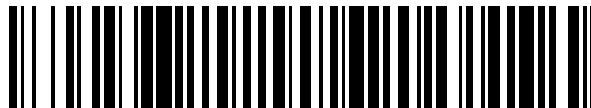


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 422 262**

51 Int. Cl.:

C07C 67/58 (2006.01)

C07C 69/00 (2006.01)

C07C 69/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2009 E 09768101 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2013 EP 2379483**

54 Título: **Procedimiento para la elaboración de un éster crudo**

30 Prioridad:

16.12.2008 EP 08171800

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.09.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**FRIESE, KATRIN;
DISTELDORF, WALTER;
PETERS, JARREN y
GOLFIER, GÜNTHER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 422 262 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la elaboración de un éster crudo

La invención se refiere a un procedimiento para la elaboración de un éster crudo de una reacción de esterificado, que es catalizada con un catalizador de esterificado que contiene metal.

- 5 Esteres de ácido ftálico, ácido adípico, ácido sebácico o ácido maleico encuentran amplia aplicación en resinas de esmalte, como componentes de pinturas y en especial como plastificante para materiales sintéticos.

10 Es conocida la obtención de carboxilatos mediante reacción de ácidos carboxílicos con alcoholes. Esta reacción se puede llevar a cabo por vía autocatalítica o catalítica, a modo de ejemplo mediante ácidos de Brønsted o de Lewis. Más bien se emplean compuestos metálicos como catalizadores, como los alcoholatos, carboxilatos y compuestos quelato de titanio, circonio, estaño, cinc y aluminio.

15 Aunque las propiedades catalíticas de estos catalizadores que contienen metales son satisfactorias, la eliminación de residuos de catalizador a partir de los productos de esterificado ocasiona dificultades. Para la purificación se mezclan los ésteres crudos, generalmente en primer lugar para la neutralización de ácidos no transformados, o no transformados completamente (ésteres parciales) con hidróxidos alcalinos, y se eliminan los alcoholes libres mediante destilación de vapor de agua. Tras breve destilación en vacío para el secado del producto, después se eliminan los residuos de catalizador mediante filtración. Ya que los residuos de catalizador son generalmente de consistencia mucilaginosa, gelatinosa, la filtración es posible casi siempre sólo con ayuda de agentes auxiliares filtrantes, como por ejemplo carbón activo, harina de madera o kieselgur. Sin embargo, tal filtración está vinculada a inconvenientes graves: se requieren tiempos de filtración largos, y el rendimiento en éster se reduce, ya que en la
20 torta de filtración se determinan grandes cantidades de producto.

25 De la DE 194 53 59 se desprende un procedimiento para la elaboración de plastificantes crudos, que presenta los siguientes pasos sucesivos: (i) el ácido residual se neutraliza en el plastificante crudo con sustancias alcalinas (por ejemplo hidróxido sódico al 25 %); (ii) los alcoholes libres se eliminan en el plastificante crudo mediante destilación de vapor de agua; (iii) el producto se enfría a temperaturas que se sitúan por debajo del punto de ebullición del agua a la presión respectiva; (iv) se añaden al menos 0,5 partes en peso de agua, referido al producto a elaborar; (v) la mezcla de agua y producto a elaborar se agita intensivamente al menos 15 minutos a temperaturas que se sitúan por debajo de la temperatura de ebullición del agua a la presión respectiva; (vi) el agua añadida se elimina mediante destilación en vacío; (vii) el plastificante se filtra.

30 En el caso de adición de hidróxido sódico bajo las condiciones indicadas se evapora inmediatamente una parte esencial de agua alimentada con la lejía acuosa, de modo que precipita hidróxido sódico sólido. El hidróxido sódico sólido reacciona de manera sensiblemente más lenta que NaOH disuelto. Además, la precipitación conduce a depósitos en conducto tubulares y depósitos, que hacen necesaria una limpieza frecuente.

35 La DE 23 30 435 describe un procedimiento para la elaboración de ésteres crudos, en el que el éster crudo, caliente a 140-250°C, se neutraliza a presión reducida simultáneamente con disoluciones acuosas de hidróxido alcalino o alcalinotérreo, y se somete a una destilación de vapor de agua mediante mezclado con agua a presión reducida, se seca a continuación, y los componentes sólidos formados se separan por filtración. La presión y la velocidad de adición de agua se deben regular de modo que el agua añadida se evapore rápidamente.

40 Bajo las condiciones de procedimiento, en las que el agua añadida se evapora inmediatamente, puede precipitar hidróxido alcalino o alcalinotérreo sólido, lo que conduce a los inconvenientes descritos anteriormente. Ya que hidróxido sólido reacciona de manera sensiblemente más lenta, para la neutralización completa son necesarios hasta la fecha excesos de base elevados.

