

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 170**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/00 (2006.01)

C07C 69/80 (2006.01)

B01D 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2009 E 09799604 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015 EP 2379482**

54 Título: **Producción de ésteres de ácidos carboxílicos por arrastre con vapor de alcohol**

30 Prioridad:

16.12.2008 EP 08171795

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

16.12.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PETERS, JARREN;
DISTELDORF, WALTER;
FRIESE, KATRIN;
SCHÄFER, THOMAS y
BEY, OLIVER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 554 170 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

Producción de ésteres de ácidos carboxílicos por arrastre con vapor de alcohol

- 5 La presente invención se refiere a un método para la producción de ésteres de ácidos carboxílicos, por reacción de una mezcla de reacción que incluye un ácido carboxílico y/o un anhídrido de ácido carboxílico y un alcohol.
- Los ésteres de ácido ftálico, ácido adípico, ácido sebácico o ácido maleico encuentran amplia aplicación en resinas de laca, como componentes de agentes para pintura y en particular como plastificantes para plásticos.
- 10 Se conoce como producir ésteres de ácidos carboxílicos por reacción de ácidos carboxílicos con alcohol. Esta reacción puede ser ejecutada de manera autocatalítica o catalítica, por ejemplo mediante ácidos Brönstedt o Lewis. Independientemente del tipo de catálisis, siempre surge un equilibrio dependiente de la temperatura entre los materiales de entrada (ácido carboxílico y alcohol) y los productos (éster y agua).
- 15 La reacción de anhídridos internos de ácido carboxílico con alcoholes transcurre en dos etapas: la alcoholisis del anhídrido hasta el monoéster transcurre por regla general de forma rápida y total. La posterior reacción del monoéster hasta el diéster con formación de agua de reacción es reversible y transcurre lentamente. Ese segundo paso es el paso determinante de velocidad de la reacción.
- 20 Para retardar el equilibrio en favor del éster (o bien del éster completo para ácidos polibásicos), se emplea por regla general un agente de arrastre, con cuya ayuda se elimina de la carga el agua de reacción. Cuando uno de los materiales de entrada (alcohol o ácido carboxílico) tiene un punto de ebullición más bajo que el éster formado y forma con agua una brecha de miscibilidad, puede emplearse un reactivo como agente de arrastre, y retornarlo a la carga nuevamente después de la separación del agua. En la esterificación de ácidos carboxílicos alifáticos superiores, ácidos carboxílicos aromáticos o ácidos carboxílicos di- o poli básicos, por regla general el alcohol usado es el agente de arrastre. Si el alcohol usado sirve como agente de arrastre, se procede comúnmente de modo que los vapores de salida del reactor se condensan por lo menos parcialmente, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica que consiste esencialmente en el alcohol usado para la esterificación, y se retorna la fase orgánica por lo menos parcialmente al reactor.
- 25 La DE 2 503 195 A1 manifiesta un método para la esterificación continua de ácidos grasos con alcoholes en contracorriente, en presencia de un catalizador. La reacción es ejecutada en dos etapas y en la segunda etapa se introduce vapor de alcohol puro. El vapor de alcohol, que es introducido en la segunda etapa, es un vapor de alcohol sobrecalentado.
- 30 La EP 0 434 390 A1 manifiesta un método para la esterificación de un ácido carboxílico con un alcohol a temperatura elevada y presión elevada. Se introducen continuamente un reactivo en forma de gas y uno en forma líquida en un reactor. En una forma de operar, está presente un ácido monocarboxílico en un autoclave como líquido y se conduce alcohol de vapor a través de o sobre el líquido. Como alcoholes volátiles adecuados se mencionan metanol, etanol, propanol, isopropanol, un butanol, un pentanol o 2-etilhexanol. Preferiblemente, la temperatura de reacción está en el rango de 200 a 260 °C y la presión en el rango de 0,5 a 1,5 MPa.
- 35 La EP 0 334 154 A2 manifiesta un método para la esterificación continua de ácidos grasos C₂-C₂₄ con monoalcoholes C₁-C₅ o dialcanoles C₂-C₃ en fase líquida a temperaturas elevadas en presencia de catalizadores, en donde se añaden los alcanoles en forma de vapor por encima del fondo de la columna en el fondo más inferior de una columna de reacción equipada con una multiplicidad de fondos. En el ejemplo 1 y ejemplo 2 se describe el uso de isopropanol puro 140°C y una presión de cabeza de la columna de reacción de 800 hPa.
- 40 La US 2004/0106813 A1 manifiesta un método para la esterificación de un ácido graso. El método incluye una etapa del método en la cual mediante evaporación, en el fondo de una columna se genera un gas de arrastre rico en alcohol. En otra etapa del método se conduce el gas de arrastre rico en alcohol en contracorriente a través de una zona de reacción catalíticamente activa, para retirar el agua fuera de la zona de reacción. En el ejemplo 2 se usa isopropanol como alcohol a una temperatura de 192 °C en el fondo de la columna y una temperatura de 140°C en la zona de reacción, a una presión de aproximadamente 5100 mbar.
- 45 La EP-A 1 186 593 describe un método para la producción de ácidos carboxílicos mediante reacción de ácidos di- o poli carboxílicos o sus anhídridos con alcoholes, en donde el agua de reacción es eliminada con el alcohol mediante la destilación del azeótropo. La cantidad de líquido retirada de la reacción mediante la destilación del azeótropo es reemplazada de nuevo total o parcialmente con el alcohol.
- 50 H. Suter en Chemie-Ing.-Technik 41 (1969), Nr. 17 S. 971-974 describe la producción continua de ésteres de ácido ftálico en una cascada de vasijas con agitación.
- El estado de la técnica contiene diferentes propuestas para mejorar la eliminación del agua de reacción.

