

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 507 147**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

C07C 67/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2010 E 10751875 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2470493**

54 Título: **Procedimiento de esterificación de ácido carboxílico**

30 Prioridad:

24.08.2009 FR 0955762

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

14.10.2014

73 Titular/es:

**RHODIA OPÉRATIONS (100.0%)
40, rue de La Haie Coq
93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**AMOROS, DANIEL;
PITOT, PASCAL;
BREHELIN, MATHIAS y
TRESMONDI, ALEXANDRE**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 507 147 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 de esterificación de ácido carboxílico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de esterificación a partir de alcoholes y ácidos carboxílicos por catálisis heterogénea en el que la reacción de esterificación se realiza a altas temperaturas que permiten elevar el compromiso de selectividad, conversión y cinética en diferentes tipos de dispositivos de empleo del procedimiento.

TÉCNICA ANTERIOR

10 Es conocido fabricar ésteres carboxílicos mediante reacción de esterificación de un alcohol y un ácido carboxílico. Esta reacción de esterificación se denomina también reacción de Fisher. La reacción inversa es una hidrólisis. Las reacciones en los dos sentidos son muy lentas y por tanto poco eficaces sin la ayuda de un catalizador: un protón libre procedente o bien de un ácido fuerte rico en protones libres en solución acuosa o bien del agua en la que el
15 ácido carboxílico está en solución. Es también casi atérmica, es decir, que no emite ni absorbe calor. Así, la variación de temperatura no tiene ninguna influencia sobre el rendimiento, como es conocido por la ley experimental de Van Hoff. Igualmente, la variación de presión no conlleva ningún desplazamiento del equilibrio en la medida en que los reactivos y los productos son líquidos en la mayor parte de los casos, con contenido constante de reactivos. Solo un aumento de la temperatura acelera la reacción y permite alcanzar más
20 rápidamente el equilibrio de esterificación.

La conversión de la reacción depende muy poco de la naturaleza del ácido carboxílico usado, sino que depende sobre todo de la clase de alcohol usado. Para los reactivos introducidos en cantidades equimolares, es de 67 % con un alcohol primario como metanol, de 60 % con un alcohol secundario como isopropanol y de solamente 5 % si el alcohol es un alcohol terciario como *tert*-butanol.
25

Para aumentar el rendimiento, es conocido usar uno de los reactivos en exceso, en general el menos caro, lo que modificará el índice de progresión final de la reacción y por tanto el rendimiento. Esto permite igualmente desplazar el equilibrio en el sentido directo de esterificación, especialmente al destilar el éster a medida que se forma, si es el más volátil, o eliminar el agua. Para ello, puede usarse, por ejemplo, un arrastre con un producto inerte, añadiendo al sistema de reacción un disolvente relativamente volátil y formando con el agua un heteroazeótropo o incluso incorporando a la mezcla de reacción una sustancia deshidratante. Esto plantea sin embargo problemas, puesto que por una parte, aunque se disponga en exceso, puede no consumirse toda el agua. Por otra parte, hace falta separar a continuación el éster de este producto, lo que puede conllevar complicaciones y una bajada del rendimiento.
30
35

Respecto a la cinética, la reacción de esterificación no catalizada es bastante lenta. La velocidad avanza también según la clase de alcoholes: se reduce cuando se pasa de un alcohol primario a un alcohol secundario y más a un alcohol terciario. Se puede aumentar la temperatura de manera que se mejore en gran medida la cinética según la ley de Arrhenius, y usar un catalizador ácido que permita aumentar el carácter electrófilo del grupo carboxilo.
40

La mayoría de reacciones de esterificación a escala industrial usan un catalizador ácido homogéneo tal como ácido sulfúrico. Se puede citar a este respecto la publicación Chemie Ingenieur Technik 43, 1971, n°18, 1001-1007, que describe un procedimiento de preparación de ésteres a partir de alcoholes y ácidos carboxílicos en una columna de destilación reactiva usando como catalizador homogéneo ácido sulfúrico. Pero este compuesto es un potente oxidante que puede oxidar el alcohol o incluso deshidratarlo y provocar corrosiones en las instalaciones.
45