45 La EP 1 300 388 da a conocer un procedimiento para la obtención de carboxilatos, eliminándose el alcohol excedente tras la reacción de esterificado, neutralizándose el éster crudo obtenido mediante adición de base, y filtrándose a continuación. El alcohol se separa mediante al menos una destilación de vapor de agua, y la adición de base se efectúa durante una destilación de vapor de agua. La lejía se introducirá por tobera inferiormente en la mezcla de reacción. Mediante la temperatura elevada se evapora el agua. A través de velocidades de dosificación reducidas de la lejía se reducirán reacciones secundarias, como por ejemplo la saponificación de ésteres. No obstante, esto tiene el inconveniente de tiempos de neutralización largos, o bien rendimientos reducidos.

50 La US 5 434 294 describe un procedimiento para la obtención de ésteres plastificantes catalizada con titanato. El producto se trata con base acuosa, y después se filtra con ayuda de un agente auxiliar de filtración, como tierras de blanqueo, hidrotalcita o silicato de magnesio.

La WO 97/11048 ilustra la obtención de ftalatos mixtos. La reacción de un semiéster de ácido ftálico con un monometiléter de polietilenglicol se cataliza con tetraisopropil-titanio. Una vez concluida la reacción se añade disolución de bicarbonato sódico gota a gota. Tras el enfriamiento se añade un 2 % de agua, se separa por destilación en vacío compuestos volátiles, como agua y disolvente, y se filtra.

- 5 La DE 197 21 347 da a conocer un procedimiento para la obtención de plastificantes de éster, en el que se hace reaccionar entre sí una mezcla de ácido o anhídrido de ácido y alcohol, en primer lugar a 100 hasta 160°C, bajo eliminación de agua formada en caso dado, la reacción se finaliza bajo adición de catalizador y mediante aumento de la temperatura a hasta 250°C, la mezcla de reacción se hace reaccionar con una disolución de hidróxido alcalino o alcalinotérreo, después se separa el alcohol excedente, se seca y se filtra el éster crudo remanente. De modo
10 conveniente, el tratamiento alcalino se efectuará inmediatamente a continuación del paso de esterificado sin enfriamiento previo de la mezcla de reacción.

La invención toma como base la tarea de indicar un procedimiento para la elaboración de una mezcla de ésteres cruda, que conduzca a ésteres con índice de ácido reducido en rendimiento elevado de modo convenientemente reproducible, y en el que los residuos de catalizador sólidos se produzcan en forma convenientemente filtrable.

- 15 El problema se soluciona mediante un procedimiento para la elaboración de un éster crudo de una reacción de esterificado, que es catalizada con un catalizador de esterificado que contiene metal, en el que
- a) el éster crudo se mezcla con una base acuosa a una temperatura T de más de 100°C bajo una presión p, que es igual o mayor que la presión de vapor de agua a la temperatura T,
 - b) la mezcla de éster-base se descomprime y el agua se evapora,
 - 20 c) la fase líquida obtenida se mezcla con agua bajo formación de una emulsión de agua en aceite,
 - d) a partir de la emulsión se separa agua por destilación, y
 - e) se filtra el éster.

El procedimiento según la invención comprende varios pasos: una neutralización bajo presión con descompresión subsiguiente (pasos a) y b)); una aglomeración de humectación periférica (pasos c) y d)) y una filtración (paso e)).

- 25 El procedimiento se puede llevar a cabo continuamente, llevándose a cabo los pasos aislados en instalaciones conectadas en serie, accionadas continuamente. Alternativamente se puede llevar a cabo el procedimiento de manera discontinua, llevándose a cabo los pasos aislados sucesivamente en una única instalación, por ejemplo un depósito de agitación.

- 30 En primer lugar se desactiva y se precipita el catalizador de esterificado mediante adición de una base acuosa. Simultáneamente se transforman en sales los ácidos no transformados en la reacción de esterificado, o bien ésteres parciales de ácido. Se verificó que se consigue una neutralización suficientemente rápida y completa si la base acuosa se añade a una temperatura T de más de 100°C bajo una presión p, que es igual o mayor que la presión de vapor de agua a la temperatura T. El éster crudo, que se presenta tras la reacción de esterificado, o bien tras la separación de alcohol excedente, presenta generalmente una temperatura elevada. En caso dado se puede enfriar,
35 pero sólo hasta que su temperatura ascienda aún a más de 100°C. La adición de base acuosa se efectúa bajo condiciones de presión en las cuales el agua no se evapora espontáneamente. Por lo tanto, la base se encuentra completamente disponible para la reacción de neutralización, en forma disuelta, líquida. Esto acelera la reacción, y permite una conversión completa. Si la base acuosa se añade a presión reducida, se evapora agua y la base disuelta precipita como producto sólido. La base sólida no se encontraría disponible para la neutralización, o se encontraría disponible sólo con velocidad de reacción claramente más reducida. En el procedimiento según la
40 invención se puede reducir la cantidad de base empleada, mediante lo cual también se reduce la cantidad de producto sólido a eliminar. Se evita la formación de depósitos sólidos en paredes del recipiente o conductos tubulares, o bien la obturación de conductos tubulares.

