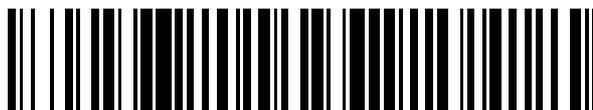


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 518**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/08** (2006.01)

**C07C 69/00** (2006.01)

**C07C 69/80** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2009 E 09795970 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015 EP 2379481**

54 Título: **Método para la producción de ésteres de ácido carboxílico**

30 Prioridad:

**16.12.2008 EP 08171796**

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

**21.12.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DISTELDORF, WALTER;  
PETERS, JARREN;  
SCHÄFER, THOMAS;  
FRIESE, KATRIN y  
ÜBLER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 554 518 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 para la producción de ésteres de ácido carboxílico

La invención se refiere a un método para producir ésteres de ácido carboxílico mediante la reacción de un ácido carboxílico o de un anhídrido de ácido carboxílico o de una mezcla de los mismos con un alcohol.

- 5 Los ésteres de ácido ftálico, ácido adípico, ácido sebácico o ácido maleico encuentran una amplia aplicación en resinas de recubrimiento (lacas), como componentes de pinturas y principalmente como plastificantes para plásticos.

10 La producción de ésteres de ácidos carboxílicos mediante reacción de ácidos carboxílicos con alcoholes es conocida. Esta reacción puede realizarse de manera auto-catalítica o catalítica, por ejemplo por medio de ácidos de Brönstedt o de Lewis. Independientemente del tipo de catálisis, siempre surge un equilibrio dependiente de la temperatura entre los reactivos (ácido carboxílico y alcohol) y los productos (éster y agua).

La reacción de anhídridos carboxílicos internos con alcoholes transcurre en dos pasos: la alcoholísis del anhídrido en monoéster transcurre por lo regular rápida y completamente. La conversión posterior del monoéster en diéster formando agua de reacción es reversible y transcurre lentamente. Este segundo paso es el paso determinante de la velocidad de la reacción.

- 15 A fin de desplazar el equilibrio a favor del éster (o del éster completo en caso de ácidos polibásicos) por lo regular se emplea un agente de arrastre con cuya ayuda se retira el agua de reacción de la mezcla. Si uno de los reactivos (alcohol o ácido carboxílico) tiene un punto de ebullición más bajo que el éster formado y forma una brecha de miscibilidad con agua, puede usarse un reactivo como agente de arrastre y después de la separación del agua vuelve a introducirse a la mezcla. En el caso de la esterificación de ácidos carboxílicos alifáticos superiores, ácidos carboxílicos aromáticos o de ácidos carboxílicos dibásicos o polibásicos, por lo regular el alcohol empleado es el agente de arrastre.
- 20

La EP-A 1 186 593 describe un proceso para producir ésteres de ácido carboxílico mediante reacción de ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos o de sus anhídridos con alcoholes, en cuyo caso el agua de reacción se retira mediante destilación azeotrópica con el alcohol. La cantidad del líquido retirada mediante destilación azeotrópica de la reacción se reemplaza completa o parcialmente con el alcohol.

25

Si el alcohol empleado sirve como agente de arrastre, el vapor del reactor habitualmente se condensa al menos parcialmente, el condensado se divide en una fase acuosa y una fase orgánica que comprende esencialmente el alcohol empleado para la esterificación, y la fase orgánica se reintroduce al menos parcialmente al reactor. Sin embargo, en la reacción de esterificación se forman diversos productos además del éster deseado. Ante todo, los subproductos que tienen puntos de ebullición inferiores a los del alcohol se reintroducen al reactor junto con la fase orgánica y pueden acumularse en el sistema de reacción, particularmente en el caso de un proceso continuo.

30

Se ha encontrado que los subproductos que tienen puntos de ebullición inferiores a los del alcohol se componen principalmente de olefinas que se forman por eliminación de agua del alcohol utilizado. Concentraciones superiores de las olefinas pueden dañar al catalizador de esterificación empleado y/o perjudicar la calidad del producto de éster producido, principalmente puede conducir a decoloraciones no deseadas. Con el fin de impedir en el sistema de reacción una acumulación de los subproductos que tienen puntos de ebullición inferiores a los del alcohol, es aconsejable no reintroducir toda la fase orgánica al reactor sino más bien descargar una corriente parcial. Pero con la corriente de descarga se pierde una fracción considerable del alcohol utilizado para la reacción de esterificación.

35

Por lo tanto, el problema básico en que se fundamenta la invención es minimizar las pérdidas de alcohol por la corriente de descarga.