Por otro lado, más allá del rendimiento y la cinética, es necesario realizar la reacción de esterificación con la mejor selectividad posible y un tiempo de residencia mínimo. No obstante, en catálisis homogénea, las temperaturas elevadas permiten que el equilibrio se establezca en un tiempo razonable para favorecer el producto más estable, favoreciendo la cinética pero en detrimento de la selectividad.
50

La catálisis heterogénea ha permitido superar los problemas de corrosiones de las instalaciones y de selectividad de la reacción de esterificación, simplificando el procedimiento.
55

Es conocido usar catalizadores heterogéneos a temperaturas comprendidas generalmente entre 50 y 100 °C, pues no se ha logrado la estabilidad de estos catalizadores a altas temperaturas.

Así, por ejemplo, la solicitud WO2007/099071 describe la fabricación de ésteres, tales como el éster levulinato de etilo, por destilación reactiva homogénea o heterogénea usando un cuerpo extractivo que permite arrastrar al pie de la columna el éster producido. Se puede usar especialmente ciclohexano a este respecto. El catalizador es preferiblemente una resina sulfónica. El procedimiento emplea especialmente el catalizador a una temperatura inferior a 100 °C y a presión atmosférica.
60

La patente US60288215 describe la fabricación de ésteres, tales como el éster acetato de butilo, a partir de butanol y ácido acético por destilación reactiva heterogénea. El catalizador es de tipo resina sulfónica y el éster producido
65

sale por la parte inferior de la columna reactiva. El procedimiento emplea el catalizador a una temperatura comprendida entre 50 y 160 °C y a una presión inferior a 200 kPa.

5 La solicitud EP1220829 describe la fabricación del éster acetato de etilo a partir de etanol y ácido acético por destilación reactiva heterogénea. El éster formado se recupera en la parte superior de la columna reactiva y el catalizador usado es de tipo resina sulfónica. El procedimiento descrito emplea el catalizador a presión atmosférica, y el destilado sale de la columna a una temperatura de alrededor de 70 °C.

10 No obstante, los procedimientos descritos en estos documentos no permiten obtener una optimización excelente entre la conversión, la cinética y la selectividad de la reacción. Existía así en el campo de la esterificación la necesidad de poner a punto un procedimiento que permita evitar los inconvenientes citados anteriormente y de obtener dicho compromiso. Existía por otro lado la necesidad de disminuir los costes de producción de manera sustancial para la realización de dichos procedimientos de esterificación.

15 INVENCION

Parecía, de manera totalmente sorprendente, que el uso de catalizadores heterogéneos ácidos particulares en una reacción de esterificación que emplea alcoholes y ácidos carboxílicos a temperaturas elevadas permitía alcanzar todos los objetivos mencionados anteriormente; especialmente evitar la corrosión de las instalaciones permitiendo un excelente compromiso entre conversión, cinética y selectividad de la reacción.

25 Estos catalizadores particulares se identifican según la presente invención por su alta termoestabilidad con el tiempo en la reacción de esterificación a alta temperatura. Se caracterizan por el mantenimiento del índice de conversión que pueden aportar a esta reacción durante toda la duración del ensayo P descrito a continuación, especialmente según el dispositivo de la Figura 1.

Parece por otro lado que se obtiene una excelente conversión y selectividad de la reacción incluso utilizando una relación molar de ácido carboxílico/alcohol comprendida entre 0,5 y 2; es decir, sin proceder a un fuerte desequilibrio molar de los reactivos.

30 Parece por lo demás que este aumento de temperatura usado en la reacción de esterificación puede valorizarse en la instalación para disminuir los costes de energía, especialmente para las etapas de purificación posteriores de los reactantes.

35 La realización de la reacción a temperaturas más altas permite igualmente disminuir el volumen necesario para la reacción, lo que se revela que es una gran ventaja para realizar la reacción en dispositivos de tamaño menor y por tanto menos costosos. La realización de la reacción a temperaturas más altas permite igualmente disminuir la cantidad necesaria de catalizadores para la reacción, lo que disminuye los costes y el tratamiento de los efluentes.