- 45 Por regla general, el éster crudo presenta una temperatura T de 120 a 185°C. La correspondiente presión de vapor p_{vap} de agua se puede extraer de la siguiente tabla, o de obras de consulta conocidas por el especialista. Para el especialista es conocido que se puede influir sobre la presión de vapor por medio de disolventes, de substancias disueltas o fenómenos de mezclado. Estas influencias se pueden despreciar en este caso. Para los fines de la presente invención se ajusta a la presión de vapor de agua pura.

Tabla: presión de vapor de agua

T [°C]	p_{vap} [bar]
105	1,208
110	1,432
115	1,690
120	1,985
125	2,320
130	2,700
135	3,128
140	3,613
145	4,154
150	4,758
160	6,179
170	7,917
180	10,026
190	12,549
200	15,547

5 Por regla general, la presión p a la que se lleva a cabo el paso a) es más elevada que la presión de vapor p_{vap} a la temperatura T . La presión p asciende preferentemente al menos a 1,1 veces la p_{vap} , en especial al menos 1,25 veces la p_{vap} . Presiones de más de 25 bar son difíciles de realizar desde el punto de vista técnico, y por lo tanto no son preferentes.

10 La adición de base acuosa se puede efectuar de cualquier modo apropiado. Preferentemente se efectúa por debajo de la superficie de líquido de éster crudo. A tal efecto son apropiadas, por ejemplo, lanzas o toberas, que están previstas en el fondo del depósito o en la pared del depósito. La mezcla se entremezcla entonces de manera intensiva, por ejemplo por medio de agitador o una bomba de recirculación.

15 En el caso de puesta en práctica continua, el paso a) se lleva a cabo convenientemente inyectándose la base acuosa en una corriente de éster crudo. Para el mezclado homogéneo de la base acuosa, la corriente mixta se hace pasar por al menos un mezclador. En este caso entran en consideración mezcladores dinámicos o mezcladores estáticos, o combinaciones de los mismos. Son preferentes mezcladores estáticos. Los mezcladores estáticos se pueden subdividir en mezcladores turbulentos y laminares, desde el punto de vista de mecánica de circulación. En el caso de mezcladores turbulentos entran en consideración tanto sistemas de mezclado que generan turbulencia, como también aquellos con elementos de inserción. Entre los mezcladores estáticos apropiados cuentan mezcladores multifiujo, mezcladores helicoidales, mezcladores turbulentos, mezcladores de rejilla, mezcladores Sulzer-SMX, mezcladores Sulzer-SMV y mezcladores Kenics. En una forma de ejecución apropiada, el mezclador
20 estático es un tubo con diafragma que estrecha la sección transversal. La diferencia de presión tras el diafragma genera una turbulencia, que conduce a un mezclado suficiente.

25 La cantidad de base acuosa añadida se dimensiona de modo que sea suficiente para la neutralización completa de los componentes ácidos del éster crudo. En la práctica se emplea un exceso de base más o menos elevado. La cantidad total de componentes ácidos del éster crudo se registra convenientemente a través del índice de ácido (en mg de KOH/g). Preferentemente se introduce con la base acuosa un 100 a un 300 % de equivalente de

neutralización, referido al índice de ácido del éster crudo, en especial un 130 a un 220 %. En este caso se entiende por equivalente de neutralización la cantidad de base que puede enlazar el mismo número de protones, como 1 mg de KOH. Con otras palabras, se emplea un exceso de base de hasta un 200 %, preferentemente un 30 a un 120 %.

5 Como base acuosa entran en consideración disoluciones de hidróxidos, carbonatos, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos. En general son preferentes disoluciones de hidróxido metálico alcalino. Debido a su fácil disponibilidad, es especialmente preferente la disolución acuosa de hidróxido sódico.

10 La concentración de base acuosa no es crítica en sí, pero en el caso de empleo de disoluciones alcalinas concentradas se puede llegar a la hidrólisis de ésteres en el punto de introducción de la base. Por otra parte, la concentración de base acuosa no debe ser demasiado reducida, ya que el agua introducida con la base acuosa se debe eliminar de nuevo en el siguiente paso. Por lo tanto, son preferentes bases acuosas de concentración moderada a reducida, por ejemplo aquellas de una concentración de un 0,5 a un 25 % en peso, en especial un 1 a un 10 % en peso. Es especialmente preferente la disolución acuosa de hidróxido sódico con una concentración de un 1 a un 5 % en peso.

15 Se mantiene la mezcla de éster-base un tiempo de mantenimiento, por ejemplo 15 segundos a 10 minutos, preferentemente 30 segundos a 5 minutos, a la presión p. En el caso de control de procedimiento continuo, la mezcla pasa, por ejemplo, por un tramo de mezclado durante el tiempo de mantenimiento.