40

Es objeto de la presente invención, por lo tanto, un método para producir ésteres de ácido carboxílico mediante reacción de un ácido carboxílico o de un anhídrido carboxílico o de una mezcla de los mismos con un alcohol en presencia de un catalizador de esterificación el cual se selecciona entre alcóxidos, carboxilatos y compuestos quelatos de titanio, zirconio, estaño, aluminio y zinc, en un sistema de reacción compuesto por uno o varios reactores, en cuyo caso el agua de reacción se destila como un azeótropo de alcohol-agua junto con los vapores, los vapores se condensan al menos parcialmente, el condensado se separa en una fase acuosa y una fase orgánica y la fase orgánica se reintroduce al menos parcialmente al sistema de reacción, caracterizado porque de la fase orgánica que se va a reintroducir se retiran al menos parcialmente los componentes que tienen puntos de ebullición inferiores al del alcohol, en cuyo caso los componentes con puntos de ebullición inferiores al del alcohol comprenden olefinas que se derivan del alcohol utilizado por medio de la eliminación de agua.

45

50

Por "sistema de reacción" se entiende un reactor o una instalación de varios reactores. Varios reactores se conectan preferentemente en serie. "Reintroducción al sistema de reacción" significa que una fase orgánica se conduce a al menos un reactor cualquiera del sistema de reacción. El método de la invención puede realizarse de manera discontinua o continua, pero preferentemente se realiza de manera continua. Las sustancias con puntos de

ebullición bajos comprenden o se componen esencialmente de olefinas (por lo regular mezclas isoméricas de olefinas), que se derivan del alcohol utilizado mediante eliminación del agua.

Los reactores pueden ser reactores cualesquiera que sean adecuados para realizar reacciones químicas en fase líquida.

5 Como reactores son adecuados reactores que no tienen función de retromezcla, tales como reactores de tubos o recipientes con tiempo de residencia que tienen accesorios incorporados, pero preferentemente reactores con funciones de retromezcla, como tanques con agitación, reactores de circuito, reactores de circuito a chorro o reactores de boquillas de chorro. Pero también pueden usarse combinaciones de reactores con función de retromezcla y reactores en función de retromezcla, conectados sucesivamente.

10 Opcionalmente, también pueden reunirse varios reactores en un aparato de múltiples etapas. Tales reactores son, por ejemplo, reactores de circuito, con bandejas de tamices incorporadas, recipientes en cascada, reactores de tubo con alimentación intermedia o columnas con agitación.

15 En otra variante del método, la reacción puede realizarse en una columna de destilación reactiva. Tales columnas se caracterizan por un tiempo de residencia alto de la solución de reacción en la respectiva etapa. De esta manera, pueden usarse ventajosamente columnas, por ejemplo, que tienen un alto "hold-up" (retención) del líquido, como por ejemplo en las bandejas muy acumuladas de una columna de bandejas.

Preferentemente se utilizan reactores de tanques con agitación. Los reactores de tanque con agitación se componen en su mayoría de materiales metálicos, en cuyo caso se prefiere acero inoxidable. La mezcla de reacción se mezcla preferiblemente de manera intensa por medio de un agitador o de una bomba de circulación.

20 Aunque el método de la invención pueda realizarse usando solamente un reactor, no obstante es ventajoso conectar unos con otros una pluralidad de reactores, por ejemplo tanques con agitación, en forma de una cascada de reactores a fin de obtener una reacción tan completa como sea posible. La mezcla de reacción pasa sucesivamente a través de los reactores individuales, en cuyo caso la descarga del primer reactor se introduce al segundo reactor, la descarga del segundo reactor se introduce al tercer reactor, etc. La cascada de reactores puede comprender, por  
25 ejemplo, 2 a 10 etapas, en cuyo caso se prefieren 4 a 6 etapas.

30 Durante la reacción, se destila una mezcla de alcohol/agua, como un azeótropo, de la mezcla de reacción. Durante la reacción se alimenta más alcohol al reactor o a los reactores individuales del sistema de reacción. De manera conveniente se alimenta alcohol al reactor respectivo a una tasa de flujo predeterminada. La tasa de flujo o caudal puede adaptarse como una función del índice ácido medido periódicamente de la mezcla de reacción en el reactor respectivo.

Para la condensación o para la condensación parcial de los vapores, pueden usarse todos los condensadores adecuados. Estos pueden emplearse mediante cualquier medio de refrigeración. Se prefieren condensadores que tienen refrigeración con aire y/o refrigeración con agua y particularmente se prefieren la refrigeración con aire.

35 El condensado obtenido se somete a una separación de fases en una fase acuosa y una fase orgánica. Habitualmente, para este propósito, el condensado es conducido a un separador de fases (decantador), donde se divide en dos fases mediante deposición mecánica, las cuales pueden extraerse por separado. La fase acuosa es separada y opcionalmente después de procesarse puede descartarse o usarse como agua de arrastre (strip) durante el tratamiento posterior del éster.

40 Los vapores de los tanques individuales con agitación de una cascada pueden unirse y someterse conjuntamente a la remoción de sustancias con bajo punto de ebullición, según la invención. Precisamente se ha mostrado que incluso solamente un condensador y un dispositivo para separación de sustancias con bajo punto de ebullición pueden ser suficientes para tratar efectivamente vapores que provienen de varios tanques de una cascada.