- 5 Así, la EP 680 463 B1 describe un método para la esterificación de ácidos o anhídridos de ácido con un monoalcohol o un compuesto con varios grupos hidroxilo, en donde se calienta hasta ebullición una mezcla de reacción y se retira el agua como vapor, en donde la mezcla de reacción es mezclada continuamente de modo que por lo menos 2,5 del volumen de la mezcla de reacción circula internamente por minuto. Mediante la mezcla bajo las condiciones mencionadas debería aumentar la tasa de conversión.
- 10 La EP-A 835 860 se refiere a un método para la separación de agua de mezclas de reacción, para la esterificación de ácidos o bien anhídridos de ácido con alcoholes a temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, en donde se emplea el reactivo con el menor punto de ebullición primero en cantidad por debajo de la estequiométrica, se deshidrata predominantemente de agua la mezcla de vapor formada y se deshidrata en una membrana el componente con el menor punto de ebullición, se retorna a la mezcla de reacción la mezcla de vapor deshidratada y el reactivo con el menor punto de ebullición es retornado en el curso de la reacción a la mezcla de reacción.
- 15 La invención basa su objetivo en poner a disposición un método alternativo para el mejoramiento de la separación del agua de reacción. En particular, la invención basa su objetivo en poner a disposición un método para la producción de ésteres con bajo número ácido.
- 20 El objetivo es logrado mediante un método para la producción de ésteres de ácidos carboxílicos, mediante reacción de una mezcla de reacción que incluye un ácido carboxílico y/o un anhídrido de ácido carboxílico y un alcohol, en presencia de un catalizador de esterificación, el cual es elegido de entre alcoholatos, carboxilatos y compuestos de quelato de titanio, zirconio, estaño, aluminio y zinc, en un sistema de reacción consistente en uno o varios reactores de vasija con agitación, donde con los vapores de salida se separa por destilación el agua de reacción como azeótropo de alcohol-agua, se condensan por lo menos parcialmente los vapores de salida de por lo menos un reactor, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase alcohólica y se retorna la fase alcohólica por lo menos parcialmente al sistema de reacción, caracterizado porque se trata la mezcla de reacción con vapor de alcohol sobrecalentado.
- 25 El vapor de alcohol sobrecalentado se distingue porque su temperatura está por encima del punto de rocío definido termodinámicamente, para la presión de operación. Como vapor de alcohol se emplea el alcohol en estado gaseoso, el cual es el componente de alcohol de la mezcla de reacción. La temperatura del vapor de alcohol es preferiblemente por lo menos 20 °C más alta que la temperatura de rocío.
- 30 De modo conveniente se trata la mezcla de reacción con el vapor de alcohol, de modo que se crea una gran superficie de intercambio entre la mezcla líquida de reacción y el vapor de alcohol, preferiblemente bajo condiciones de turbulencia. El tratamiento con vapor de alcohol durante la reacción tiene un efecto de arrastre y completa la eliminación del agua de reacción. Con el vapor de alcohol se incorpora además energía en el sistema de reacción; la incorporación de energía en la chaqueta del reactor puede ser moderada. Mediante ello puede disminuirse un sobrecalentamiento de la mezcla de reacción en la vecindad de la chaqueta de reactor y la formación de productos secundarios.
- 35 Para el tratamiento son adecuados por ejemplo todos los equipos corrientes para el arrastre de líquidos con gases.
- 40 En formas preferidas de operar, se introduce el vapor de alcohol bajo la superficie del líquido en la mezcla de líquido que está en ebullición, de modo que burbujea en la mezcla de reacción. La presión del vapor de alcohol tiene que ser suficientemente alta, para superar la presión hidrostática de la mezcla de reacción por encima de la inyección de vapor de alcohol. Por ejemplo, puede introducirse el vapor de alcohol 20 a 50 cm por debajo de la superficie del líquido de la mezcla de reacción.
- 45 El vapor de alcohol puede ser inyectado con cualquier dispositivo adecuado. Son adecuadas por ejemplo lanzas de fumigación, que pueden estar instaladas fijas, o preferiblemente toberas. Las toberas pueden ser suministradas en o en la cercanía del fondo del reactor. Las toberas pueden estar formadas como aberturas de una cámara hueca que circunda al reactor. Sin embargo, preferiblemente se emplean toberas de inmersión con líneas de alimentación adecuadas. Pueden disponerse varias toberas por ejemplo en forma de una corona. Las toberas pueden indicar hacia arriba o hacia abajo. Preferiblemente, las toberas indican hacia abajo de manera diagonal.
- 50 Preferiblemente se mezcla íntimamente la mezcla de reacción para causar un intercambio de la mezcla de reacción en la zona del reactor por debajo de la inyección de vapor de alcohol, con la mezcla de reacción en la zona del reactor por encima de la inyección de vapor de alcohol. Para la mezcla son adecuados por ejemplo agitadores o una bomba de circulación.
- El vapor de alcohol es generado preferiblemente mediante evaporación de alcohol líquido anhidro. La generación de vapor de alcohol puede ocurrir con un generador de vapor cualquiera, por ejemplo una caldera de vapor, evaporador de placas, evaporador de tubos o evaporador de haz de tubos. En general se prefieren evaporadores de placas y de haz de tubos y combinaciones de ellos.

