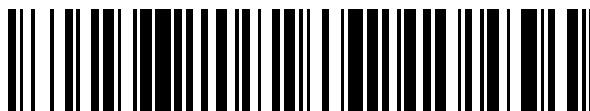


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 333**

51 Int. Cl.:

C07C 51/08 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 55/12 (2006.01)

C07C 53/128 (2006.01)

C07C 69/42 (2006.01)

C07C 69/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2007 E 07822844 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015 EP 2091905**

54 Título: **Método de transformación de compuestos de nitrilo en ácidos carboxílicos y ésteres correspondientes**

30 Prioridad:

24.11.2006 FR 0610302

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

28.08.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BUISINE, OLIVIER;
LECONTE, PHILIPPE y
AGATI, MÉLANIE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 544 333 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

Método de transformación de compuestos de nitrilo en ácidos carboxílicos y ésteres correspondientes

5 La presente invención se refiere a un método de transformación de compuestos de hidrocarburo que comprenden al menos un grupo funcional de nitrilo en compuestos que comprenden al menos un grupo funcional carboxílico y del mismo modo a un método de obtención de compuestos de ésteres a partir de estos compuestos carboxílicos obtenidos de este modo.

10 De un modo más particular, la invención se refiere a un método de transformación de compuestos de nitrilo obtenidos como productos y subproductos en la hidrocianación del butadieno tales como, por ejemplo, metilbutironitrilo, valeronitrilo, 2-metil-2-butenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, y dinitrilos tales como metil-glutaronitrilo, etil-succinonitrilo y en ocasiones adiponitrilo o la mezcla de estos tres compuestos, por una parte, en compuestos diácidos, y por otra parte, compuestos diésteres.

15 El método de fabricación de adiponitrilo por hidrocianación de butadieno se aprovecha industrialmente desde hace varias décadas. Este método presenta una selectividad elevada de adiponitrilo, compuesto intermedio químico importante para la síntesis de hexametilendiamina o de caprolactama y la fabricación de poliamidas.

20 Sin embargo, este método produce del mismo modo compuestos de dinitrilo ramificado tales como metil-glutaronitrilo, etil-succinonitrilo, que, en particular, se separan y se recuperan por destilación.

En general, esta recuperación de compuestos de dinitrilo ramificado permite producir una mezcla que contiene principalmente metil-glutaronitrilo con etil-succinonitrilo y adiponitrilo.

25 Se han propuesto varias soluciones para recuperar estos subproductos o mezclas. Una de las mismas consiste en hidrogenados los compuestos de dinitrilo en aminas primarias, en particular para producir metilpentametilendiamina (MPMD), usada como monómero para la fabricación de poliamidas en particular. Este método requiere etapas de purificación, bien del metil-glutaronitrilo, bien de la metilpentametilendiamina. En la industria, estos subproductos a menudo se destruyen por combustión con recuperación en forma de vapor o de energía, pero con producción de efluentes gaseosos que contienen CO₂, y óxidos de nitrógeno.

30 La Patente de Estados Unidos N° 4.028.406 describe la preparación del ácido tiazolidin-4-carboxílico a partir de tiazolidin-4-carbonitrilo por hidrólisis en dos etapas. La Patente de Estados Unidos N° 4.236.018 describe la preparación de ácido ciclopropano-carboxílico a partir de ciclopropano-nitrilo por reacción con agua y ácido sulfúrico.

Por lo tanto, existe una necesidad y una demanda importante de encontrar nuevas vías de recuperación y transformación de estos compuestos de nitrilo o mezclas en compuestos químicos recuperables y económicamente interesantes.

40 Uno de los objetivos de la presente invención es proponer en particular un método que permita transformar estos compuestos de nitrilo en compuestos carboxílicos por una parte, que se pueden usar en particular como compuestos intermedios químicos tales como, por ejemplo, monómeros para la fabricación de poliuretanos y poliamidas, o en compuestos diésteres por otra parte, que se pueden usar en particular como disolvente.