20 En el siguiente paso se descomprime la mezcla de éster-base, por ejemplo a una presión de menos de 800 mbar, en especial menos de 250 mbar, por ejemplo 50 a 150 mbar. De este modo se puede eliminar el agua introducida con la base acuosa, sin cargar térmicamente el éster crudo de manera excesiva. A consecuencia de la descompresión, la mezcla se separa en una fase líquida y una fase de vapor. Con la fase de vapor que se extrae se elimina de nuevo el agua introducida con la base acuosa. Además del agua introducida con la base acuosa, en este tratamiento se evapora habitualmente también una parte de alcohol restante. Los vapores que contienen agua y alcohol se pueden reunir y condensar, y desechar o alimentar a una reutilización.

25 Tras la descompresión, la fase acuosa presenta en general una temperatura de 130 a 200°C. A tal efecto, en caso necesario se puede calentar la fase líquida.

El tipo de recipiente de descompresión no es crítico. Por ejemplo se puede descomprimir la mezcla en una caldera de agitación efectuándose un tratamiento adicional de la fase líquida.

30 Para completar la vaporización de agua es preferente mover mecánicamente la fase líquida obtenida en la descompresión durante un tiempo de residencia, por ejemplo, de 5 minutos a 1 hora, en especial 10 a 40 minutos, bajo presión reducida. A tal efecto son apropiados agitadores de diferentes modelos, como por ejemplo un agitador de paletas cruzadas.

35 Tras el paso b), el producto sólido precipitado, que está constituido esencialmente por productos de descomposición de catalizador y sales de ácido no transformado, o bien ésteres parciales de ácidos polibásicos, se presenta en forma finamente distribuida, difícil de filtrar. Por lo tanto, el procedimiento según la invención prevé medidas en las que las partículas finas se aglomeran para dar partículas mayores, fáciles de separar.

A tal efecto se mezcla la fase líquida con agua bajo formación de una emulsión de agua en aceite. El agua se distribuye como fase dispersa en forma de gotitas finas en la fase líquida orgánica. Las partículas finas de producto sólido migran a la interfase entre gotitas de agua y fase orgánica circundante. En la vaporización de agua subsiguiente, las partículas finas se aglomeran y forman partículas groseras, convenientemente separables.

40 Para que se forme una fase acuosa propia, la cantidad de agua añadida debe ser mayor de lo que corresponde a la solubilidad de agua en la fase orgánica. La solubilidad de agua en la fase orgánica depende, entre otras cosas, del contenido en alcohol no transformado, ya que el alcohol actúa como solubilizador. Cuanto más elevado es el contenido en alcohol, tanto más agua se debe añadir en el paso c). En el caso de contenidos en alcohol residual habituales de un 1 a un 3 % en peso, en general son apropiadas cantidades de 10 a 60 g de agua, preferentemente 20 a 40 g, referido a 1 kg de éster crudo.

50 La fase acuosa se descompone en gotitas finas con un agitador u homogeneizador apropiado. Las gotitas de agua generadas presentan preferentemente un tamaño medio de gotita de menos de 1000 µm. Como agitador con rendimiento de agitación específico elevado son apropiados, a modo de ejemplo, agitadores de discos. Alternativamente, en especial en el caso de control de procedimiento continuo, se puede emplear una tobera de mezclado, en la que se añade directamente agua a la corriente de éster crudo a través de una válvula de dispersión.

El paso c) se efectúa convenientemente a una presión normal.