40 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

45 La presente invención tiene así como primer objeto un procedimiento de fabricación de un éster carboxílico mediante la reacción de esterificación de un ácido carboxílico y un alcohol a una temperatura comprendida entre 100 y 200 °C en presencia de un catalizador de esterificación heterogéneo ácido; presentando dicho catalizador un índice de conversión comprendido entre 20 y 67 %, más preferiblemente entre 50 y 67 %, durante todo el ensayo P siguiente: se almacena una mezcla equimolar de ácido acético y etanol a temperatura ambiente en un depósito (1) dispuesto sobre una balanza. Se transfiere de modo continuo por una bomba volumétrica (2) a un caudal de 100 g/h, medido por la diferencia de peso en la balanza del depósito, hacia un reactor de lecho fijo (3) que contiene aproximadamente 1 g de catalizador seco para ensayar. El diámetro interno del lecho es de 4 mm y su longitud de 50 220 mm. El catalizador se mantiene entre dos rejillas. La temperatura de la reacción se controla mediante un baño termostático (4) que contiene un termoprotector que circula por la doble envoltura situada alrededor del reactor. La temperatura de la reacción es de 140 °C y se controla mediante una sonda térmica (5). Se regula una válvula de contrapresión (6) situada en la conducción (7) a la salida del reactor a una presión elegida para mantener el medio de reacción en fase líquida a la temperatura de 140 °C. Se descomprime la mezcla de reacción a presión 55 atmosférica a la salida de la válvula. Se condensa y enfría a 25 °C mediante un intercambiador (8) alimentado con agua refrigerada. Se muestrea una parte de la mezcla enfriada mediante un dispositivo de extracción (9) para análisis cromatográfico, se recupera la otra parte en el depósito (10). Se controla la actividad del catalizador a alta temperatura mediante el análisis de la estabilidad de la conversión durante un periodo de 300 h de funcionamiento en modo continuo. Dicho dispositivo puede corresponder al de la Figura 1.

60 Puede procederse eventualmente a una o varias etapas de separación de los productos resultantes de la reacción de esterificación, de manera que se aisle el éster formado.

65 Puede valorizarse eventualmente la alta temperatura usada en la reacción de esterificación para reducir o valorizar el consumo de energía del conjunto del dispositivo industrial, que comprende especialmente al menos un medio de realización de la reacción de esterificación y al menos un medio de realización de la etapa o etapas de separación

posteriores de los reactantes. Se entiende especialmente por reducción o valorización de la energía del dispositivo industrial el uso de flujos a alta temperatura de la etapa de reacción de esterificación para calentar los flujos a baja temperatura usados para las etapas de purificación posteriores.

- 5 En la práctica, el flujo a alta temperatura que sale, directamente o no directamente, del reactor de la reacción de esterificación se trata generalmente en un intercambiador térmico tal como, por ejemplo, un condensador, un recipiente de volatilización o un hervidor, para intercambiar su energía con medios que permitan realizar la o las etapas de separación posteriores de los reactantes.
- 10 El procedimiento de la invención puede realizarse de diversas maneras y en diferentes tipos de reactores posibles. No hay límites a los dispositivos que pueden emplearse en la reacción de la invención. Se dan a continuación informaciones detalladas sobre los reactores y dispositivos posibles.

De manera general, el procedimiento de la invención comprende al menos las etapas siguientes:

- 15 a) alimentar al menos un alcohol y un ácido carboxílico a un reactor;
 b) hacer reaccionar el alcohol y el ácido en presencia de un catalizador de esterificación ácido heterogéneo;
 c) proceder a una o varias etapas de separación de los productos resultantes de la reacción de la etapa b) de manera que se aisle el éster formado,
- 20 estando caracterizado dicho procedimiento porque
- el alcohol se elige del grupo que comprende: metanol, etanol, propanol y butanol,
 - el ácido carboxílico es ácido acético,
 - dicha etapa b) se efectúa a una temperatura comprendida entre 130 y 170 °C y una presión comprendida entre 100 y 2000 kPa, estando elegido dicho catalizador de esterificación entre las resinas sulfónicas
- 25 Amberlyst 70 y Lewatit K2431.