45 Opcionalmente, varios tanques de la cascada pueden combinarse respectivamente en una subunidad, en cuyo caso las subunidades se acoplan luego respectivamente con un condensador y un dispositivo para la separación de sustancias con bajo punto de ebullición. También existe además la posibilidad de acoplar cada tanque de la cascada con un condensador.

50 La fase orgánica a introducirse, tratada según la invención, puede conducirse a un reactor cualquiera de una cascada o distribuirse entre varios reactores de la cascada. Sin embargo, se prefiere no conducir la fase orgánica a introducirse, tratada según la invención, al último reactor. Preferentemente, la fase orgánica a introducirse, tratada de acuerdo con la invención, se conduce exclusivamente o de manera predominante al primer reactor de la cascada.

Para reintroducir la fase orgánica al sistema de reacción existen diferentes posibilidades. Una posibilidad es bombear la fase orgánica, opcionalmente después de calentar, a la mezcla líquida de reacción.

5 Sin embargo, para la optimización térmica del proceso, se reintroduce la fase orgánica preferentemente por medio de una columna (la llamada columna de alcohol de recirculación) al sistema de reacción, en cuyo caso se conduce al menos una parte del vapor a la fase orgánica reintroducida. De manera conveniente, la fase orgánica se conduce a la columna de alcohol de recirculación, en la cabeza o en la región superior. Cuando se usa una cascada de reactores, el condensado que desciende de la columna de alcohol de recirculación se devuelve al sistema de reacción preferiblemente al primer reactor. La reintroducción de la fase orgánica por medio de la columna de alcohol de recirculación tiene la ventaja de que la fase orgánica reintroducida se calienta preliminarmente y se libera de trazas o vestigios de agua que habían permanecido en la fase orgánica después de la separación de fases, o se encontraban disueltos en la fase orgánica de acuerdo con su solubilidad termodinámica. La columna de alcohol de recirculación es, por ejemplo, una columna de bandejas, una columna empacada o una columna de elementos de empaque. En términos generales, es suficiente un número pequeño de etapas de separación (platos teóricos). Es adecuada, por ejemplo, una columna con 2 a 10 platos teóricos.

15 Al usar una cascada de reactores, el vapor abandona preferiblemente al menos el primer reactor a través de la columna de alcohol de recirculación. Uno o varios o todos los otros reactores también pueden tener una extracción de vapor hacia la columna de alcohol de recirculación.

De acuerdo con la invención, los componentes con puntos de ebullición inferiores al del alcohol se retiran al menos parcialmente de la fase orgánica a reintroducirse. En este caso se utiliza la diferencia de puntos de ebullición entre olefina/alcohol y azeótropo-olefina-agua/azeótropo-alcohol-agua. El orden de los puntos de ebullición se ilustra a continuación en el ejemplo de 1-noneno/1-nonanol o sus azeótropos con agua:

	Punto de ebullición [°C]
1-Noneno/agua hétero-azeótropo mínimo	94,327
1-Nonanol/agua hétero-azeótropo mínimo	99,719
1-Noneno	146,903
1-Nonanol	213,396

20 En una modalidad del método, se condensa de modo incompleto el vapor que comprende el azeótropo-alcohol-agua, y los componentes que tienen puntos de ebullición inferiores al del alcohol se acumulan en el vapor no condensado y pueden descargarse con el vapor no condensado. El condensado se divide en una fase acuosa y una fase orgánica compuesta esencialmente de alcohol y la fase orgánica se reintroduce el sistema de reacción al menos parcialmente.

25 Puede lograrse una condensación incompleta del vapor eligiendo adecuadamente la temperatura del condensador, por ejemplo seleccionando la temperatura y/o el caudal del medio de refrigeración. Para la condensación incompleta del vapor, este también puede introducirse a una columna, por ejemplo como afluente desde el fondo o desde un lado. El vapor no condensado puede condensarse en un condensador posterior y pasarse, por ejemplo, hacia el aprovechamiento térmico.

30 En esta modalidad, la separación de alcohol y compuestos con puntos de ebullición bajos se efectúa en presencia de agua; la separación se basa en los diferentes puntos de ebullición del azeótropo alcohol-agua y del azeótropo olefina-agua. Tal como muestra la tabla anterior, la diferencia de puntos de ebullición entre los azeótropos no es pronunciada, de modo que sólo es posible una separación incompleta en un pequeño número de platos teóricos. Además, pueden formarse mezclas complejas que contienen no solamente el azeótropo alcohol-agua y el azeótropo olefina-agua sino también alcohol, olefina, etc. puesto que el punto de ebullición del azeótropo alcohol-agua por lo regular es inferior al punto de ebullición de la olefina, en esta modalidad se logra solamente una separación incompleta de los compuestos con puntos de ebullición bajos. Por esto, el vapor no condensado contiene además una fracción grande de alcohol que se pierde para la reacción de esterificación.