La cantidad de vapor incorporado no está sujeta a ninguna limitación particular y para conducción continua del método es por ejemplo de 0,01 a 0,5 kg/h, en particular 0,05 a 0,2 kg/h por kg/h de mezcla de reacción.

5 Se entiende por "sistema de reacción" un reactor o un arreglo de varios reactores. Preferiblemente se conectan consecutivamente varios reactores. El método de acuerdo con la invención puede ser ejecutado de manera continua o discontinua, pero se ejecuta preferiblemente de manera continua.

De acuerdo con la invención, se emplean reactores de caldera con agitación. Los reactores de caldera con agitación consisten mayormente en materiales metálicos, donde se prefiere acero inoxidable. Preferiblemente la carga de reacción es mezclada con ayuda de un agitador o una bomba de circulación.

10 Aunque el método de acuerdo con la invención puede ser operado también con sólo una caldera con agitación, para la conducción continua del método para una transformación tan completa como sea posible, es apropiado unir varios reactores en forma de una cascada. Los reactores individuales son atravesados por la mezcla de reacción sucesivamente, donde el flujo del primer reactor es alimentado al segundo reactor, el flujo del segundo reactor es alimentado al tercer reactor, etc. La cascada puede incluir por ejemplo 2 a 10 reactores, en donde se prefieren 3 a 6 reactores. Los ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácidos carboxílicos y alcohol son añadidos continuamente al primer reactor.

15 Durante la reacción se separa por destilación de la mezcla de reacción, una mezcla de alcohol-agua como azeótropo. Además, durante la reacción se alimenta adicionalmente alcohol en el reactor o bien los reactores individuales del sistema de reacción. En los reactores en los que es introducido el vapor de alcohol, puede omitirse la adición de alcohol adicional; dado el caso puede añadirse alcohol líquido adicional. En los reactores en los que no se introduce vapor de alcohol, se alimenta preferiblemente alcohol líquido.

20 Cuando el sistema de reacción incluye una cascada de varios reactores, se introduce vapor de alcohol en la mezcla de reacción en por lo menos un reactor, preferiblemente por lo menos en la mezcla de reacción en el último reactor. En los reactores de una cascada aumenta de manera continua el grado de rendimiento, del primer al último reactor. El arrastre de acuerdo con la invención con vapor de alcohol promueve, sobre todo en los últimos reactores de una cascada, la eliminación de las pequeñas cantidades aún remanentes de agua de reacción.

25 Cuando se trata más de un reactor con vapor de alcohol, puede conducirse el vapor de alcohol de modo paralelo a los reactores individuales o el vapor de alcohol pasa por varios reactores sucesivamente. Son imaginables también combinaciones en las cuales vapor de alcohol fresco burbujea en dos o varios reactores y el vapor de por lo menos uno de los reactores es conducido a través de por lo menos otro reactor. En el suministro paralelo con vapor de alcohol, cada reactor en el que va a haber borboteo está unido por una conducción de vapor de alcohol, con el evaporador de alcohol.

30 Cuando el vapor de alcohol pasa sucesivamente por varios reactores, se procede de modo que se colectan los vapores de salida de un reactor en el cual se introduce vapor de alcohol, y se introducen los vapores de salida en forma de vapor en la mezcla de reacción en por lo menos uno de los reactores precedentes. El vapor de alcohol fresco tiene que ser introducido con suficiente presión, para superar la presión hidrostática acumulada de la mezcla de reacción en los reactores sucesivos que van a ser atravesados. En este caso la caída de presión entre los reactores es suficiente, con ello los vapores de salida recolectados pueden burbujear en la mezcla de reacción en el reactor precedente. De otro modo pueden condensarse los vapores de salida recolectados, antes de que estos sean introducidos en el reactor precedente. Por ejemplo, en una cascada de seis reactores puede introducirse vapor de alcohol fresco en la mezcla de reacción en el último reactor, recolectar los vapores de salida del último reactor e introducirlos en forma de vapor en la mezcla de reacción en el quinto reactor, recolectar los vapores de salida del quinto reactor e introducirlos en forma de vapor en la mezcla de reacción del cuarto reactor.

35 En general, se condensan los vapores de salida de por lo menos un reactor por lo menos parcialmente, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase alcohólica y se retorna la fase alcohólica por lo menos parcialmente al sistema de reacción. "Retorno al sistema de reacción" significa que la fase alcohólica es conducida a por lo menos un reactor cualquiera del sistema de reacción.

40 Para la condensación o bien condensación parcial de los vapores de salida pueden emplearse todos los condensadores adecuados. Estos pueden ser enfriados con cualquier medio refrigerante. Se prefieren los condensadores con enfriamiento con aire y/o enfriamiento con agua, en donde se prefiere particularmente el enfriamiento con aire.