Pueden usarse varios procedimientos convencionales de separación para separar los reactantes, especialmente el éster carboxílico, de los demás constituyentes. Se pueden citar, por ejemplo, como procedimientos de separación: destilación, condensación, cromatografía, separación por membrana y extracción. Es posible usar uno solo de estos medios de separación o varios de manera continua o paralela. Se prefiere especialmente efectuar una o varias destilaciones o también una condensación seguida de una o varias destilaciones.

La presión de la reacción del procedimiento está comprendida preferiblemente entre 100 y 2000 kPa, especialmente entre 250 y 1300 kPa, más preferiblemente aún entre 300 y 500 kPa.

La reacción de la invención se realiza muy preferiblemente a una temperatura comprendida entre 130 y 170 °C y una presión comprendida entre 300 y 1300 kPa.

El alcohol se elige del grupo que comprende:

metanol, etanol, propanol y butanol. Se pueden usar especialmente en esta reacción alcoholes primarios o secundarios. Se prefieren especialmente alcoholes de bajo punto de ebullición como metanol y etanol. El ácido carboxílico es especialmente ácido acético. El éster preferido es acetato de etilo.

En el procedimiento de la invención, la relación molar de ácido carboxílico/alcohol puede estar comprendida entre 1 y 10.

Los catalizadores son Amberlyst 70 de Rohm Haas y Lewatit K2431 de Lanxess. Por lo que respecta al catalizador Lewatit K2431, puede hacerse referencia a la ficha de información de producto del 26/08/08 de Lanxess. Por lo que respecta al catalizador Amberlyst 70, puede hacerse referencia a la ficha "Amberlyst™ 70 Strongly Acidic Catalyst" de Rohm Haas.

Para una mezcla equimolar de ácido/alcohol, la concentración de catalizador está generalmente comprendida entre 1 y 10 % en peso del reactor agitado en suspensión densa, teniendo para un lecho fijo un tiempo de contacto de entre 10 s y 1 h y preferiblemente entre 10 s y 5 minutos a 140 °C.

La reacción de esterificación entre ácido carboxílico y alcohol puede efectuarse, por ejemplo y sin ninguna limitación, en reactores convencionales o columnas de destilación reactivas.

La reacción puede funcionar especialmente en discontinuo, en continuo o en semicontinuo.

El alcohol y el ácido pueden alimentarse a la zona de reacción de diversas maneras. Por ejemplo, al mismo tiempo por medios de alimentación diferentes, o también en la premezcla o incluso de manera aplazada. Puede usarse igualmente el ácido o alcohol puro o prácticamente puro o incluso mezclas de ácido y alcohol que comprenden otros compuestos orgánicos o inorgánicos como agua. El ácido y el alcohol pueden proceder especialmente de un medio de producción o separación anterior, tal como una columna de destilación.

Según una primera variante de la invención, el procedimiento puede realizarse en un reactor convencional en el que los catalizadores heterogéneos están en suspensión (suspensión densa), inmovilizados sobre lecho fijo o sobre lecho fluidificado.

5 Los catalizadores pueden inmovilizarse en la superficie de soportes inertes tales como rejillas metálicas o elementos de sílice que forman una estructura fija denominada lecho fijo, o una estructura móvil denominada lecho fluidificado, dispuesta en el reactor

10 Se puede recurrir especialmente a la técnica de adsorción reactiva en el reactor para elevar la conversión. Un agente adsorbente permite, por ejemplo, retirar el agua formada durante la reacción.

15 Cuando el procedimiento se realiza en un reactor convencional, la relación molar de ácido carboxílico/alcohol está preferiblemente comprendida entre 5 y 10.

20 Se preferirá acoplar con el reactor de esterificación convencional una columna de destilación denominada primaria para separar el éster carboxílico de los demás constituyentes de la reacción. Se podrá usar igualmente por lo demás una o varias de otras columnas de destilación. Se puede enviar, por ejemplo, el flujo a alta temperatura de la columna de destilación primaria hacia un intercambiador térmico de manera que se suministre calor al pie de la otra u otras columnas de destilación.