- A partir de la emulsión generada de este modo, en el siguiente paso se separa de nuevo el agua por destilación. Preferentemente se evita una ebullición. A tal efecto se puede conducir la emulsión a través de un evaporador, por ejemplo un evaporador molecular por gravedad. Alternativamente, la emulsión se puede mover mecánicamente, por ejemplo agitar, bajo presión reducida. La agitación se efectúa convenientemente bajo condiciones de cizallamiento reducidas. Un aporte moderado de energía de cizallamiento podría desmenuzar de nuevo los aglomerados aún lábiles de residuos de catalizador sólidos para dar partículas finamente divididas indeseables. Preferentemente se destila el agua a una temperatura de 60 a menos de 100°C, y a una presión de menos de 500 mbar. En caso deseado, el agua se puede separar por destilación también en varios pasos en depósitos de agitación sucesivos, aplicándose en el segundo o en el siguiente paso una presión más reducida y/o una temperatura más elevada que en el paso precedente. El paso de un depósito de agitación al siguiente depósito de agitación se efectúa preferentemente bajo condiciones de cizallamiento reducidas, por ejemplo mediante rebose libre y no mediante trasiego. Habitualmente, además del agua de emulsión, en este tratamiento se separa por destilación también una parte de alcohol residual. Los vapores que contienen agua y alcohol se pueden reunir y condensar y desechar, o alimentar a una reutilización.
- Tras este tratamiento, el producto sólido se presenta en forma convenientemente filtrable; no pasa ninguna fracción fina en la filtración. La aplicación de agentes auxiliares de filtración no es necesaria; su empleo no es preferente. Para la filtración del éster son apropiados todos los filtros apropiados, como prensas filtrantes de cámara, filtros de banda, filtros de cartucho o filtros de plato. Para el control de procedimiento continuo son apropiados preferentemente filtros de plato con descarga de torta centrífuga. El producto sólido separado se desecha.
- Tras la filtración, el éster se puede someter a diversos tratamientos subsiguientes, como una destilación de vapor o similares.
- El éster crudo empleado en el procedimiento según la invención procede de un procedimiento de esterificado habitual. Tales procedimientos son conocidos por el especialista, y se describen en muchas publicaciones de patente. En este caso se hace reaccionar al menos un ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico con un alcohol o mezcla de alcoholes. Simultáneamente, el alcohol sirve más bien como agente de arrastre para el agua de reacción producida en la reacción, y por lo tanto se emplea en exceso. Preferentemente, antes del paso a) se elimina la cantidad principal de alcohol no transformado, aún contenido en este caso, a partir del éster crudo. El contenido en alcohol del éster crudo empleado en el paso a) asciende en general a menos de un 5 % en peso, por ejemplo un 1 a un 3 % en peso.
- En el procedimiento de esterificado se emplea como componente de ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácido carboxílico. En el caso de ácidos carboxílicos polibásicos se pueden emplear también compuestos transformados parcialmente en anhídridos. Del mismo modo es posible emplear mezclas de ácidos carboxílicos y anhídridos. Los ácidos pueden ser alifáticos, incluyendo carbocíclicos, heterocíclicos, saturados o insaturados, así como aromáticos, incluyendo heteroaromáticos.
- Entre los ácidos carboxílicos apropiados cuentan ácidos monocarboxílicos alifáticos con al menos 5 átomos de carbono, en especial 5 a 20 átomos de carbono, como ácido n-pentanoico, ácido 2-metilbutírico, ácido 3-metilbutírico, ácido 2-metilpentanoico, ácido 2-etilbutírico, ácidos n-heptanoicos, ácido isoheptanoico, ácido 2-metilhexanoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido n-octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácidos iso-octanoicos, ácido n-nonanoico, ácido 2-metiloctanoico, ácidos isononanoicos, ácido n-decanoico, ácidos isodecanoicos, ácido 2-metilundecanoico, ácido isoundecanoico, ácido triclodecanoicarboxílico, y ácido isotridecanoico.
- Además son apropiados ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 10 átomos de carbono, o bien sus anhídridos, como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, ácido succínico, anhídrido de ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido trimetiladípico, ácido azelaico, diácido decanoico, diácido dodecanoico, ácido brasílico. Son ejemplos de compuestos carbocíclicos: anhídrido de ácido hexahidroftálico (anhídrido de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico), ácido hexahidroftálico (ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico), ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclohex-eno-1,2-dicarboxílico, anhídrido de ácido ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico, anhídrido de ácido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido 4-metilciclohex-eno-1,2-dicarboxílico, anhídrido de ácido 4-metilciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico.
- Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos apropiados, o bien sus anhídridos: ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, o ácidos naftalindicarboxílicos, y sus anhídridos.
- Son ejemplos de ácidos tricarboxílicos aromáticos apropiados, o bien sus anhídridos, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico o ácido trimésico; son ejemplos de un ácido tetracarboxílico aromático apropiado, o bien su anhídrido, ácido piromelítico y anhídrido de ácido piromelítico.
- De modo especialmente se emplea anhídrido de ácido ftálico o ácido adípico como componente de ácido carboxílico.

Preferentemente se emplean alcoholes alifáticos ramificados o lineales con 4 a 13 átomos de carbono. Los alcoholes son monovalentes y pueden ser secundarios o primarios.

Los alcoholes empleados pueden proceder de diversas fuentes. Las sustancias de empleo apropiadas son, a modo de ejemplo, alcoholes grasos, alcoholes del proceso Alfol, o alcoholes o mezclas de alcoholes, que se obtuvieron mediante hidrogenado de aldehídos saturados o insaturados, en especial aquellos cuya síntesis incluye un paso de hidroformilación.