35 En otra modalidad preferida del método, se procede de tal manera que se condensa al menos parcialmente el vapor que contiene azeótropo alcohol-agua, de modo particular esencialmente se condensa de manera completa, y el condensado se separa en una fase acuosa y una fase orgánica. Al menos una parte de la fase orgánica es tratada evaporando y/o destilando componentes con puntos de ebullición inferiores al del alcohol, y reintroduciendo la fase orgánica tratada de esta manera, al menos parcialmente, al sistema de reacción. Los compuestos con puntos de ebullición bajos, evaporados o destilados, pueden condensarse en un condensador posterior y pasarse para una utilización térmica, por ejemplo.

40 En esta modalidad, la separación de alcohol y de compuestos con puntos de ebullición bajos se efectúa en gran medida en ausencia de agua. Puesto que el alcohol y la olefina tienen por lo regular una gran diferencia entre los puntos de ebullición (cf. la tabla anterior), casi siempre es suficiente una destilación sencilla o una destilación con un pequeño número de platos teóricos a fin de lograr una separación en gran medida de los compuestos con puntos de ebullición bajos.

A fin de impedir una acumulación de compuestos con puntos de ebullición bajos en el sistema de reacción, se ha demostrado que es suficiente tratar solamente una parte de la fase orgánica antes de su reintroducción al sistema de reacción. En una modalidad adecuada, por lo tanto, se reintroduce una parte de la fase orgánica sin modificar al sistema de reacción y se trata otra parte de la fase orgánica evaporando y/o destilando componentes que tienen puntos de ebullición más bajos que el del alcohol y reintroduciendo al menos parte de la fase orgánica que ha sido tratada de esta manera al sistema de reacción. Preferiblemente se trata al menos 20% de toda la fase orgánica, principalmente 25 a 60%, por ejemplo 30 a 40% de la totalidad de la fase orgánica que se obtiene en la separación de fases.

La evaporación o la destilación de los componentes que tienen puntos de ebullición inferiores al del alcohol puede llevarse a cabo en cualquier aparato adecuado para este propósito, por ejemplo una columna de destilación, un evaporador de cualquier tipo de construcción, por ejemplo un evaporador con agitación, un evaporador de tubo oblicuo, un evaporador de tubo vertical con convección natural o forzada, un evaporador de película que se levanta, evaporador de película caída, evaporador del tubo horizontal, evaporador de Robert, evaporador de Herbert, evaporador de tubo inmerso, evaporador en espiral, evaporador de placa, evaporador de sambay o aparatos similares. El producto del fondo de la columna o del evaporador se reintroduce en al menos parcialmente al sistema de reacción.

Columnas adecuadas son, por ejemplo, columnas de bandejas o columnas que comprenden elementos de empaque ordenado o de empaque aleatorio. De manera conveniente, una parte del condensado de cabeza, opcionalmente después de la separación de fases y del retiro de la fase acuosa arrastrada, se reingresa a la columna como reflujo. La otra parte del condensado de la cabeza se descarga del proceso.

En muchos casos, es adecuada una evaporación por despresurización. Para este propósito, al menos parte de la fase orgánica se despresuriza en un recipiente de despresurización, lo que da lugar a la evaporación al menos en parte de los componentes que tienen puntos de ebullición inferiores al del alcohol y la fase líquida no evaporada se reintroduce al menos parcialmente al sistema de reacción. La diferencia de presión en la despresurización es de, por ejemplo, al menos 500 mbar a una presión final de menos de 500 mbar, preferentemente en menos de 200 mbar. Opcionalmente, la fase orgánica puede calentarse mediante intercambio de calor indirecto antes de la despresurización. Intercambiadores de calor adecuados son, por ejemplo, intercambiadores de calor con haz de tubos, intercambiador de calor con tubo doble, intercambiador de calor de placa, intercambiadores de calor en espiral, intercambiador de calor de tubo con aletas y similares. La temperatura de la fase orgánica antes de la despresurización se selecciona de acuerdo con los puntos de ebullición del alcohol o de la olefina y de acuerdo con la diferencia de presión en la despresurización. La temperatura es preferiblemente suficiente para que los compuestos con puntos de ebullición bajos se evaporen, esencialmente por completo, en la despresurización.

El método de la invención puede aplicarse en teoría a todas las esterificaciones en las que el agua de reacción se separa mediante destilación en forma de azeótropo con un alcohol.

En el método de la invención, como componente ácido se usan ácidos carboxílicos o anhídridos carboxílicos. En el caso de ácidos carboxílicos polibásicos, es posible usar anhídridos parciales. Asimismo es posible usar mezclas de ácidos carboxílicos y anhídridos carboxílicos.