45 A este efecto, la invención propone un método de transformación de compuestos que comprenden al menos un grupo funcional nitrilo y que comprenden de 4 a 10 átomos de carbono para proporcionar compuestos que comprenden al menos un grupo funcional carboxílico que consiste en hidratar los grupos funcionales nitrilo para proporcionar grupo funcional amida por reacción con agua en presencia de un ácido mineral fuerte, y después en hidrolizar los grupos funcionales amida para proporcionar grupos funcionales carboxílicos por reacción con agua y un ácido mineral.

50 De acuerdo con la invención, la reacción de hidratación se realiza con agitación, usando de 1 a 1,5 moles de agua por mol de grupo funcional nitrilo a hidratar en presencia de un ácido mineral fuerte a una temperatura que permita mantener el medio de reacción en el estado líquido, de forma ventajosa a una temperatura superior o igual a 90 °C y preferentemente a una temperatura comprendida entre 90 °C y 180 °C.

55 El ácido mineral fuerte se elige de forma ventajosa entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico gaseoso, ácido fosfórico, ácido sulfúrico o análogo. De forma ventajosa, el ácido se añade en forma pura o muy concentrada para controlar la cantidad de agua añadida en el medio de reacción.

60 Además, la reacción de hidrólisis se realiza del mismo modo con agitación, usando de 1 a 10 moles de agua por mol de grupo funcional amida a hidrolizar, preferentemente de 1 a 5 moles de agua e incluso de forma más ventajosa de 1 a 2 moles de agua y una cantidad de ácido mineral fuerte expresada en protones y que corresponde al menos a 1 mol de protones por mol de amida a hidrolizar, determinándose la temperatura del medio de reacción para que el

65

medio de reacción se mantenga en el estado líquido, de forma ventajosa a una temperatura superior o igual a 90 °C y preferentemente a una temperatura comprendida entre 90 °C y 180 °C.

Los ácidos minerales fuertes adecuados son los que se describen en la lista mencionada anteriormente.

En otro modo de realización de la invención, el agua necesaria para las reacciones de hidratación de los grupos funcionales nitrilo y para la hidrólisis de los grupos funcionales amida se añade al principio de la reacción de hidratación. Por lo tanto, la cantidad de agua añadida está comprendida de forma ventajosa entre 2 y 10 moles de agua (límites incluidos) por grupo funcional nitrilo para hidratar, preferentemente de 2 a 3 moles de agua por grupo funcional nitrilo.

De acuerdo con la invención, después de la finalización de la reacción de hidrólisis, la agitación del medio de reacción se detiene para permitir que dicho medio se decante totalmente manteniendo la temperatura a un valor tal que el medio de reacción se mantenga en el estado líquido.

Se obtiene una separación en dos fases de las que la fase superior está formada básicamente por el ácido carboxílico formado.

Por lo tanto, de acuerdo con el método de la invención, es posible recuperar y separar el compuesto carboxílico de acuerdo con una tecnología sencilla, a saber, decantación y separación de fases.

Esta recuperación y separación de fases se obtienen mediante la realización de hidratación e hidrólisis de los grupos funcionales nitrilo en medio ácido y mediante el uso de una cantidad determinada de agua en las dos etapas y en presencia de una sal en el medio de hidrólisis.

El agua y la sal de amonio producidos también se pueden recuperar fácilmente ya que forman la fase inferior del medio de reacción. En un modo de realización en particular de la invención, el agua se puede añadir en la fase inferior, de forma ventajosa después de la separación de la fase superior, para favorecer la cristalización de la sal de amonio a temperatura ambiente (15 °C-30 °C). La fase acuosa después de la separación de la sal cristalizada, que puede contener una cantidad baja de ácidos carboxílicos, y en ocasiones elevada, se puede reciclar de forma ventajosa a la etapa de hidratación de los compuestos de nitrilo.

De acuerdo con un modo en particular de la invención, el compuesto carboxílico recuperado, se usa de forma ventajosa como materia prima para la fabricación de ésteres, por reacción con un alcohol, de forma ventajosa añadiendo una cantidad estequiométrica de alcohol o cercana a la estequiométrica, es decir, de aproximadamente dos moles de alcohol por mol de diácido.