Alcoholes que se emplean en el procedimiento de esterificado son, a modo de ejemplo, n-butanol, isobutanol, n-octanol (1), n-octanol (2), 2-etilhexanol, nonanoles, alcoholes decílicos o tridecanoles, obtenidos mediante hidroformilación o condensación aldólica, y subsiguiente hidrogenado. Los alcoholes se pueden emplear como compuesto puro, como mezcla de compuestos isómeros, o como mezcla de compuestos con diferente índice de C, por ejemplo se pueden emplear mezclas de alcohol con 9/11 átomos de carbono. Alcoholes de empleo preferentes son mezclas de octanoles, nonanoles o tridecanoles isómeros, pudiéndose obtener los últimos a partir de los correspondientes oligómeros de buteno, en especial oligómeros de butenos lineales, mediante hidroformilación y subsiguiente hidrogenado. La obtención de oligómeros de buteno se puede llevar a cabo en principio según tres procedimientos. La oligomerización catalizada por ácido, en la que se emplea técnicamente, por ejemplo, zeolitas o ácido fosfórico sobre soporte, proporciona los oligómeros más ramificados. En el caso de empleo de butenos lineales se produce, a modo de ejemplo, una fracción con 8 átomos de carbono, que está constituido esencialmente por dimetilhexenos (WO 92/13818). Un procedimiento igualmente practicado a nivel mundial es la oligomerización con complejos de Ni solubles, conocida como procedimiento DIMERSOL (B. Cornils, W. A. Herrmann, Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds, páginas 261-263, editorial Chemie 1996). Además, el oligomerizado se ejerce en catalizadores de lecho fijo de níquel (Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect. 1), página 31-33).

Substancias de empleo muy especialmente preferentes para el esterificado según la invención son mezclas de nonanoles isómeros o mezclas de tridecanoles isómeros, que se obtienen mediante oligomerización de butenos lineales para dar olefinas con 8 átomos de carbono y olefinas con 12 átomos de carbono, según el proceso octol, con subsiguiente hidroformilación e hidrogenado.

Además son apropiados alquilenglicolmonoéter, en especial etilenglicolmonoéter, por ejemplo éter de monoalquilo con 1 a 8 átomos de carbono de etilenglicol, como etilenglicolmonometiléter, etilenglicolmonoetiléter, etilenglicolpropiléter, etilenglicolmonobutiléter (2-butoxietanol) y sus mezclas; y polialquilenglicolmonoéter, en especial polietilenglicolmonoéter, como polietilenglicolmonometiléter.

Alcoholes especialmente preferentes son 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, mezclas de isómeros de isononanol, mezclas de isómeros de decanol y mezclas de alcoholes con 9 a 11 átomos de carbono, así como etilenglicolmonobutiléter.

De modo apropiado, el catalizador de esterificado se selecciona entre alcoholatos, carboxilatos y compuestos quelato de titanio, circonio, estaño, aluminio y cinc. Son apropiados titanatos de tetraalquilo, como titanato de tetrametilo, titanato de tetraetilo, titanato de tetra-n-propilo, titanato de tetra-isopropilo, titanato de tetra-n-butilo, titanato de tetra-isobutilo, titanato de tetrasec-butilo, titanato de tetraoctilo, titanato de tetra-(2-etilhexilo); titanatos de dialquilo ((RO)₂TiO₂, donde R representa, por ejemplo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo), como titanato de isopropil-n-butilo; quelatos de acetilacetato de titanio, como di-isopropoxi-bis(acetilacetato)titanato, di-isopropoxi-bis(etilacetilacetato)titanato, di-n-butil-bis(acetilacetato)titanato, di-n-butil-bis(etilacetatoacetato)titanato, tri-isopropóxido-bis(acetilacetato)titanato; tetraalquilatos de circonio, como tetraetilato de circonio, tetrabutolato de circonio, tetrabutirato de circonio, tetrapropilato de circonio, carboxilatos de circonio, como diacetato de circonio; quelatos de acetilacetato de circonio, como tetra(acetilacetato) de circonio, acetilacetato de tributoxicirconio, (bis-acetilacetato) de dibutoxicirconio; trialquilatos de aluminio, como triisopropilato de aluminio, triisobutilato de aluminio; quelatos de acetilacetato de aluminio, como tris(acetilacetato) de aluminio y tris(etilacetilacetato) de aluminio. En especial se emplean titanato de isopropil-n-butilo, ortotitanato de tetra(isopropilo) u ortotitanato de tetra(butilo).

La concentración de catalizador asciende en general a un 0,005 hasta un 1,0 % en peso, referido a la mezcla de reacción, en especial un 0,01 a un 0,3 % en peso.

El alcohol a transformar, que sirve como agente de arrastre, se puede emplear en exceso estequiométrico, preferentemente un 30 a un 200 %, de modo especialmente preferente un 50 a un 100 %, de la cantidad necesaria estequiométricamente.

El éster obtenido de este modo a partir de ácidos carboxílicos polibásicos, como por ejemplo ácido ftálico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido maleico, y por alcoholes, encuentran amplia aplicación en resinas de esmalte, como componentes de pinturas, y en especial como plastificantes para materiales sintéticos. Esteres especiales, que se

pueden elaborar conforme al procedimiento según la invención, son plastificantes para PVC, como ftalatos de dioctilo, ftalatos de diisononilo, ftalatos de diisododecilo y ftalatos de dipropilheptilo; plastificantes, a modo de ejemplo para el empleo en polivinilbutiral, como adipato de dibutilglicol, azelato de dioctilo, adipato de dioctilo, sebacato de dibutilo, sebacato de di-(2-etilhexilo) y sebacato de dioctilo, así como ftalato de dibutilglicol.