25 Según una segunda variante de la invención, se puede usar especialmente como dispositivo una columna de destilación reactiva que permite efectuar a la vez una reacción química en presencia de catalizador y la separación por destilación de la mezcla de reacción obtenida. El procedimiento y el dispositivo de la invención pueden aplicarse a diversas reacciones equilibradas, en fase líquida, para las que puede aislarse el producto de reacción por destilación en las condiciones de temperatura y de presión en las que se realiza la reacción.

30 La columna de destilación reactiva comprende especialmente al menos una zona de reacción y al menos una zona no de reacción.

35 El cuerpo de relleno usado eventualmente en el procedimiento de la presente invención se elige en función de la eficacia necesaria. El cuerpo de relleno puede elegirse entre los cuerpos de relleno bien conocidos por el especialista en la materia, tales como por ejemplo sólidos en forma de anillos, extruidos polilobulados o monturas. A modo de ejemplo no limitante de cuerpos de relleno, se pueden citar los anillos de Raschig, los anillos de Pall, los anillos de Intos, las monturas de Berl, las monturas de Novalox y las monturas de Intalox. Pero el cuerpo de relleno puede elegirse también entre los rellenos estructurados, por ejemplo de tipo FLEXIPAC (marca registrada) comercializados por la compañía Koch, o SULZER CHEMTECH o SULZER (marcas registradas) comercializados por la compañía Sulzer.

40 La zona de reacción de la columna de destilación reactiva comprende generalmente al menos un lecho catalítico de esterificación. El catalizador puede estar encerrado en al menos una cubierta permeable, cubierta constituida por ejemplo por una tela de tejido de material sintético, por ejemplo de polipropileno, o de tejido metálico. El catalizador puede disponerse igualmente a granel, es decir libremente, en el interior de cada lecho catalítico de la zona catalítica. En este caso, para mantener el catalizador en su lugar y para evitar que sea arrastrado por la corriente de líquido que lo atraviesa, se prevé generalmente que cada lecho catalítico comprendido en la zona catalítica repose sobre cualquier dispositivo que permita el paso de líquidos pero sea impermeable a las partículas catalíticas, tal como por ejemplo una rejilla de tipo Johnson o toberas de tipo Johnson repartidas regularmente sobre una superficie impermeable a los flujos gaseosos, líquidos o sólidos. Ventajosamente, dicho dispositivo está ligeramente levantado con relación a la entrada del medio o medios de circulación sensiblemente radiales, en el fondo de la zona catalítica, de manera que se crea una zona de reparto situada en parte por debajo del lecho catalítico de la zona catalítica.

50 Cuando el catalizador se dispone a granel, puede preverse usarlo en forma de lecho fijo, de lecho expandido o de lecho fluidificado. Está dispuesto el catalizador a granel o encerrado en al menos una cubierta, el índice de vacío que puede conferir está comprendido generalmente entre 30 y 70 %.

55 Por lo referente a la segunda variante que usa una columna de destilación reactiva, el procedimiento comprende generalmente las etapas siguientes:

- 60 a) alimentar al menos un alcohol y un ácido carboxílico a una columna de destilación que comprende al menos una zona de reacción y al menos una zona no de reacción;
- b) hacer reaccionar el alcohol y el ácido en la zona o zonas de reacción en presencia de un catalizador heterogéneo, y separar por destilación los compuestos formados;
- 65 c) proceder a una o varias separaciones de los productos resultantes de la reacción de la etapa b) de manera que se aisle el éster formado; y
- d) valorizar eventualmente la temperatura usada para la destilación reactiva de la etapa b) en la separación o

separaciones de la etapa c) de forma que se reduzca el consumo energético de este conjunto.

El alcohol se alimenta preferiblemente en la parte inferior de cada zona de reacción o por debajo de cada una de estas zonas. El ácido se alimenta muy preferiblemente en la parte superior de cada zona de reacción o por debajo de cada una de estas zonas.

Se prefiere muy particularmente que la reacción de la etapa b) se efectúe de manera que la relación molar de ácido carboxílico/alcohol esté comprendida entre 1 y 2.