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

Los ácidos carboxílicos adecuados incluyen ácidos monocarboxílicos alifáticos con al menos 5 átomos de carbono, principalmente 5 a 20 átomos de carbono, tales 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, ácido isononanoico, ácido n-decanoico, ácidos isodecanoicos, ácido 2-metilundecanoico, ácido isoundecanoico, ácido triciclodecancarboxílico y ácido isotridecanoico.

También son adecuados ácidos dicarboxílicos de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> alifáticos o sus anhídridos tales como, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido trimetiladípico, ácido azelaico, ácido decandioico, ácido dodecandioico, ácido brasílico. Ejemplos de compuestos carboxílicos son: ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico (ácido hexahidroftálico), anhídrido de ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico (anhídrido de ácido hexahidroftálico), ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico, ácido ciclohex-4-en-1,2-dicarboxílico, anhídrido de ácido ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido 4-metilciclohexan-1,2-dicarboxílico, anhídrido de ácido 4-metilciclohexan-1,2-dicarboxílico, ácido 4-metilciclo-4-en-1,2-dicarboxílico, anhídrido de ácido 4-metilciclohex-4-en-1,2-dicarboxílico.

Ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados o de sus anhídridos son: ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o ácidos naftalenodicarboxílicos y sus anhídridos.

Ejemplos de ácidos tricarbónicos aromáticos adecuados (y de sus anhídridos) son ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico o ácido trimésico; ejemplos de un ácido tetracarboxílico aromático adecuado y de su anhídrido son ácido piromelítico y anhídrido de ácido piromelítico.

5 En el método de la invención particularmente se prefiere utilizar anhídridos de ácido ftálico en calidad de componente de ácido carboxílico.

En el método de la invención se emplean preferentemente en alcoholes alifáticos, ramificados o lineales, con 4 a 13 átomos de C, principalmente en 9 a 13 átomos de C. Los alcoholes son monohídricos y pueden ser secundarios o primarios.

10 Los alcoholes empleados pueden provenir de diversas fuentes. Materiales de partida adecuados son, por ejemplo, alcoholes grasos, alcoholes del proceso de Alfol o alcoholes o mezclas de alcoholes que han sido obtenidos mediante hidrogenación de aldehídos saturados o insaturados, principalmente aquellos cuya síntesis incluye un paso de hidroformilación.

15 Los alcoholes que se emplean en el método de la invención son, por ejemplo, n-butanol, isobutanol, n-octanol(1), n-octanol(2), 2-etilhexanol, nonanoles, decanoles o tridecanoles preparados mediante hidroformilación o condensación de aldol e hidrogenación a continuación. Los alcoholes pueden emplearse como compuesto puro, como mezcla de compuestos isoméricos o como mezclas de compuestos con diferente número de C. Un ejemplo preferido de una mezcla de alcohol de este tipo es una mezcla de alcohol de  $C_9/C_{11}$ .

20 Alcoholes preferidos para emplearse son mezclas de octanoles, nonanoles o tridecanoles isoméricos, en cuyo caso estos últimos pueden obtenerse a partir de los correspondientes buten-oligómeros, principalmente oligómeros de butenos lineales, mediante hidroformilación y subsiguiente hidrogenación. La preparación de los buten-oligómeros puede realizarse en teoría según tres métodos. La oligomerización catalizada con ácido, en la cual se emplean a nivel industrial, en calidad de soportes, zeolitas o ácido fosfórico, proporciona los oligómeros más ramificados. Al usar butenos lineales se genera, por ejemplo, una fracción de  $C_8$ , la cual se compone esencialmente de dimetilhexenos (WO 92/13818). Un proceso que igualmente se practica a nivel mundial es la oligomerización con complejos solubles de Ni, conocido como proceso DIMERSOL (B. Comils, W. A. Herrmann, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, página 261-263, editorial Chemie 1996). Además, la oligomerización se lleva a cabo sobre catalizadores de níquel en lecho fijo como, por ejemplo, el proceso OCTOL (*Hydrocarbon Process*, Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect. 1), páginas 31-33) o el proceso de acuerdo con la WO 95/14647 o WO 01/36356.

30 Materiales de partida muy particularmente preferidos para la esterificación según la invención son mezclas de nonanoles isoméricos o mezclas de tridecanoles isoméricos los cuales se preparan mediante oligomerización de butenos lineales en olefinas de  $C_8$  y olefinas de  $C_{12}$  de acuerdo con el proceso Octol o según la WO 95/14647, con hidroformilación e hidrogenación posteriores.

35 Además, son adecuados los monoéteres de alquilenglicol, principalmente monoéter de etilenglicol, como monometiléter de etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol y monobutiléter de etilenglicol; y monoéteres de polialquilenglicol principalmente monoéteres de polietilenglicol tales como monometiléter de polietilenglicol.

Alcoholes particularmente preferidos son 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, mezclas isoméricas de isononanol, mezclas isoméricas de decanol y mezclas de alcoholes de  $C_8/C_{11}$ .

La esterificación según la invención se realiza en presencia de un catalizador de esterificación.