Esta reacción se puede realizar sin adición complementaria de compuestos ácidos como catalizador. De hecho, la cantidad de compuestos ácidos (ácido fuerte y/o sal de amonio) presente en la fase superior del medio de reacción obtenido en la etapa de hidrólisis puede ser suficiente para catalizar la reacción de esterificación. Por lo tanto, la esterificación se puede realizar por mezcla de la fase superior obtenida después de la decantación en el método de fabricación de ácido carboxílico con un alcohol y manteniendo el medio de reacción a una temperatura que permita tener de forma ventajosa un reflujo del alcohol implicado. Sin embargo, del mismo modo es posible trabajar a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura que se ha definido anteriormente.

Sin embargo, sin salir del alcance de la invención, es posible añadir una cantidad determinada de catalizador ácido para realizar la etapa de esterificación. Este catalizador puede estar formado por un ácido mineral fuerte y/o por una parte de la fase inferior acuosa que contiene la sal ácida obtenida después de la etapa de hidrólisis.

La presencia de una sal en el medio de esterificación favorece la decantación del agua y por lo tanto la formación del éster.

Sin embargo, para obtener una tasa de transformación elevada, de aproximadamente un 100 % del diácido en diéster, es ventajoso, ya sea después de la separación de la fase acuosa decantada o sin separación de esta fase acuosa, eliminar el agua formada por adición de forma continua de alcohol y destilación de una mezcla de agua/alcohol hasta la eliminación casi total del agua formada. El alcohol destilado con el agua se puede separar del agua, por ejemplo decantación, y reciclar en la reacción de esterificación.

Por lo tanto, esta reacción se puede realizar pasando sobre una resina de ácido sulfónico a una temperatura comprendida entre 40 y 150 °C. El medio que sale de la columna que contiene la resina se destila a continuación para separar el alcohol que no ha reaccionado y el agua formada.

Esto se puede realizar del mismo modo en una columna de destilación reactiva que permita realizar la reacción de esterificación de forma simultánea a la extracción de lapa formada por destilación. Por lo tanto, es posible desplazar el equilibrio para obtener una tasa de transformación de aproximadamente un 100 %.

Los alcoholes adecuados son, por ejemplo, los alcoholes alifáticos ramificados o no, cíclicos o no, que pueden comprender un anillo aromático y pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono. A modo de ejemplos preferentes, se pueden mencionar los alcoholes siguientes, metanol, propanol, isopropanol, alcohol bencílico, etanol, n-butanol, isobutanol, ciclohexanol, hexanol, isooctanol, 2-etil hexanol, pentanoles, metil-butanol o análogos.

5 A continuación, el medio que contiene los diésteres, de forma ventajosa, se destila en una instalación que comprende una etapa de retirar la parte superior y la fracción pesada. Esta destilación se puede realizar en una sola columna con recuperación de los diésteres en forma de la fracción intermedia.

10 El método de la invención se aplica a los compuestos que comprenden uno o varios grupos funcionales nitrilo.

En un modo de realización preferente, se aplica de forma más particular a la transformación de los compuestos que comprenden dos grupos funcionales nitrilo en ácidos dicarboxílicos y después diésteres.

15 Como compuestos de nitrilo adecuados para el método de la invención se pueden mencionar, metil-butironitrilo, valeronitrilo, 2-metil-2-butenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, y dinitrilos tales como metil-2 butironitrilo, metil-glutaronitrilo, etil-succinonitrilo, succinonitrilo, glutaronitrilo, adiponitrilo o análogos o una mezcla de al menos dos de dichos compuestos.

20 De acuerdo con un modo particularmente preferente, los compuestos de nitrilo adecuados para la invención son los compuestos de dinitrilo formados en el método de hidrocianación de butadieno, de forma más particular los compuestos de dinitrilo ramificados tales como metil-glutaronitrilo y etil-succinonitrilo, solos o en mezcla.

25 Todavía de forma más preferente, la materia prima usada para la realización del método de la invención está formada por la fracción de destilación que comprende los compuestos de dinitrilo ramificados formados en el método de hidrocianación de butadieno, y en particular recuperará en la etapa de separación y purificación de adiponitrilo.

30 Por lo tanto, esta materia prima comprende principalmente metil glutaronitrilo, etilsuccinonitrilo y adiponitrilo. El metil glutaronitrilo es mayoritario en esta mezcla.