Cuando se usa un alcohol de bajo punto de ebullición, tal como etanol, se recupera especialmente en la cabeza de columna de destilación reactiva una mezcla azeotrópica ternaria que comprende éster, alcohol y agua; y al pie de la columna ácido y agua. La concentración de etanol en esta mezcla azeotrópica está generalmente comprendida entre 0,5 y 1,5 % en peso, preferiblemente alrededor de 0,9 % en peso. Se prefiere especialmente la reacción de ácido acético con etanol, que conduce a una recuperación del éster carboxílico, agua y alcohol que no hayan reaccionado en la cabeza de columna, y del ácido carboxílico al pie de la columna.

La proporción de catalizador heterogéneo en las secciones reactivas está preferiblemente comprendida entre 10 y 50 % en volumen.

Se preferirá acoplar con la columna de destilación reactiva al menos una columna de destilación para separar el éster carboxílico de los demás constituyentes de la reacción. Se puede enviar, por ejemplo, el flujo a alta temperatura de la etapa de reacción de esterificación de la columna de destilación reactiva hacia un intercambiador térmico de manera que se proporcione calor al pie de esta columna de destilación.

Se podrán combinar ventajosamente las dos variantes de la invención mencionadas anteriormente; es decir, una reacción de esterificación en un reactor convencional, especialmente un reactor de lecho fijo, y una reacción de esterificación en una columna de destilación reactiva; por ejemplo o bien de forma consecutiva o bien de forma paralela. El modo paralelo es preferible para reciclar uno de los flujos salientes de la columna de destilación reactiva hacia el reactor convencional. Se puede usar convencionalmente el flujo a alta temperatura de la columna de destilación reactiva para reducir el consumo energético de las etapas de separación posteriores de los reactantes. Se puede usar especialmente el flujo a alta temperatura de la columna de destilación reactiva y de la columna de destilación primaria consecutiva al reactor convencional para reducir el consumo energético de las etapas de separación posteriores de los reactantes.

Se usa un lenguaje específico en la descripción de manera que se facilite la comprensión del principio de la invención. No obstante, debe entenderse que no se contempla ninguna limitación del alcance de la invención por el uso de este lenguaje específico. Pueden contemplarse modificaciones, mejoras y perfeccionamientos especialmente por una persona familiarizada con el campo técnico referido basándose en sus propios conocimientos generales.

El término y/o incluye los significados y, o, así como todas las demás combinaciones posibles de los elementos relacionados con este término.

Aparecerán más claramente otros detalles o ventajas de la invención a la vista de los ejemplos dados a continuación únicamente a modo indicativo.

PARTE EXPERIMENTAL

Ejemplo 1: Reactor simple

El acetato de etilo (RN-CAS 141-78-6) se sintetiza clásicamente por esterificación de ácido acético (RN-CAS 64-19-7) con etanol (RN-CAS 64-17-5). Esta reacción atérmica y equilibrada se acelera por una catálisis ácida heterogénea con catalizadores de potencial ácido como las resinas sulfónicas.

Se usan dos resinas en esta parte experimental:

- la resina A70 comercializada por Rohm&Haas (índice de conversión del 67 % según el ensayo P)
- la resina K2431 comercializada por Lanxess (índice de conversión del 67 % según el ensayo P)

Después de 4 lavados con agua desmineralizada con 2 volúmenes de agua por volumen de resina húmeda, y después 4 lavados con etanol absoluto con 2 volúmenes de alcohol por volumen de resina húmeda, cada una de estas dos resinas puede entrar en una reacción química.

La tabla 1 siguiente muestra la evolución cinética de la reacción en condiciones equimolares de ácido/alcohol con 5% másico de resina A70 en reactor agitado a una presión de 1200 kPa; respectivamente a 70 y 160 °C. Para cada resina, se estima en 50 kJ.mol⁻¹ la energía de activación de las reacciones directa e inversa.