40 De manera adecuada, el catalizador de esterificación se selecciona entre alcóxidos, carboxilatos y compuestos quelatos de titanio, zirconio, estaño, aluminio y zinc. Son adecuados titanatos de tetraetilo, titanato de tetra-n-propilo, titanato de tetra-isopropilo, titanato de tetra-n-butilo, titanato de tetra-isobutilo, titanato de tetrasesc-butilo, titanato de tetraoctilo, titanato de tetra-(2-etilhexilo); titanatos de dialquilo ( $(RO)_2TiO_2$ , donde R representa, por ejemplo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo), tal como titanato de isopropil-n-butilo; quelatos de acetil-acetonato de titanio, como titanato de di-isopropoxi-bis(acetilacetato), titanato de diisopropoxi-bis(etilacetilacetato), titanato de di-n-butil-bis(acetilacetato), titanato de di-n-butil-bis(etilacetato), titanato de tri-isopropóxido-bis(acetilacetato); tetraalquilatos de zirconio tales como tetraetilato de zirconio, tetrabutilato de zirconio, tetrabutirato de zirconio, tetrapropilato de zirconio, carboxilatos de zirconio, tales como diacetato de zirconio, quelatos de acetilacetato de zirconio, tales como tetra(acetilacetato) de zirconio, acetilacetato de tributoxi-zirconio, (bis-acetilacetato) de dibutoxizirconio; tris-alquilatos de aluminio, tales como tri-iso-propilato de aluminio, trisbutilato de aluminio; quelatos de acetilacetato-aluminio, tales como tris(acetilacetato) de aluminio y tris(etilacetilacetato) de aluminio. Principalmente se utilizan titanato de isopropil-n-butilo, ortotitanato de tetra(isopropilo) o ortotitanato de tetra(butilo).

55 La concentración del catalizador depende del tipo del catalizador. En el caso de los compuestos de titanio, empleados preferiblemente, esta es de 0,005 a 1,0 % en peso respecto de la mezcla de reacción, principalmente 0,01 a 0,3 % en peso.