45 El condensado obtenido es sometido a una separación de fases, en una fase acuosa y una fase orgánica. Comúnmente, se conduce el condensado a un separador de fases (decantador), donde es descompuesto mediante separación mecánica en dos fases, que pueden ser removidas por separado. La fase acuosa es separada y puede, dado el caso después de reacondicionamiento, ser descartada o ser utilizada como agua de arrastre en el tratamiento posterior del éster.

55

Los vapores de salida de los reactores individuales de una cascada pueden ser purificados y ser condensados conjuntamente. Dado el caso pueden reunirse en cada caso varios reactores de la cascada en una subunidad, donde entonces cada una de las subunidades está acoplada con un condensador. Aparte de ello, existe la posibilidad de acoplar cada reactor de la cascada con un condensador.

5 La fase alcohólica que va a ser retornada puede ser conducida a cualquier reactor de una cascada o ser dividida en varios reactores de la cascada. Sin embargo se prefiere no conducir al último reactor de la cascada, la fase alcohólica que va a ser retornada. Preferiblemente, la fase alcohólica que va a ser retornada es conducida exclusivamente o predominantemente al primer reactor de la cascada.

10 Para el retorno de la fase alcohólica al sistema de reacción existen diferentes posibilidades. Una posibilidad es bombear la fase orgánica, dado el caso después de calentamiento, a la mezcla de reacción líquida.

15 Para la optimización térmica del método, se retorna la fase alcohólica preferiblemente a una columna (denominada columna de alcohol de retorno) en el sistema de reacción, en la cual a la fase alcohólica retornada se conduce en contracorriente por lo menos una parte de los vapores de salida. De modo conveniente se introduce la fase alcohólica en la cabeza o en la zona superior de la columna de alcohol de retorno. El condensado que deja la columna de alcohol de retorno es devuelto al sistema de reacción, para empleo en una cascada de reactores, preferiblemente en el primer reactor. El retorno de la fase alcohólica a la columna de alcohol de retorno exhibe como ventaja que precalienta la fase alcohólica devuelta y se libera de trazas de agua, que permanecen en la fase orgánica después de la separación de fases o bien según su solubilidad termodinámica están disueltos en la fase orgánica. La columna de alcohol de retorno puede ser por ejemplo una columna de fondos, columna de empaquetado o columna de cuerpos de relleno. En general es suficiente un bajo número de pasos de separación. Por ejemplo es adecuada una columna con 2 a 10 pasos teóricos de separación.

20

En el empleo de una cascada de reactores, los vapores de salida abandonan preferiblemente por lo menos el primer reactor hacia la columna de alcohol de retorno. Uno o varios o todos los otros reactores pueden así mismo exhibir una remoción de vapor de salida a la columna de alcohol de retorno.

25 El método de acuerdo con la invención es aplicable en principio a todas las esterificaciones, en las cuales se separe por destilación el agua de reacción como azeótropo con un alcohol.

En el método de acuerdo con la invención se emplean como componente ácido, ácidos carboxílicos o anhídridos de ácidos carboxílicos. Para ácidos carboxílicos polibásicos pueden emplearse también compuestos transformados parcialmente en anhídridos. Así mismo es posible usar mezclas de ácidos carboxílicos y anhídridos.

30 Los ácidos pueden ser alifáticos, incluyendo carbocíclicos, heterocíclicos, saturados o insaturados así como aromáticos, incluyendo heteroaromáticos.

Entre los ácidos carboxílicos adecuados se cuentan ácidos monocarboxílicos alifáticos con al menos 5 átomos de carbono, en particular 5 a 20 átomos de carbono, como ácido n-pentanoico, ácido 2-metilbutírico, ácido 3-metilbutírico, ácido 2-metilpentanoico, ácido 2-etilbutírico, ácido n-heptanoico, ácido 2-metilhexanoico, ácidos isoheptanoicos, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido n-octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácidos isooctanoicos, ácido n-nonanoico, ácido 2-metiloctanoico, ácidos isononanoicos, ácido n-decanoico, ácidos isodecanoicos, ácido 2-metilundecanoico, ácido isoundecanoico, ácido triclodecanocarboxílico y ácido isotridecanocarboxílico.

35

Además son adecuados ácidos dicarboxílicos alifáticos C₄-C₁₀ o bien sus anhídridos, como por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido trimetiladípico, ácido azelaico, ácido decanodioico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico. Son ejemplos de compuestos carbocíclicos: ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (ácido hexahidroftálico), anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (anhídrido hexahidroftálico), ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclohex-4-en-1,2-dicarboxílico, anhídrido ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico, anhídrido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido 4-metilciclohex-4-en-1,2-dicarboxílico, anhídrido 4-metilciclohex-4-en-1,2-dicarboxílico.

40

45

Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados o bien sus anhídridos: ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, o ácidos naftalenodicarboxílicos y sus anhídridos.

Son ejemplos de ácidos tricarbocíclicos aromáticos adecuados (o bien anhídridos) ácido trimelítico, anhídrido trimelítico o ácido trimesínico; un ejemplo de un ácido tetracarboxílico aromático adecuado o bien su anhídrido son ácido piromelítico y anhídrido piromelítico.

50

En el método de acuerdo con la invención, como componente ácido se emplea de modo particularmente preferido anhídrido ftálico.