5 La invención se explica más detalladamente mediante el dibujo adjunto y los siguientes ejemplos.

La figura 1 muestra una instalación apropiada para la puesta en práctica del procedimiento según la invención. A través del conducto 1 se conduce la mezcla de ésteres cruda con una temperatura, por ejemplo, de aproximadamente 150°C y una presión de 10 bar. En la corriente de éster se dosifica base acuosa, por ejemplo disolución de hidróxido sódico o hidróxido potásico, a través del conducto 2. La mezcla pasa por un mezclador estático (no representado) para mezclar de manera homogénea la base acuosa en la corriente de éster crudo. Para evitar una evaporación de agua, en el conducto tubular se mantiene una presión que se sitúa por encima de la presión de vapor de agua a la temperatura predominante. El tiempo de residencia en el tramo de mezclado antes de la válvula 3 asciende, por ejemplo, a 1 hasta 2 minutos. A través de la válvula 3 se descomprime la corriente de éster crudo en la caldera de agitación 4. Los vapores que se producen en la caldera de agitación 4 se descargan a través del conducto 5 y se pueden condensar y reunir.

A través de la bomba 6 y el cambiador de calor 7, la mezcla de éster crudo se traslada a la caldera de agitación 8. A través del conducto 9 se añade agua. Bajo las condiciones de presión y temperatura en la caldera 8 (por ejemplo 80°C, presión normal), el agua añadida no se evapora inmediatamente, y se distribuye en la mezcla de ésteres como fase dispersa en forma de gotitas reducidas. El agitador tiene un rendimiento de agitación específico elevado, y es, por ejemplo, un agitador de discos.

La emulsión llega a través del conducto 10 a la caldera de agitación 11, y a través del conducto 12 a la caldera de agitación 13. En las calderas de agitación 11 y 13 dominan condiciones de presión y temperatura (por ejemplo 80°C y 100 mbar en la caldera 11; 80°C y 50 mbar en la caldera 13), bajo las cuales se separa por destilación agua, y en caso dado alcohol libre, y se descarga a través de las extracciones 14, o bien 15. En la descarga de la caldera 13, los residuos de catalizador se presentan en forma sólida convenientemente filtrable en el éster. El éster se puede alimentar a través de la bomba 16 a una unidad de filtración (no representada), en la que se separa el producto sólido por filtración.

Ejemplos

Ejemplo 1

30 Se elaboró continuamente una corriente de 6500 g/h de ftalato de diisononilo crudo (DINP) con un índice de ácido de 0,2 mg de KOH/g y un contenido en alcohol de un 2,4 % en peso.

La corriente de DINP con una temperatura de aproximadamente 145°C se mezcló, bajo una presión de 6 bar, con 174 g/h de disolución acuosa de hidróxido sódico al 1 % (correspondientemente a un 90 % de exceso, referido al índice de ácido del éster crudo). La corriente mezclada pasa a través de un tramo de mezcla; el tiempo de residencia en el tramo de mezcla ascendía aproximadamente a 1 min. Después se descomprimió la corriente en un primer depósito de agitación a aproximadamente 100 mbar. El tiempo de residencia en el primer depósito de agitación ascendía aproximadamente a 0,5 h, mientras que la mezcla se agitó a 160°C con un agitador de paletas cruzadas.

La mezcla se trasvasó a un segundo depósito de agitación, y en este caso se enfrió a aproximadamente 80°C. En el segundo depósito de agitación dominaba presión atmosférica. Se añadieron 130 g/h de agua (correspondientemente a un 2 % en peso, referido a la corriente de éster crudo). El tiempo de residencia en el segundo depósito de agitación ascendía aproximadamente a 0,5 h, mientras que la mezcla se entremezcló intensivamente con un agitador de discos (potencia suministrada: 3 W/l).

La emulsión se trasladó a un tercer recipiente de agitación con una temperatura de 80°C. En el tercer depósito de agitación dominaba una presión de aproximadamente 100 mbar. El tiempo de residencia en el tercer depósito de agitación ascendía aproximadamente a 1 h, mientras se agitó la mezcla con un agitador de paletas cruzadas de tres etapas con rendimiento de agitación reducido (menos 0,1 W/l). Se extraen los vapores que contienen agua y alcohol.

Se recogió el producto y se alimentó a través de un depósito de alimentación a una filtro de presión, y se filtró en el mismo a través de un tejido de Teflón con 10 µm de anchura de poro.

50 Se obtuvo un producto claro, completamente exento de restos de catalizador, con un índice de ácido de 0,01 mg de KOH/g, un contenido en alcohol de un 1,3 % en peso y un contenido en agua de un 0,04 % en peso. Mediante destilación con vapor de agua se pudo reducir el contenido en alcohol a menos de un 0,01 % en peso.