- 5 En el caso de la realización del proceso de modo discontinuo, los reactivos y el catalizador pueden cargarse simultáneamente o de manera sucesiva al reactor. El catalizador puede introducirse en forma pura o como solución, preferiblemente disuelto en uno de los reactivos, al comienzo o solamente después de alcanzar la temperatura de reacción. Los anhídridos de ácido carboxílico reaccionan con frecuencia con alcoholes de manera autocatalítica, es decir en ausencia de catalizadores, con alcoholes para formar los ácidos éster-carboxílicos correspondientes, (hemiésteres), por ejemplo anhídrido de ácido ftálico en monoéster de ácido ftálico. Por lo tanto, un catalizador se requiere solamente después del primer paso de reacción.
- 10 En el caso de realización del proceso de modo continuo, las corrientes de los reactantes y del catalizador se conducen hacia el reactor, o en caso de una cascada de reactores, hacia el primer reactor de la cascada. El tiempo de residencia en el reactor o en los reactores individuales se determina en este caso por el volumen de los reactores y por el caudal de los reactantes.
- 15 El alcohol a convertir, que sirve como agente de arrastre, pueden emplearse en exceso estequiométrico, preferiblemente 30 a 200 %, particularmente preferible 50 a 100 % de la cantidad estequiométricamente necesaria.
- 20 Las temperaturas de reacción se encuentran entre 160 °C y 270 °C. Las temperaturas óptimas dependen de los materiales de partida, del progreso de la reacción y de la concentración del catalizador. Para cada caso individual pueden determinarse fácilmente mediante ensayos. Temperaturas superiores aumentan las velocidades de reacción y favorecen reacciones secundarias, tales como, por ejemplo, formación de olefina o formación de sus productos con color. Para retirar el agua de reacción es necesario que el alcohol se destile de la mezcla de reacción. La temperatura deseada o el intervalo deseado de temperaturas pueden ajustarse mediante la presión en el reactor. En el caso de alcoholes con puntos de ebullición bajos, la reacción puede realizarse a presión supra-atmosférica en el caso de alcoholes con puntos altos de ebullición, a presión reducida. A manera de ejemplo, en el caso de la reacción de anhídrido de ácido ftálico con una mezcla de nonanoles isoméricos se opera en un intervalo de temperaturas de 170 °C a 250 °C en el intervalo de presiones de 200 mbar a 3 bar.
- 25 Todos los reactores de una cascada pueden operarse a la misma temperatura. Pero, en términos generales se prefiere incrementar la temperatura constantemente desde el primero hasta el último reactor de una cascada, en cuyo caso se opera un reactor a igual o superior temperatura que el reactor colocado corriente arriba (respecto de la dirección de flujo de la mezcla de reacción). De manera conveniente, todos los reactores pueden operarse esencialmente a la misma presión, principalmente alrededor de la presión ambiental.
- 30 Después de terminar la reacción, la mezcla de reacción, la cual se compone esencialmente del éster deseado y del exceso de alcohol, contiene además del catalizador y/o de sus productos de reacción, también pequeñas cantidades de ácido o ácidos éster-carboxílicos y/o ácido carboxílico no convertido.
- 35 Para procesar estas cantidades de éster crudo se retira el exceso de alcohol, se neutralizan los compuestos ácidos, se destruye el catalizador y se separan los subproductos sólidos generados. En este caso, la mayor parte del alcohol no convertido se destila a presión atmosférica o al vacío. Pueden retirarse las últimas trazas de alcohol, por ejemplo, mediante destilación a vapor, en particular en el intervalo de temperaturas desde 120 hasta 225 °C al vacío. El retiro de alcohol puede llevarse a cabo como un primer paso o como un último paso de procesamiento.
- 40 La neutralización de las sustancias ácidas, tales como ácidos carboxílicos, ácidos éster-carboxílicos o de manera opcional de los catalizadores ácidos, se efectúa adicionando bases, por ejemplo carbonatos, hidrocbonatos o hidróxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos. Los medios de neutralización pueden emplearse en forma sólida o preferiblemente como solución, principalmente como solución acuosa. En este caso se usa con frecuencia hidróxido de sodio en una concentración de 1 a 30% en peso, preferiblemente de 20 a 30% en peso. El medio de neutralización se adiciona en una cantidad que corresponde a una vez hasta cuatro veces, principalmente una vez hasta dos veces la cantidad necesaria por estequiometría, la cual se determina mediante titulación.
- 45 Los ésteres de ácidos carboxílicos polibásicos preparados de esta manera, tales como por ejemplo ácido ftálico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido maleico y a partir de alcoholes, encuentran una amplia aplicación en resinas para recubrimiento (lacas) como componentes de pinturas y principalmente como plastificantes para plásticos. Plastificantes adecuados para PVC son ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo, ftalato de diisodocilo y ftalato de dipropilheptilo.
- La invención se ilustra mediante el dibujo adjunto y los siguientes ejemplos.
- 50 La figura 1 muestra una planta adecuada para llevar a cabo el proceso de la invención. La planta comprende una cascada de seis tanques con dispositivos de agitación 1, 2, 3, 4, 5 y 6, en los cuales la descarga se introduce desde el primer tanque hacia el segundo tanque, la descarga del segundo tanque se introduce al tercer tanque, etc. el alcohol se dosifica a los tanques con agitación 1, 2, 3, 4, 5 y 6 por medio del colector de alcohol 10 a través de las líneas de alimentación 11, 12, 13, 14, 15 y 16. El catalizador de esterificación se adiciona al primer tanque 1 por medio de la línea 8. Un componente ácido, por ejemplo anhídrido ftálico (PSA), se alimenta al primer tanque 1 por medio de la línea 7.
- 55

El espacio de vapor del primer tanque 1 se comunica por medio de la línea 21 con la columna de alcohol de recirculación 9, y los vapores ascienden desde el primer tanque 1 para ser extraídos por medio de la línea 21 y el reflujo de la columna de alcohol de recirculación 9 se reingresa también por medio de la línea 21 de vuelta al primer tanque 1. Los vapores extraídos 22, 23, 24, 25, 26 desde el segundo hasta el sexto tanque 2, 3, 4, 5, 6 se juntan por medio del colector de vapores 30 y asimismo se conducen por la línea 21 hacia la columna de alcohol de recirculación 9.

Los vapores unidos se introducen a un condensador 31, por ejemplo a un condensador refrigerado con aire. La corriente de fase mixta que sale del condensador 31 se separa en el separador de fases 32. La fase acuosa inferior se extrae a través de la línea 42. La fase orgánica superior se alimenta parcialmente a través de la línea 33 al tanque colector de alcohol de recirculación 34. Otra parte de la fase orgánica del separador de fases 32 se calienta en el intercambiador de calor opcional 35 y se despresuriza en el recipiente de despresurización 36. Debido a la despresurización, la fase orgánica desprende una fracción de vapor, en la que los componentes con puntos de ebullición bajos se acumulan, y una fracción líquida en la que se acumula alcohol. La fracción de vapor puede condensarse en el condensador posterior 37 y llevarse para ser utilizada. La fracción líquida se lleva a través de la línea 38 hacia el recipiente colector de alcohol de recirculación 34. El alcohol que se separa de la mezcla de éster crudo durante el procesamiento puede alimentarse a través de la línea 39 hacia el tanque colector de alcohol de recirculación 34 y de esa manera llevarse para su reutilización. A través de la línea 40 se alimenta el alcohol del tanque colector de alcohol de recirculación 34 hacia la cabeza o la región superior de la columna de alcohol de recirculación 9 donde se lleva en contracorriente a los vapores ascendientes y llega a través de la línea 21 de vuelta al primer tanque 1

