia de ácido, a una temperatura superior a  $100^\circ\text{C}$  y preferentemente comprendida entre  $150^\circ\text{C}$  y  $250^\circ\text{C}$ , durante un periodo comprendido preferentemente entre 1 y 20 horas, y después a su secado y a su calcinación.

60 La temperatura de calcinación se ajusta de tal manera que se obtienen superficies específicas y volúmenes porosos situados en las zonas de valores indicadas anteriormente.

65 En un modo de realización particular, se utiliza un catalizador, un catalizador particular poroso a base de dióxido de

5 titanio, preferentemente en forma anatasa, que soporta eventualmente un compuesto oxigenado seleccionado de entre la lista constituida por silicio, aluminio, circonio, vanadio, niobio, tantalio, tungsteno, molibdeno, hierro, u obtenido mediante deposición y/o adsorción sobre el soporte de por lo menos un compuesto oxigenado de por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo constituido por los elementos que pertenecen a los grupos 1 a 16 de la clasificación universal de los elementos (nueva clasificación). Estos elementos o compuestos se depositan, adsorben o amasan conjuntamente, sobre o con el catalizador particular. El contenido en dióxido de titanio puede ser, por ejemplo, del 10 al 80% en peso, siendo el resto por ejemplo sílice o alúmina.

10 Los catalizadores de la invención presentan ventajosamente una superficie específica superior a 50 m<sup>2</sup>/g.

Además, presentan ventajosamente poros de diámetro superior a 0,1 μm, siendo el volumen poroso aportado por esos poros superior o igual a 5 ml/100 g, ventajosamente superior o igual a 10 ml/100 g.

15 En un modo de realización preferido de la invención, estos catalizadores también comprenden unos poros de diámetro igual o superior a 0,5 μm, siendo el volumen poroso correspondiente igual o superior a 5 ml/100 g, preferentemente superior o igual a 10 ml/100 g.

20 Este volumen poroso generado por los poros de diámetro superior a 500 Å, preferentemente superior a 0,1 μm y ventajosamente superior a 0,5 μm permite obtener unos catalizadores con una duración de ciclo elevada.

25 Según la invención, los catalizadores que comprenden compuestos oxigenados soportados por un catalizador poroso se obtienen, generalmente mediante impregnación del catalizador, en particular de alúmina, por una disolución de una sal o unos compuestos de los elementos mencionados anteriormente, y después se secan y se calcinan a una temperatura igual o superior a 400°C, para transformar eventual y ventajosamente dichos compuestos o sales en compuestos oxigenados, preferentemente en óxidos. Los óxidos se depositan en la superficie de los poros del catalizador poroso.

30 En otro modo de realización, los compuestos de elementos se pueden añadir en el material que constituye el catalizador poroso antes de su conformación o durante el proceso de conformación.

La calcinación de los catalizadores impregnados se realiza preferentemente bajo atmósfera oxidante tal como aire.

35 En particular se puede utilizar, a modo de catalizador ácido, un fosfato ácido, generalmente metálico, de fórmula general:



en la que:

- 40 - M representa un elemento divalente, trivalente, tetravalente o pentavalente seleccionado de entre los grupos 2a, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 2b, 3a, 4a y 5a de la clasificación periódica de los elementos o una mezcla de varios de esos elementos o M=O,
- 45 - Imp representa un compuesto de impregnación básico constituido por un metal alcalino o alcalinotérreo, o por mezclas de varios de estos metales, asociado a un contra-anión para garantizar la neutralidad eléctrica,
- n representa 1, 2 ó 3,
- 50 - h representa 0, 1 ó 2,
- p representa un número comprendido entre 0 y 1/3 y corresponde a una proporción molar entre el agente impregnante Imp y el agente impregnado (PO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>H<sub>h</sub>M.

55 Entre los metales de los grupos 2a, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 2b, 3a, 4a y 5a de la clasificación periódica de los elementos, se pueden mencionar en particular berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, aluminio, boro, galio, indio, itrio, los lantánidos tales como lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio, circonio, titanio, vanadio, niobio, hierro, germanio, estaño, bismuto.

60 Entre los fosfatos de lantánidos, se puede distinguir una primera familia que agrupa los ortofosfatos de tierras raras ligeras, también denominadas tierras raras céricas, incluyendo lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario y europio. Estos ortofosfatos son dimórficos. Presentan una estructura hexagonal y evolucionan hacia una estructura monoclinica cuando se calientan a una temperatura de 600 a 800°C.