En el método de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente alcoholes alifáticos lineales o ramificados con 4 a 13 átomos de C. Los alcoholes son monovalentes y pueden ser primarios o secundarios.

5 Los alcoholes empleados pueden provenir de diferentes fuentes. Son materiales de entrada adecuados por ejemplo alcoholes grasos, alcoholes del proceso Alfol o alcoholes o mezclas de alcoholes que fueron producidos por hidrogenación de aldehídos saturados o insaturados, en particular aquellos cuya síntesis incluye un paso de hidroformilación.

10 Son por ejemplo alcoholes que son empleados en el método de acuerdo con la invención n-butanol, isobutanol, n-octanol(1), n-octanol(2), 2-etilhexanol, nonanoles, decilalcoholes o tridecanoles producidos por hidroformilación o condensación aldólica y subsiguiente hidrogenación. Los alcoholes pueden ser empleados como compuesto puro, como mezcla de compuestos isoméricos o como mezcla de compuestos con diferente número de C. Un ejemplo preferido de tales mezclas de alcoholes es una mezcla de alcoholes C₉/C₁₁.

15 Son alcoholes de entrada preferidos mezclas de isómeros de octanoles, nonanoles o tridecanoles, en donde los últimos pueden ser obtenidos a partir de los correspondientes oligómeros de buteno, en particular oligómeros de butenos lineales, mediante hidroformilación y subsiguiente hidrogenación. La producción de los oligómeros de buteno puede ser realizada en principio según tres métodos. La producción de oligómeros con catálisis ácida, en la cual se emplean industrialmente por ejemplo zeolitas o ácido fosfórico sobre soportes, provee los oligómeros más ramificados. Con empleo de butenos lineales surge por ejemplo una fracción C₈, que consiste esencialmente en dimetilhexenos (WO 92/13818). Así mismo un método practicado mundialmente es la producción de oligómeros con complejos solubles de Ni, conocido como método DIMERSOL (B. Cornils, W. A. Herrmann, Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds, página 261-263, editorial Chemie 1996). Además, se practica la producción de oligómeros sobre catalizadores de lecho sólido de níquel, como por ejemplo el proceso OCTOL (Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65 (2. Secc. 1), página 31-33) o el método según la WO 95/14647 o WO 01/36356.

25 Son materiales de entrada muy particularmente preferidos para la esterificación de acuerdo con la invención, mezclas de isómeros de nonanoles o mezclas de isómeros de tridecanoles, que son producidas mediante producto fabricación de oligómeros de butenos lineales hasta olefinas C₈ y olefinas C₁₂ según el proceso Octol o según la WO 95/14647, con subsiguiente hidroformilación e hidrogenación.

30 Además son adecuados alquilenglicolmonoéteres, en particular etilenglicolmonoéteres, como etilenglicolmonometiléter, etilenglicolmonoetiléter y etilenglicolmonobutiléter; y polialquilenglicolmonoéteres en particular polietilenglicolmonoéteres, como polietilenglicolmonometiléter.

Son alcoholes particularmente preferidos 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, mezclas de isómeros de isononanol, mezclas de isómeros de decanol y mezclas de alcohol C₉/C₁₁.

La esterificación de acuerdo con la invención es ejecutada en presencia de un catalizador de esterificación.

35 De modo adecuado se elige el catalizador de esterificación de entre alcoholatos, carboxilatos y compuestos de quelato de titanio, zirconio, estaño, aluminio y zinc. Son adecuados tetraalquiltitanatos, como tetrametiltitanato, tetraetiltitanato, tetra-n-propiltitanato, tetra-isopropiltitanato, tetra-n-butiltitanato, tetra-isobutiltitanato, tetra-sec-butiltitanato, tetraoctiltitanato, tetra-(2-etilhexil)-titanato; dialquiltitanatos ((RO)₂TiO₂, en donde por ejemplo R representa iso-propilo, n-butilo, iso-butilo), como isopropil-n-butiltitanato; quelatos de titanio-acetilacetato, como di-isopropoxi-bis(acetilacetato)titanato, di-isopropoxibis(etilacetilacetato)titanato, di-n-butil-bis(acetilacetato)titanato, di-n-butil-bis(etilacetatoacetato)titanato, triisopropoxi-bis(acetilacetato)titanato; tetraalquilatos de zirconio, como tetraetilato de zirconio, tetrabutilato de zirconio, tetrabutirato de zirconio, tetrapropilato de zirconio, carboxilatos de zirconio, como diacetato de zirconio; quelatos de acetilacetato de zirconio, como tetra(acetilacetato) de zirconio, tributoxiacetilacetato de zirconio, dibutoxi (bis-acetilacetato) de zirconio; trisalquilatos de aluminio, como triisopropilato de aluminio, trisbutilato de aluminio; quelatos de acetilacetato de aluminio, como tris(acetilacetato) de aluminio y tris(etilacetilacetato) de aluminio. En particular se emplean isopropil-n-butiltitanato, tetra(isopropil)ortotitanato o tetra(butil)ortotitanato.

La concentración de catalizador depende del tipo de catalizador. En los compuestos de titanio preferidos utilizados ésta es 0,005 a 1,0 % en peso referida a la mezcla de reacción, en particular 0,01 a 0,3 % en peso.