Tabla 1

Tiempo de reacción (min)	Masa de acetato de etilo a 70 °C (g)	Masa de acetato de etilo a 160 °C (g)
0	0	0
10	20	60
20	32	60
30	40	60
40	45	60
50	50	60
60	51	60

5 La tabla 2 siguiente muestra la evolución cinética de la reacción en condiciones equimolares de ácido/alcohol con 5% másico de resina K2431 en reactor agitado a presión de 1200 kPa; respectivamente a 70 y 160 °C. Para cada resina, se estima en 50 kJ.mol⁻¹ la energía de activación de las reacciones directa e inversa.

Tabla 2

Tiempo de reacción (min)	Masa de acetato de etilo a 70 °C (g)	Masa de acetato de etilo a 160 °C (g)
0	0	0
10	25	60
20	37	60
30	45	60
40	50	60
50	52	60
60	54	60

10 En los cromatogramas obtenidos por análisis de CPG clásico con una dilución volumétrica del producto bruto de reacción por un factor de 200, no se observa una química parasitaria mayoritaria, a pesar del nivel térmico elevado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un éster carboxílico mediante la reacción de esterificación de un ácido carboxílico y un alcohol que comprende al menos las etapas siguientes:
- 5 a) alimentar al menos un alcohol y un ácido carboxílico a un reactor;
 b) hacer reaccionar el alcohol y el ácido en presencia de un catalizador de esterificación ácido heterogéneo;
 c) proceder a una o varias etapas de separación de los productos resultantes de la reacción de la etapa b) de manera que se aisle el éster formado,
- 10 estando caracterizado dicho procedimiento porque
- el alcohol se elige del grupo que comprende: metanol, etanol, propanol y butanol,
 - el ácido carboxílico es ácido acético,
 - dicha etapa b) se efectúa a una temperatura comprendida entre 130 y 170 °C y una presión comprendida entre 100 y 2000 kPa, estando elegido dicho catalizador de esterificación entre las resinas sulfónicas Amberlyst 70 y Lewatit K2431.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** comprende al menos las etapas siguientes:
- a) alimentar al menos un alcohol y un ácido carboxílico a un reactor;
 - b) hacer reaccionar el alcohol y el ácido en presencia de un catalizador heterogéneo;
 - 20 c) proceder a una o varias separaciones de los productos resultantes de la reacción de la etapa b) de manera que se aisle el éster formado; y
 - d) valorizar la temperatura usada en la etapa b) para la etapa o etapas de separación de la etapa c) de forma que se reduzca el consumo energético de este conjunto.
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado porque** la reacción de esterificación se realiza a una temperatura comprendida entre 130 y 170 °C y una presión comprendida entre 300 y 1300 kPa.
- 30 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el éster formado es acetato de etilo.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la relación molar de ácido carboxílico/alcohol usada en la reacción de esterificación está comprendida entre 1 y 10.
- 35 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la reacción de esterificación se realiza en un reactor convencional que presenta catalizadores en suspensión, inmovilizados sobre lecho fijo o sobre lecho fluidificado.
- 40 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la reacción de esterificación se realiza en una columna de destilación reactiva.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, que comprende al menos las etapas siguientes:
- a) alimentar al menos un alcohol y un ácido carboxílico a una columna de destilación que comprende al menos una zona de reacción y al menos una zona no de reacción;
 - 45 b) hacer reaccionar el alcohol y el ácido en la zona o zonas de reacción en presencia de un catalizador heterogéneo, y separar por destilación los compuestos formados;
 - c) proceder a una o varias separaciones de los productos resultantes de la reacción de la etapa b) de manera que se aisle el éster formado; y
 - 50 d) valorizar eventualmente la temperatura usada para la destilación reactiva de la etapa b) en la separación o separaciones de la etapa c) de forma que se reduzca el consumo energético de este conjunto.
9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, **caracterizado porque** la relación molar de ácido carboxílico/alcohol usada en la reacción está comprendida entre 1 y 2.
- 55 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** se refiere a la reacción de ácido acético con etanol, que conduce a una recuperación del éster carboxílico, del agua y del alcohol que no hayan reaccionado en la cabeza de columna y del ácido carboxílico en el pie de columna.
- 60 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se procede a una reacción de esterificación en un reactor convencional y a una reacción de esterificación en una columna de destilación reactiva; o bien de forma consecutiva o bien de forma paralela.

FIGURA 1