65 Una segunda familia de fosfatos de lantánidos agrupa los ortofosfatos de gadolinio, de terbio y de disprosio. Estos ortofosfatos presentan la misma estructura que los ortofosfatos de tierras raras céricas, pero presentan además una tercera fase cristalina de estructura tetragonal a alta temperatura (hacia 1.700°C).

Una tercera familia de fosfatos de lantánidos agrupa los ortofosfatos de tierras raras pesadas, también denominadas tierras raras ítricas, incluyendo itrio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio. Estos compuestos cristalizan únicamente en forma tetragonal.

5 Entre las diferentes familias de ortofosfatos de tierras raras mencionadas anteriormente, se recurre preferentemente a los ortofosfatos de tierras raras céricas.

10 Se pueden utilizar fosfatos metálicos de la fórmula anterior que son unas mezclas de fosfatos de varios de los metales indicados anteriormente o fosfatos mixtos de varios de los metales indicados anteriormente o incluso fosfatos mixtos que contienen uno o varios de los metales indicados anteriormente y uno o varios de otros metales tales como los metales alcalinos o alcalinotérreos.

15 Los contra-aniones que entran en la fórmula del compuesto de impregnación Imp son básicos. Se pueden utilizar en particular los iones hidróxido, fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, cloruro, fluoruro, nitrato, benzoato, oxalato, sin que estas menciones sean limitativas.

La proporción molar p está comprendida preferentemente entre 0,02 y 0,2.

20 Si se hace referencia a las técnicas generales de preparación de fosfatos (tal como se describen en particular en "PASCAL P. Nouveau traité de chimie minérale" tomo X (1956), páginas 821-823 y en "GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie" (8ª edición) volumen 16 (C), páginas 202-206 (1965)), se pueden distinguir dos vías principales de acceso a los fosfatos. Por un lado, la precipitación de una sal soluble del metal (cloruro, nitrato) mediante hidrogenofosfato de amonio o ácido fosfórico. Por otro lado, la disolución del óxido o del carbonato del metal (insolubles) con ácido fosfórico, generalmente en caliente, seguida por una precipitación.

30 Los fosfatos precipitados obtenidos según una de las vías indicadas se pueden secar, tratar mediante una base orgánica (tal como amoniaco) o mineral (tal como un hidróxido de metal alcalino) y someter a una calcinación, pudiendo realizarse estas tres operaciones en el orden indicado o en un orden diferente.

35 Los fosfatos metálicos de la fórmula anterior para los que el símbolo p es superior a 0, se pueden preparar mediante impregnación del compuesto  $(\text{PO}_4)_n\text{H}_n\text{M}$  preparado según una de las técnicas descritas anteriormente, con una disolución o una suspensión de Imp en un disolvente volátil, tal como agua preferentemente. Los resultados son tanto mejores cuanto más soluble es Imp y cuanto más recientemente se ha preparado el compuesto  $(\text{PO}_4)_n\text{H}_n\text{M}$ .

Así, un procedimiento ventajoso de preparación de estos fosfatos consiste:

- 40 a) en realizar la síntesis del compuesto  $(\text{PO}_4)_n\text{H}_n\text{M}$ ; y después preferentemente sin separar  $(\text{PO}_4)_n\text{H}_n\text{M}$  del medio de reacción;
- b) en introducir el agente impregnante Imp en el medio de reacción;
- c) en separar el eventual líquido residual del sólido de reacción;
- 45 d) en secar y eventualmente en calcinar.

50 Los rendimientos de estos catalizadores y en particular su resistencia a la desactivación se pueden mejorar aún más mediante una calcinación. La temperatura de calcinación estará comprendida ventajosamente entre 300°C y 1.000°C y preferentemente entre 400°C y 900°C. La duración de la calcinación puede variar en grandes límites. A modo indicativo, se sitúa generalmente entre 1 hora y 24 horas.

55 Entre los catalizadores que se pueden utilizar, se pueden citar más particularmente el fosfato de lantano, el fosfato de lantano calcinado, el fosfato de lantano asociado con un derivado de cesio, de rubidio o de potasio, el fosfato de cerio calcinado, el fosfato de cerio asociado con un compuesto de cesio, de rubidio o de potasio, el fosfato de samario asociado con un compuesto de cesio, de rubidio o de potasio, el fosfato de aluminio, el fosfato de aluminio asociado con un compuesto de cesio, de rubidio o de potasio, el fosfato de niobio calcinado, el fosfato de niobio asociado con un compuesto de cesio, de rubidio o de potasio, el hidrogenofosfato de circonio calcinado, el hidrogenofosfato de circonio asociado con un compuesto de cesio, de rubidio o de potasio.