50 En la ejecución discontinua del método pueden colocarse los reactivos y el catalizador simultáneamente o sucesivamente en el reactor. El catalizador puede ser incorporado en forma pura o como solución, preferiblemente disuelto en uno de los materiales de entrada, al comienzo o justo después de alcanzar la temperatura de reacción. Los anhídridos carboxílicos reaccionan frecuentemente con alcoholes ya de modo autocatalítico, es decir no catalizado, hasta los correspondientes ésteres carboxílicos (semiésteres), por ejemplo anhídrido ftálico hasta monoéster de ácido ftálico. De allí que es necesario un catalizador frecuentemente justo después de la primera etapa de reacción.

55

En la ejecución continua del método se introducen corrientes de los reactivos y del catalizador en el reactor o, en el empleo de una cascada de reactores, en el primer reactor de la cascada. Al respecto, el tiempo de residencia en el reactor o bien los reactores individuales es determinado mediante el volumen de los reactores y el flujo de masa de los reactivos.

5 El alcohol que va a reaccionar, que sirve como agente de arrastre, puede ser empleado en exceso estequiométrico, preferiblemente 30 a 200 %, particularmente preferido 50 a 100 % de la cantidad estequiométricamente necesaria.

10 Las temperaturas de reacción están entre 160 °C y 270 °C. Las temperaturas óptimas dependen de los materiales de entrada, avance de la reacción y la concentración de catalizador. Ellas pueden ser determinadas para cada caso individual, mediante ensayo. Las temperaturas mayores aumentan las velocidades de reacción y favorecen las reacciones secundarias, como por ejemplo escisión de agua a partir de alcoholes con formación de olefinas o formación de productos secundarios coloreados. Para la eliminación del agua de reacción es necesario que el alcohol pueda ser separado por destilación de la mezcla de reacción. La temperatura deseada o el rango deseado de temperatura pueden ser ajustados mediante la presión en el reactor. De allí que para alcoholes con bajo punto de ebullición puede ejecutarse la reacción con sobrepresión y ejecutarse con presión reducida para alcoholes con elevado punto de ebullición. Por ejemplo, en la reacción de anhídrido ftálico con una mezcla de isómeros de nonanoles se trabaja en un rango de temperatura de 170 °C a 250 °C, en el rango de presión de 200 mbar a 3 bar.

20 Todos los reactores de una cascada pueden ser operados a la misma temperatura. Sin embargo se prefiere aumentar constantemente la temperatura desde el primer hasta el último reactor de una cascada, en donde un reactor es operado a la misma temperatura o más alta que el reactor colocado aguas arriba en la dirección de flujo de la mezcla de reacción. Convenientemente pueden operarse todos los reactores esencialmente a la misma presión.

Después de terminar la reacción, la mezcla de reacción, que consiste esencialmente en el éster deseado y alcohol en exceso, contiene aparte del catalizador y/o sus productos de reacción, pequeñas cantidades de ésteres de ácidos carboxílico(s) y/o ácido carboxílico que no reaccionó.

25 Para el acondicionamiento de esta mezcla cruda de ésteres se elimina el exceso de alcohol, se neutralizan los compuestos ácidos, se destruye el catalizador y se separan los productos secundarios sólidos que surgieron. Al respecto, la mayor parte de alcohol que no reaccionó es separada por destilación a presión normal o al vacío. Las últimas trazas de alcohol pueden ser eliminadas por ejemplo mediante destilación con arrastre de vapor, en particular en el rango de temperatura de 120 a 225 °C bajo vacío. La separación del alcohol puede ocurrir como primer o como último paso del acondicionamiento.

30 La neutralización de los materiales ácidos, como ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos o dado el caso los catalizadores ácidos, ocurre mediante adición de bases, por ejemplo de carbonatos, hidrogenocarbonatos o hidróxidos alcalinos y/o de metales alcalinotérreos. El agente neutralizante puede ser empleado en forma sólida o preferiblemente como solución, en particular como solución acuosa. Aquí se aplica frecuentemente soda cáustica de una concentración de 1 a 30 % en peso, preferiblemente de 20 a 30 % en peso. El agente neutralizante es añadido en una cantidad, que corresponde a una a cuatro veces, en particular una a dos veces la cantidad estequiométricamente necesaria, que es determinada por titulación.

40 Los ésteres así producidos a partir de ácidos carboxílicos polibásicos, como por ejemplo ácido ftálico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido maleico, y de alcoholes encuentran amplia aplicación en resinas de laca, como componentes de agentes para pintura y en particular como plastificantes para plásticos. Son plastificantes adecuados para PVC dioctilftalatos, diisonilftalatos, diisodecilftalatos y dipropilheptilftalatos.

La invención es ilustrada en más detalle mediante la ilustración anexa y los siguientes ejemplos.

45 La Fig. 1 muestra una instalación adecuada para la ejecución del método de acuerdo con la invención. La instalación incluye una cascada de seis vasijas con agitación 1, 2, 3, 4, 5 y 6, donde la salida de la primera vasija alimenta la segunda vasija, la salida de la segunda vasija alimenta la tercera vasija, etc.. En una tubería de recolección de alcohol (no representada) se dosifica por conducciones alcohol a las vasijas con agitación 1, 2, 3, 4 y 5. Por la tubería 7 se inyecta un componente ácido, por ejemplo anhídrido ftálico (PSA), en la primera vasija 1. En la primera vasija 1 se añade por la tubería 8 catalizador de esterificación.