Por lo tanto, el método de la invención permite producir una mezcla de compuestos dicarboxílicos y una mezcla de compuestos de diéster.

35 Por supuesto, es posible separar los diferentes compuestos de esta mezcla con las técnicas habituales tales como destilación, cristalización, extracción de líquido/líquido. Sin embargo, en numerosas aplicaciones, se puede usar la mezcla de compuestos, sin separación.

40 Por lo tanto, la mezcla de diésteres presenta propiedades de disolvente muy interesante y se usa como reemplazo o en mezcla con disolventes habituales tales como metilbutirolactona, N-metilpirrolidona, acetonitrilo o análogo.

45 A modo de ejemplo, los diésteres obtenidos de este modo se pueden usar en numerosas aplicaciones tales como disolvente de pinturas, barnices, lacas, industria de revestimientos de superficies o cualquier otro artículo como cables por ejemplo, industria de tintas de lubricantes para textiles, aglutinantes y resinas para núcleos de moldes de fundición, productos de limpieza, formulaciones cosméticas. Del mismo modo se pueden usar como materias primas para ciertas reacciones químicas, en las composiciones de tratamiento de suelos y vegetales.

50 De forma más general, se pueden usar sólo son una formulación, como disolvente de limpieza, decapado, desengrasante en cualquier actividad industrial o doméstica. Estos diésteres se pueden usar del mismo modo como agentes plastificantes de ciertos materiales plásticos o como monómeros para la fabricación de polímeros.

55 Del mismo modo, los diácidos obtenidos se buscan de forma ventajosa en forma de mezcla, por ejemplo, en la fabricación de poliuretano, poliésteres, poliamidas o análogos. El método de la invención se puede llevar a cabo de forma discontinua o continua. Los ácidos carboxílicos y/o diésteres se pueden purificar con las técnicas habituales tales como, por ejemplo, tratamientos sobre resina de intercambio iónico, tratamiento con carbón activo, destilación, cristalización, extracción de líquido/líquido.

Otros detalles y ventajas de la invención serán evidentes de forma más clara a la vista de los ejemplos que se proporcionan a continuación únicamente a modo de ilustración.

60 Ejemplo 1:

En un reactor de 1 litro, provisto de una agitación y equipado con un refrigerante, con nitrógeno temperatura ambiente, se cargan 50 g de agua y después se vierten 220,43 g de H₂SO₄ al 98 %. La temperatura se lleva a continuación a 105 °C.

ES 2 544 333 T3

A continuación se introducen 108,68 g de MGN en 2 h y la temperatura del medio se mantiene a 120 °C. Después de mantener la temperatura durante 15 min, se vierten 58,5 g de agua en el medio homogéneo en 10 min y a continuación la temperatura se lleva a 125 °C y se mantiene durante 6 h.
La agitación se detiene y dos fases líquidas se decantan muy rápidamente.

5 La valoración potenciométrica con hidróxido sódico de la fase inferior muestra que la relación molar de $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4 / (\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)\text{HSO}_4)$ corresponde a una conversión completa del MGN. La lista inicial del mismo modo se puede realizar una valoración por cromatografía en fase líquida (CLHP).

10 El medio de reacción se enfría al 90 °C, y la fase superior se separa de la fase acuosa y se transfiere a un reactor de 500 ml. De este modo se obtienen 147,47 g de ácido metil-2-glutárico en bruto.

15 Se añaden 64 g de metanol sobre el diácido y la temperatura se mantiene a 60 °C con agitación durante 1 h. La agitación se detiene y se decanta una fase acuosa de aproximadamente 20 g. Esta última se separa y el análisis de la fase superior muestra que más de un 60 % de los grupos funcionales ácido se han transformado en grupos funcionales éster. La esterificación se puede completar por adición de de metanol. Del mismo modo se pueden separar los compuestos de diéster por destilación del medio de reacción y reciclando los monoésteres en el medio de esterificación para aumentar la tasa de transformación en diésteres.

20 Ejemplo 2:

En un reactor de 1 litro, provisto de una agitación y equipado con un refrigerante, con nitrógeno temperatura ambiente, se cargan 98,3 g de agua (5,9 moles) y después se vierten 379,2 g de ácido sulfúrico al 98 % (3,8 moles). La temperatura se lleva a continuación a 105 °C.