60 Los ortofosfatos descritos anteriormente se pueden utilizar en mezcla con ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

También se pueden utilizar como catalizador pirofosfatos de tierras raras, en particular de lantano, solos o en mezcla con los ortofosfatos descritos anteriormente. Dichos catalizadores se describen en la patente europea EP 1 066 255.

Catalizadores básicos

El catalizador básico puede ser sólido o no. Se puede utilizar en forma heterogénea o no, en particular durante la etapa b). Se puede utilizar en particular en forma solubilizada en el medio de reacción, en particular durante la etapa b).

Según un primer modo de realización, se puede utilizar, a modo de catalizador básico, una sal orgánica que comprende un anión básico. Son convenientes en particular las sales alcalinas o alcalinotérreas de compuestos que comprenden un grupo sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato, o de compuestos orgánicos que comprenden un grupo carboxilato o alcoholato (o "alquilato"). Se mencionan en particular los alcoholatos de potasio, sodio o litio, en particular el etanolato de sodio o el etanolato de litio.

Según un segundo modo de realización, se puede utilizar, a modo de catalizador básico, una base mineral. Se puede tratar de una base mineral nitrogenada o no nitrogenada.

Las bases minerales distintas de las bases nitrogenadas presentan la ventaja de ser de coste más moderado y de ser menos perjudiciales desde el punto de vista medioambiental. Por último, se evita cualquier reacción secundaria susceptible de ser observada con las aminas primarias o secundarias por ejemplo.

Son convenientes en particular las sales alcalinas hidrosolubles de tipo hidróxidos, carbonatos inorgánicos, fosfatos inorgánicos. A modo ilustrativo de estas bases, se pueden mencionar en particular los hidróxidos tales como NaOH, KOH, LiOH y las sales de bases fuertes con un ácido débil tales como  $K_2CO_3$  y  $Na_2CO_3$ ,  $K_3PO_4$ ,  $Li_3PO_4$ .

Según un tercer modo de realización, se puede realizar, a modo de catalizador básico, un catalizador básico heterogéneo, sólido. En este caso particular, la base utilizada puede ser un catalizador heterogéneo a base de hidróxidos y/o de óxidos alcalinos, alcalinotérreos y/o lantánidos. Se puede tratar en particular de magnesita ( $MgO$ ), de  $Mg(OH)_2$ ,  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $BaO$ ,  $Ba(OH)_2$ .

Puede tratarse en particular de un catalizador elegido de los óxidos, hidróxidos y sales básicas alcalinotérreos y/o de tierras raras que no presentan grado de valencia IV y de los minerales que los contienen.

Se pueden utilizar en particular los minerales naturales o análogos sintéticos que están constituidos por capas intercaladas a base de óxidos o de hidróxidos metálicos, tales como hidrotalcita. Se puede tratar en particular de una hidrotalcita natural o un análogo sintético. Estas sales básicas pueden contener diversas combinaciones de cationes metálicos  $M^{2+}$  tales como  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Te^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y de los cationes trivalentes de tipo  $M^{3+}$  tales como  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Los aniones asociados a estos cationes metálicos pueden ser halógenos, aniones orgánicos o incluso oxoaniones. A modo representativo de estas hidrotalcitas, se puede mencionar en particular la que responde a la fórmula  $[Mg_6Al_2(O_4)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ .

Se pueden utilizar en particular óxidos y carbonatos de tierras raras tales como iterbio y lantano.

Según un cuarto modo de realización, se utiliza un metal alcalino en forma metálica, por ejemplo sodio.

A modo de ejemplos de catalizadores básicos particularmente útiles, se mencionan:

- los alcoholatos (o "alquilatos") de metal alcalino, en particular el metilato de sodio, el etilato de sodio, el terc-butolato de sodio, el metilato de potasio, el etilato de potasio, el terc-butolato de potasio
- el sodio metálico,
- el óxido de lantano, o
- el óxido de magnesio.

Reacciones posteriores

Se observa que se puede utilizar una preparación de diésteres metílicos utilizando metanol a modo de alcohol, y después proceder a una transesterificación con un alcohol más pesado, tal como propanol, isopropanol, alcohol bencílico, etanol, n-butanol, isobutanol, pentanoles, ciclohexanol, hexanol, isooctanol, 2-etil-hexanol y sus mezclas, para obtener un diéster más pesado.

Otros detalles o ventajas de la invención se pondrá más claramente de manifiesto a partir de los siguientes ejemplos, sin carácter limitativo.

**Ejemplos****Ejemplo 1 - etapa a)**

5 Se utiliza como producto de partida una mezcla de compuestos de dinitrilo de la siguiente composición ponderada:

- 86% en peso de metilglutaronitrilo
- 11% en peso de etilsuccinonitrilo
- 3% en peso de adiponitrilo.