50 Los vapores de salida que se levantan de la primera vasija 1 son retirados por la conducción 10 y alcanza la columna de alcohol de retorno 9; el retorno de la columna de alcohol de retorno 9 alcanza por la tubería 11 la primera vasija 1. Los escapes de los vapores de salida 12, 13, 14 de las segunda, tercera y cuarta vasijas 2, 3, 4 conducen así mismo a la columna de alcohol de retorno 9.

55 Los vapores de salida combinados son conducidos a un condensador 15, por ejemplo un condensador enfriado con aire. La corriente de fase mixta que sale del condensador 15 es separada en el separador de fases 16. La fase acuosa inferior es retirada por una tubería (no representada) y descartada. La fase orgánica superior es alimentada

por la 17 al recipiente de recolección de alcohol de retorno 18. Para evitar la acumulación de los productos secundarios, una parte de la fase orgánica puede ser descargada o tratada, por ejemplo limpiada, y conducida al recipiente de recolección de alcohol de retorno 18.

5 Por la bomba 19 y la tubería 20 se inyecta alcohol del recipiente de recolección de alcohol de retorno 18 en la cabeza o en la zona superior de la columna de alcohol de retorno 9, donde se conduce en contracorriente al vapor de salida que surge, y por la tubería 11 alcanza la primera vasija 1.

10 Por la tubería 21 se conduce alcohol al evaporador 22, por ejemplo un evaporador de haz de tubos, y se evapora. El evaporador 22 es calentado con vapor caliente, el cual es conducido por la tubería 23. El condensado de vapor caliente es descargado por la tubería 24. El vapor de alcohol generado es introducido por la tubería 25 y la corona de toberas 26 por debajo de la superficie del líquido en la mezcla de reacción en la vasija 6. El vapor de alcohol burbujea en la mezcla de reacción; el efecto de arrastre promueve la separación del agua de reacción como azeótropo de alcohol-agua. Los vapores de salida en el compartimento lleno de gas de la vasija 6 son recolectados por la tubería 27 e introducidos por la corona de toberas 28 por debajo de la superficie del líquido en la mezcla de reacción en la vasija 5. La diferencia de presión entre la vasija 6 y la vasija 5 es suficiente para que los vapores de salida de la vasija 6, sin compresión adicional, superen la presión hidrostática de la mezcla de reacción por encima de la corona de toberas 28 en la vasija 5. Los vapores de salida en el espacio lleno de gas de la vasija 5 son recolectados por la tubería 29 e introducidos a la corona de toberas 30 por debajo de la superficie del líquido en la mezcla de reacción en la vasija 4.

Ejemplos

20 **Ejemplo de comparación 1:** producción de diisononilftalato

25 Para la producción continua de diisononilftalato (DINP) se empleó una cascada de seis vasijas con agitador. En cada una de las vasijas de reacción se dosificó isononanol, en total 731 g/h de isononanol. En la primera vasija de reacción se dosificó 0,3 g/h de propiltitanato. Además se dosificaron a la primera vasija de reacción 358 g/h de anhídrido ftálico (PSA). Por una columna de alcohol de retorno en la primera vasija con agitación se añadieron en la columna de alcohol de retorno además aproximadamente 665 g/h de corriente de circuito de retorno de isononanol como retorno.

30 Se retiraron los vapores de salida de la primera vasija con agitación a la columna de alcohol de retorno, cuyo flujo de retorno fue conducido de vuelta a la primera vasija con agitación. El escape de vapores de salida desde la segunda hasta la tercera vasija con agitación ocurrió así mismo por la columna de alcohol de retorno; los vapores de salida de la cuarta a la sexta vasija con agitación fueron removidos directamente.

Los vapores de salida de la esterificación fueron condensados en un enfriador de aire y el condensado fue enfriado a una temperatura de 70 °C. En un separador de fases se separaron las fases orgánica y acuosa a presión normal. El agua fue descargada; una parte de la fase orgánica alimentó un recipiente de recolección de alcohol.

35 Se reprocesó la mezcla de éster crudo que sale de la última vasija con agitación, con lo cual se eliminó el exceso de alcohol, se neutralizaron los compuestos ácidos, se descompuso el catalizador y se separaron los productos secundarios sólidos formados con ello. Se obtuvieron 1000 g/h DINP con un número ácido de 0,5 mg KOH/g.

Ejemplo 1

40 La producción continua de DINP ocurrió de manera análoga al ejemplo de comparación 1, en donde sin embargo en la sexta vasija con agitación se introdujo vapor de isononanol 30 cm por debajo de la superficie del líquido de la mezcla de reacción, el cual fue generado por evaporación de 105 g/h de isononanol en un evaporador y reemplazó la adición de isononanol líquido en esta vasija. Los vapores de salida de la sexta vasija fueron conducidos por debajo de la superficie del líquido de la mezcla de reacción en la quinta vasija, los vapores de salida de la quinta vasija fueron conducidos por debajo de la superficie del líquido de la mezcla de reacción en la cuarta vasija.