25 A continuación se introducen 300 g de 2-metilbutironitrilo en 4 h y la temperatura del medio se mantiene una hora adicional a 105 °C. El análisis del medio de reacción indica que ha reaccionado la totalidad de los grupos funcionales nitrilo. Se añaden 89 g de agua y la temperatura se lleva a 120 °C y se mantiene durante 15 h. A continuación, la temperatura se reduce a 70 °C, la agitación se detiene y dos fases líquidas se decantan muy rápidamente. Un análisis de potencimetría con hidróxido sódico de la fase inferior muestra que la relación molar de $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4 / (\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)\text{HSO}_4)$ corresponde a una conversión completa del 2-metilbutironitrilo en el ácido carboxílico correspondiente. Las fases se separan por decantación a esa temperatura. De este modo se obtienen 492 g de fase acuosa y 366 g de fase orgánica formada por el ácido 2-metilbutírico.

35 Se añaden 329 g de etanol (7,1 moles) y 18 g de ácido sulfúrico (0,2 moles) a la fase orgánica y la temperatura se mantiene a 80 °C durante 2 horas. El análisis del medio indica que un 84 % de los grupos funcionales ácidos se han esterificado.

40 A continuación, la temperatura se reduce a 20 °C, y se añade carbonato sódico con agitación para neutralizar el ácido.

A continuación, la agitación se detiene y se añade agua para obtener dos fases típicas que se decantan. Se obtiene una fase acuosa y 620 g de fase orgánica que contiene el 2-metilbutirato de etilo que a continuación se purifica por destilación.

45 Ejemplo 3:

50 En un reactor de 1 litro, provisto de una agitación y equipado con un refrigerante, se carga con nitrógeno temperatura ambiente, 98,3 g de agua (5,9 moles) y después se vierten 379,2 g de ácido sulfúrico al 98 % (3,8 moles). La temperatura se lleva a continuación a 105 °C.

55 A continuación se introducen 300 g de 2-metilbutironitrilo en 4 h y la temperatura del medio se mantiene una hora adicional a 105 °C. El análisis del medio de reacción indica que ha reaccionado la totalidad de los grupos funcionales nitrilo. Se añaden 89 g de agua y la temperatura se lleva a 120 °C y se mantiene durante 15 h. A continuación, la temperatura se reduce a 70 °C, la agitación se detiene y dos fases líquidas se decantan muy rápidamente. Un análisis de potencimetría con hidróxido sódico de la fase inferior muestra que la relación molar de $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4 / (\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)\text{HSO}_4)$ corresponde a una conversión completa del 2-metilbutironitrilo en ácido 2-metilbutírico. Las fases se separan por decantación a esta temperatura. De este modo, se obtienen 492 g de fase acuosa y 367 g de fase orgánica formada por ácido valérico.

60 Se añaden 197 g de etanol (4,3 moles) y 18 g de ácido sulfúrico (0,2 moles) y la temperatura se mantiene a 80 °C durante 2 horas y después se reduce a 20 °C. La agitación se detiene y se decanta una fase acuosa de 62 g. Esta se elimina y se añaden 18 g de ácido sulfúrico (0,2 moles) a la fase orgánica con agitación. La temperatura se mantiene a 80 °C durante dos horas y después se reduce a 20 °C. Se añade carbonato sódico para neutralizar el ácido. Después de 30 minutos de agitación, ésta se detiene y se añade agua para obtener dos fases que se