10 Sobre un lecho fijo catalítico compuesto por 4 ml de óxido de titanio (anatasa) colocado entre 2 capas de 5 ml de polvo de vidrio calentado a 275°C y barrido por una corriente de nitrógeno de 3 l/h, se inyectan conjuntamente con ayuda de 2 bombas de jeringa 1 ml/h de mezcla de dinitrilos y 1 ml/h de agua. A la salida del reactor, se condensan los gases en un depósito colocado en un baño de hielo. Tras 6 h de reacción, se analizan los productos obtenidos mediante cromatografía en fase gaseosa. Se obtiene entonces para una conversión de los dinitrilos del 97% un rendimiento en mezcla de imidas del 94%.

**Ejemplo 2.1 - etapa b) con MgO**

20 En un reactor de acero inoxidable de 300 ml, se introducen 20 g de una mezcla de imidas (producto del ejemplo 1), 175 g de metanol y 1 g de MgO (Prolabo). Se calienta la mezcla de reacción a presión autógena a 250°C y se mantiene en estas condiciones durante 6 h. Tras el enfriamiento y la filtración del catalizador, se analiza el medio de reacción mediante CG. Se obtiene para una conversión del 90% de imidas un rendimiento en diésteres del 67%.

**Ejemplo 2.2 - etapa b) con óxido de lantano**

25 En un reactor de acero inoxidable de 300 ml, se introducen 20 g de una mezcla de imidas (producto del ejemplo 1), 175 g de metanol y 1 g de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rhodia). Se calienta la mezcla de reacción a presión autógena a 250°C y se mantiene en estas condiciones durante 6 h. Tras el enfriamiento y la filtración del catalizador, se analiza el medio de reacción mediante CG. Se obtiene para una conversión del 95% de imidas un rendimiento en diésteres del 62%.

**Ejemplo 2.3 - etapa b) con metilato de sodio**

35 En un reactor de acero inoxidable de 300 ml, se introducen 20 g de una mezcla de imidas (producto del ejemplo 1), 175 g de metanol y 0,5 g de metilato de sodio. Se calienta la mezcla de reacción a presión autógena a 250°C y se mantiene en estas condiciones durante 6 h. Tras el enfriamiento, se analiza el medio de reacción mediante CG. Se obtiene para una conversión del 92% de imidas un rendimiento en diésteres del 65%.

**Ejemplo 2.4- etapa b) con terc-butilato de potasio**

40 En un reactor de acero inoxidable de 300 ml, se introducen 20 g de una mezcla de imidas (producto del ejemplo 1), 175 g de metanol y 0,5 g de terc-butilato de potasio (Aldrich). Se calienta la mezcla de reacción a presión autógena a 250°C y se mantiene en estas condiciones durante 6 h. Tras el enfriamiento y la filtración del catalizador, se analiza el medio de reacción mediante CG. Se obtiene para una conversión del 89% de imidas un rendimiento en diésteres del 67%.

**Ejemplo 2.5 - etapa b) sin catalizador (referencia)**

50 En un reactor de acero inoxidable de 300 ml, se introducen 20 g de una mezcla de imidas (producto del ejemplo 1) y 175 g de metanol. Se calienta la mezcla de reacción a presión autógena a 250°C y se mantiene en estas condiciones durante 6 h. Tras el enfriamiento, se analiza el medio de reacción mediante CG. Se obtiene para una conversión del 85% de imidas un rendimiento en diésteres del 65%.

**Ejemplo 3.1 - Ejemplo con aceite de fusel - etapa b) con etilato de sodio**

55 En un reactor de 300 ml de acero inoxidable resistente a la presión equipado con un dispositivo de purga en continuo de amoníaco, se introducen 25 g de una mezcla de imidas (producto del ejemplo 1), se añaden 50 g de aceite de Fusel de la sociedad WAKO (punto de ebullición de 110-130°C - densidad de 0,810-0,850) y el 5% p/p de etilato de sodio con respecto a la suma de las imidas. Se cierra el reactor y se calienta agitando el medio de reacción a 250°C. Tras 4 horas de reacción, la conversión de las imidas es completa y se obtiene un rendimiento del 90% de diésteres. Se filtra el medio de reacción para recuperar el catalizador y se destila el filtrado para separar el aceite de Fusel en exceso y la mezcla de diésteres. Se destila la mezcla de diésteres en el intervalo de 160-200°C a 20 mmHg.