45 El número ácido del DINP fue inferior en más de 80% al del ejemplo de comparación 1; el rendimiento en tiempo aumentó en más de 30 %.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la producción de ésteres de ácido carboxílico por reacción de una mezcla de reacción, que incluye un ácido carboxílico y/o un anhídrido de ácido carboxílico y un alcohol, en presencia de un catalizador de esterificación que es elegido de entre alcoholatos, carboxilatos y compuestos de quelato de titanio, zirconio, estaño, aluminio y zinc, en un sistema de reacción que consiste en uno o varios reactores de vasija con agitación, en donde se separa por destilación con vapor de salida el agua de reacción como azeótropo de alcohol-agua, se condensan por lo menos parcialmente los vapores de salida de por lo menos un reactor, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase alcohólica y se retorna por lo menos parcialmente la fase alcohólica al sistema de reacción, caracterizado porque la mezcla de reacción es tratada con vapor sobrecalentado de alcohol.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, en donde se introduce el vapor de alcohol bajo la superficie del líquido de la mezcla de reacción y se burbujea la mezcla de reacción con el vapor de alcohol.
3. Método según la reivindicación 2, en donde se mezcla completamente la mezcla de reacción, para causar una sustitución de la mezcla de reacción en la zona del reactor por debajo de la inyección de vapor de alcohol, por la mezcla de reacción en la zona de reacción por encima de la inyección de vapor de alcohol.
- 15 4. Método según la reivindicación 2 o 3, en donde el sistema de reacción incluye una cascada de varios reactores y se introduce vapor de alcohol en la mezcla de reacción en más de un reactor.
5. Método según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el sistema de reacción incluye una cascada de varios reactores y se introduce vapor de alcohol en por lo menos la mezcla de reacción en el último reactor.
- 20 6. Método según la reivindicación 4, en donde se recolectan por lo menos los vapores de salida del último reactor y se introduce en forma de vapor en la mezcla de reacción en por lo menos uno de los reactores precedentes.
7. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde se retorna la fase alcohólica a una columna en el sistema de reacción, en la cual la fase alcohólica recirculada es llevada en contracorriente a por lo menos una parte de los vapores de salida.
- 25 8. Método según la reivindicación 7, en donde el sistema de reacción incluye una cascada de varios reactores y se retorna la fase alcohólica exclusivamente o predominantemente al primer reactor de la cascada.
9. Método según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el ácido carboxílico es elegido de entre ácidos monocarboxílicos alifáticos con por lo menos 5 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos C₄-C₁₀ alifáticos, ácidos monocarboxílicos aromáticos, ácidos dicarboxílicos aromáticos, ácidos tricarboxílicos aromáticos, ácidos tetracarboxílicos aromáticos y anhídridos de ellos .
- 30 10. Método según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el alcohol es elegido de entre alcoholes C₄-C₁₃, alquilenglicolmonoéteres y polialquilenglicolmonoéteres y mezclas de ellos.

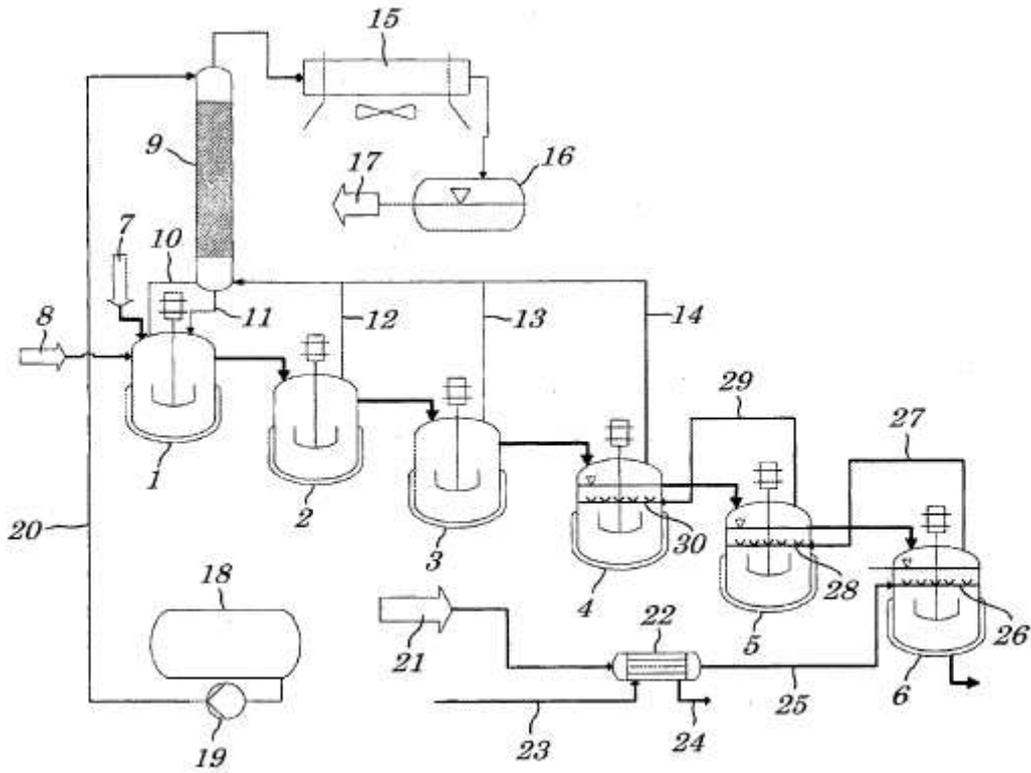


Fig. 1