Ejemplo comparativo

El ejemplo precedente se repitió, pero el éster crudo se introdujo directamente en el primer depósito de agitación, y la disolución acuosa de hidróxido sódico se dosificó igualmente en el primer depósito de agitación.

5 Se obtuvo un producto con un índice de ácido de 0,08 mg de KOH/g. El producto presenta una resistencia de filtración más elevada frente al ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la elaboración de un éster crudo de una reacción de esterificado, que es catalizada con un catalizador de esterificado que contiene metal, en el que
- 5 a) el éster crudo se mezcla con una base acuosa a una temperatura T de más de 100°C bajo una presión p, que es igual o mayor que la presión de vapor de agua a la temperatura T,
- b) la mezcla de éster-base se descomprime y el agua se evapora,
- c) la fase líquida obtenida se mezcla con agua bajo formación de una emulsión de agua en aceite,
- d) a partir de la emulsión se separa agua por destilación, y
- e) se filtra el éster.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, llevándose a cabo el paso a) de manera continua inyectándose la base acuosa en una corriente de éster crudo, y conduciéndose la corriente mezclada a través de un mezclador estático.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, manteniéndose la mezcla éster-base a la presión p un tiempo de retención de 15 segundos a 10 minutos.
- 15 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, introduciéndose con la base acuosa un 100 a un 300 % de equivalentes de neutralización, referido al índice de ácido del éster crudo.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, siendo la base acuosa una disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, ascendiendo la concentración de base acuosa a un 0,5 hasta un 25 % en peso.
- 20 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, descomprimiéndose la mezcla de éster-base en el paso b) a una presión de menos de 800 mbar.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, agitándose mecánicamente la fase líquida obtenida en el paso b) durante un tiempo de residencia de 5 minutos a 1 hora.
- 25 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, mezclándose la fase líquida en el paso c) con 10 a 60 g de agua, referido a 1 kg de éster crudo.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, separándose agua por destilación en el paso d) a una temperatura de 60 a menos de 100°C, y a una presión de menos de 500 mbar.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, no empleándose ningún agente auxiliar de filtración en el paso e).
- 30 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, eliminándose antes del paso a) la cantidad principal de alcohol no transformado a partir del éster crudo.
- 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, siendo seleccionado el catalizador de esterificado que contiene metal entre alcoholatos, carboxilatos y compuestos quelato de titanio, circonio, estaño, aluminio y cinc.
- 35 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo la reacción de esterificado la reacción de un ácido carboxílico seleccionado entre ácidos monocarboxílicos alifáticos con al menos 5 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 10 átomos de carbono, ácidos monocarboxílicos aromáticos, ácidos dicarboxílicos aromáticos, ácidos tricarboxílicos aromáticos, ácidos tetracarboxílicos aromáticos, y/o anhídridos de los mismos.
- 40 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo la reacción de esterificado la reacción de un alcohol seleccionado entre alcoholes con 4 a 13 átomos de carbono, monoéteres de alquilenglicol, monoéteres de polialquilenglicol, y mezclas de los mismos.

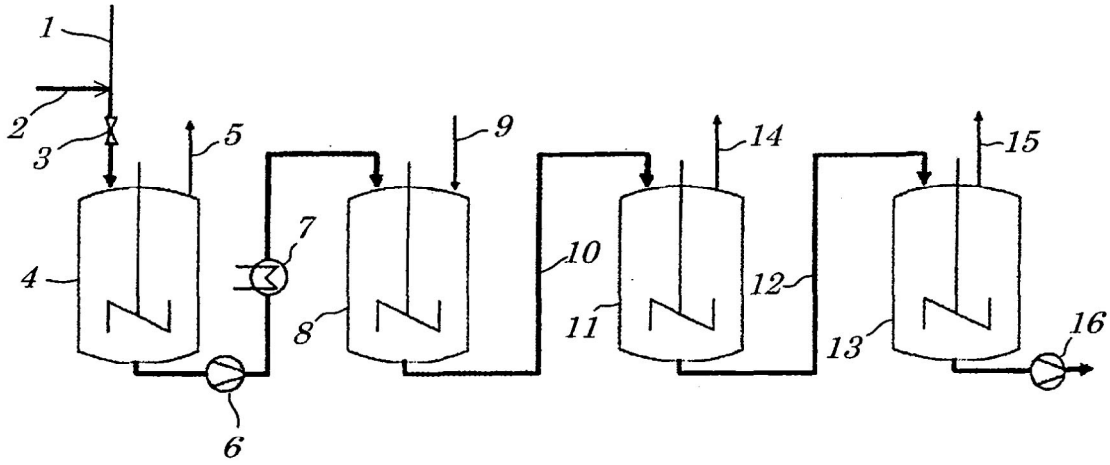


Fig. 1