60

**Ejemplo 3.2 - Ejemplo con aceite de Fusel - etapa b) con sodio metálico**

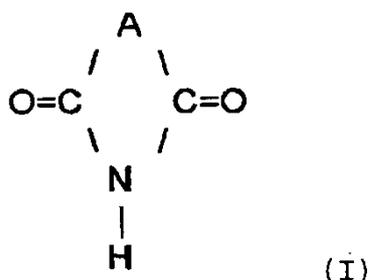
Se trabaja como en el ejemplo 4 utilizando el 2,5% p/p de sodio metálico en lugar del etilato de sodio. Se obtiene entonces una conversión del 100% y un rendimiento en diésteres del 91%.

5

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de por lo menos un compuesto diéster que comprende las siguientes etapas:

5 a) preparar un compuesto imida de la forma general (I) siguiente:



10 en la que A representa un radical divalente hidrocarbonado que comprende de 2 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado,

mediante hidrólisis en presencia de agua de por lo menos un compuesto dinitrilo de la fórmula general (III) siguiente:

15  $\text{NC} - \text{A} - \text{CN}$  (III)

b) y después hacer reaccionar el compuesto imida con por lo menos un alcohol de la fórmula general (II) siguiente:

20  $\text{R} - \text{OH}$  (II)

en la que R representa un radical hidrocarbonado que puede comprender unos heteroátomos, lineales o ramificados, alifático, cicloalifático, aromático o arilalquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono,

25 de manera que se obtiene un producto de reacción que comprende por lo menos un compuesto diéster de la fórmula general (IV) siguiente, y eventualmente unos subproductos de fórmula(s) diferente(s)

$\text{R-OOC-A-COO-R}$  (IV)

30 caracterizado porque:

- la etapa a) se realiza en fase de vapor en presencia de un catalizador ácido sólido y
- la etapa b) se realiza en presencia de por lo menos un catalizador diferente del utilizado durante la etapa a).

35 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque:

- la etapa b) se realiza en presencia de un catalizador básico, y
- el catalizador básico se selecciona de entre:
  - las sales orgánicas que comprenden un anión básico,
  - las bases minerales,
  - los catalizadores básicos heterogéneos, y
  - los metales alcalinos en forma metálica.

45 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador básico comprende:

- un alcoholato de metal alcalino,
- sodio metálico,
- óxido de lantano, u
- óxido de magnesio.

50 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque:

- la etapa a) se realiza en presencia de un catalizador sólido ácido, y
- la etapa b) se realiza en presencia de un catalizador básico.

55

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la etapa b) se realiza en fase líquida o de vapor.
- 5 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la etapa a) se realiza a una temperatura inferior a 500°C, preferentemente entre 250 y 450°C.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque durante la etapa a) la relación molar entre el agua y el compuesto nitrilo está comprendida entre 2 y 20 y preferentemente comprendida entre 4 y 8.
- 10 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque durante la etapa b) la relación molar entre el alcohol y el compuesto imida está comprendida entre 1 y 30 y preferentemente comprendida entre 5 y 20.
- 15 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el compuesto dinitrilo se selecciona de entre el grupo que comprende metilglutaronitrilo, etilsuccinonitrilo, adiponitrilo y sus mezclas.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el alcohol se selecciona de entre el grupo que comprende metanol, propanol, isopropanol, alcohol bencílico, etanol, n-butanol, isobutanol, pentanoles, ciclohexanol, hexanol, isooctanol, 2-etil-hexanol y sus mezclas.
- 20 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque:
- la etapa a) se realiza en presencia de un catalizador sólido ácido, y
  - el catalizador sólido ácido se selecciona de entre:
    - los óxidos metálicos tales como la alúmina, los óxidos de titanio, las mezclas sílice/alúmina y similares,
    - las zeolitas en forma ácida,
    - las arcillas en forma ácida, y
    - los fosfatos ácidos, tales como  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  o el pirofosfato de silicio.
- 25
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el catalizador sólido ácido comprende dióxido de titanio anatasa.
- 35 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa b) se realiza en fase líquida a una temperatura inferior a 400°C, preferentemente entre 100 y 300°C, preferentemente a una presión de 1 a 100 bares, preferentemente a la presión autógena.
- 40 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende la siguiente etapa c), tras la etapa b):
- etapa c): calentamiento del producto de reacción de la etapa b) y destilación de manera que se recupera el compuesto diéster.
- 45 15. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el producto de reacción de la etapa b) comprende un subproducto que se transforma en imida de fórmula (I) durante la etapa c), y que se reutiliza para la realización de la etapa b).
- 50 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante la etapa b) se forma amoniaco, que se elimina a lo largo de esta etapa.