65

decantan. Un análisis de la fase orgánica indica que un 82 % de los grupos funcionales nitrilo de partida se convierten en éster de etilo. La fase orgánica de 497 g se purifica a continuación por destilación.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de fabricación de ácidos carboxílicos que comprenden de 4 a 10 átomos de carbono por hidratación de grupos funcionales nitrilo de un compuesto orgánico para proporcionar grupo funcional amida e hidrolizar grupos funcionales amida para proporcionar grupos funcionales carboxílicos, caracterizado por que :
- La etapa de hidratación se realiza por reacción con agua en presencia de un ácido mineral fuerte, usando de 1 a 1,5 moles de agua por mol de grupo funcional nitrilo a hidratar en presencia de un ácido mineral fuerte a una temperatura que permita mantener el medio de reacción en el estado líquido
 - 10 ➤ La etapa de hidrólisis se realiza, con agitación, usando de 1 a 10 moles de agua por mol de grupo funcional amida a hidrolizar y una cantidad de ácido mineral fuerte expresada en protones y que corresponde al menos a 1 mol de protones por mol de amida a hidrolizar, determinándose la temperatura del medio de reacción para que el medio de reacción se mantenga en el estado líquido y por que
 - 15 ➤ El ácido carboxílico formado se recupera manteniendo el medio de reacción, sin agitación, a una temperatura superior a la temperatura de fusión del ácido carboxílico y/o de la sal formada por decantación del medio de reacción, comprendiendo la fase superior el ácido carboxílico que se está separando.
- 20 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la cantidad de agua usada en la etapa de hidrólisis está comprendida entre 1 y 5 moles de agua por mol de grupo funcional amida a hidrolizar, preferentemente entre 1 y 2 moles de agua.
- 25 3. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el agua necesaria para las reacciones de hidratación y de hidrólisis se añade en la etapa de hidratación de acuerdo con una cantidad de agua comprendida entre 2 y 10 moles de agua, preferentemente de 2 a 3 moles de agua por grupo funcional nitrilo a hidratar.
- 30 4. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el compuesto que comprende grupos funcionales nitrilo se elige entre el grupo que consiste en metil-butironitrilo, valeronitrilo, 2-metil-2-butenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, y dinitrilos tales como metil-2-butironitrilo, metil-glutaronitrilo, etil-succinonitrilo, succinonitrilo, glutaronitrilo, adiponitrilo, o análogos o una mezcla de al menos dos de dichos compuestos.
- 35 5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que, el compuesto que comprende grupos funcionales nitrilo es una mezcla de metil-glutaronitrilo, etil-succinonitrilo, y adiponitrilo.
- 40 6. Método de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que dicha mezcla constituye la fracción superior de la purificación o la separación de adiponitrilo por destilación en el método de fabricación de adiponitrilo por hidrocianación de butadieno.
- 45 7. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado por que la etapa de hidratación se realiza a una temperatura comprendida entre 90 °C y 180 °C y la etapa de hidrólisis a una temperatura comprendida entre 90 °C y 180 °C
8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el ácido mineral se elige entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico gaseoso, ácido fosfórico, ácido sulfúrico o análogo.
9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que el ácido mineral se añade en forma pura o concentrada.
- 50 10. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende una etapa de esterificación de los ácidos carboxílicos contenidos en la fase superior en ésteres por reacción con un alcohol.
- 55 11. Método de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que la etapa de esterificación se realiza por mezcla de la fase superior separada con un alcohol y manteniendo el medio de reacción a una temperatura que permite obtener un reflujo del alcohol.
- 60 12. Método de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que la cantidad de alcohol mezclada corresponde a 2 moles de alcohol por mol de diácido.
- 65 13. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que se realiza una esterificación total del diácido por eliminación del agua formada obtenida por adición de alcohol de forma continua y destilación de una mezcla de agua/alcohol.
14. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado por que se añade un ácido mineral como catalizador.

15. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado por que el alcohol se elige entre el grupo que consiste en alcoholes alifáticos ramificados o no, cíclicos o no, que pueden comprender un anillo aromático y que pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono.
- 5 16. Método de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado por que el alcohol se elige entre el grupo que consiste en metanol, propanol, isopropanol, alcohol bencílico, etanol, n-butanol, isobutanol, ciclohexanol, hexanol, isooctanol, 2-etil hexanol, isómeros de pentanoles, isobutanol.
- 10 17. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 16, caracterizado por que la reacción de esterificación se realiza en una columna reactiva con la eliminación de agua.
- 15 18. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 16, caracterizado por que la reacción de esterificación se realiza mediante el paso de la mezcla del compuesto carboxílico/alcohol sobre una resina de intercambio iónico de ácido sulfónico.
19. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 18, caracterizado por que los ésteres formados se recuperan y se purifican por destilación.