### Ejemplos

#### Ejemplo 1: Preparación de ftalato de diisononilo

Para la preparación continua de 2000 g/h de ftalato de diisononilo (DINP) se utilizó una cascada de 4 tanques con dispositivos para agitación. En cada tanque de reacción se dosificó isononanol, en total 1380 g/h de isononanol. En el primer tanque de reacción se dosificaron 0,05 % en peso de titanato de isopropil-n-butilo, respecto de la mezcla de reacción. Además, en el primer tanque de reacción se dosificaron 708 g/h de anhídrido de ácido ftálico (PSA). Por medio de la columna de alcohol de recirculación en el primer reactor se pusieron aproximadamente 1330 g/h de corriente de recirculación de mezcla de isononanol como reflujo hacia la columna de alcohol de recirculación.

Los vapores del primer reactor se extrajeron por medio de la columna de alcohol de recirculación cuyo reflujo fue realimentado al primer reactor. La extracción de vapores desde el segundo hasta el cuarto reactor ocurrió igualmente a través de la columna de alcohol de recirculación.

Los vapores de la esterificación se condensaron en un condensador de agua y el condensado se refrigeró a una temperatura de 70 °C. Las fases orgánica y acuosa se separaron a presión atmosférica en un separador de fases. El agua fue descargada; parte de la fase orgánica (300 g/h; cerca de 95% de isononanol, 4% de isononeno) fue reintroducida a través de un tanque colector de alcohol directamente al paso de esterificación.

149 g/h de la fase orgánica se calentaron a 100 °C por medio de un calentador previo y fueron alimentados a un evaporador instantáneo de una sola etapa, que era operado a 100 mbar. La fase de vapor de este evaporador instantáneo fue condensada en un condensador posterior (aproximadamente 48 % de agua, 23 % de isononanol, 29 % de isononeno) y descargada del proceso (7,3 g/h, de estos 1,7 g/h de isononanol). La fase líquida, empobrecida de sustancias con puntos de ebullición bajos (isononenos) del evaporador instantáneo (141,7 g/h, 97 % de isononanol) fue conducida al recipiente colector de alcohol y desde allí reintroducida al paso de esterificación.

Por lo tanto se generó una pérdida de alcohol de 0,85 g por kg de DINP (correspondiente a 0,12 % molar del rendimiento).

#### Ejemplo comparativo 1

La preparación continua de DINP se efectuó de manera análoga al ejemplo 1, pero la fase orgánica extraída en el separador de fases fue reintroducida a la esterificación sin post-tratamiento. A fin de prevenir acumulación de isononenos en la corriente de recirculación de isononanol, una parte de la fase orgánica tuvo que descargarse de manera continua del proceso.

Los contenidos de isononeno de más de 5% en peso en la corriente de recirculación de isononanol pueden conducir a perjuicios notables en la calidad del producto. Para limitar el contenido de isononeno en la corriente de recirculación de isononanol a máximo 5% en peso, durante la preparación de 2000 g/h DINP tienen que descargarse 160 g/h de fase orgánica, lo cual corresponde a una pérdida de alcohol de 76 g por kg de DINP (9,93 % molar de rendimiento).

**Ejemplo 2:** Preparación de ftalato de dipropilheptilo (usando un evaporador instantáneo de etapa única para descargar componentes con bajos puntos de ebullición)

5 Para la producción continua de 1280 g/h de ftalato de dipropilheptilo a partir de PSA y 2-propilheptanol (2-PH) en presencia de titanato de isopropil-n-butilo en calidad de catalizador se utilizó una cascada de cuatro tanques con dispositivos para agitar. Los vapores se condensaron de la esterificación y el condensado se enfrió a una temperatura de 85 °C. En un separador de fases se separaron las fases orgánica y acuosa a presión atmosférica. El agua se descargó.

10 Una parte de la fase orgánica se calentó en un calentador preliminar a 120 °C y se despresurizó en un recipiente de despresurización, el cual se mantuvo a 80 mbar. La fase de vapor formada durante la despresurización fue condensada (0,1 % de agua, 27,8 % de 2-PH, 72,1 % de deceno) y se descargó del proceso (7,3 g/h, de estos 2 g/h de 2-PH). La fase líquida, empobrecida de sustancias con puntos de ebullición bajos de la despresurización fue introducida a un recipiente colector de alcohol y fue recirculada desde allí al paso de esterificación.

De esta manera se generó una pérdida de alcohol de 1,6 g por kg de ftalato de dipropilheptilo (correspondiente a 0,23 % molar del rendimiento).

15 **Ejemplo 3:** Preparación de ftalato de dipropilheptilo (con columna para la descarga de los componentes con puntos de ebullición bajos)

20 La preparación de 1280 g/h de ftalato de dipropilheptilo a partir de PSA y 2-propilheptanol se efectuó de manera análoga al ejemplo 2. Sin embargo, parte de la fase orgánica fue calentada a 130 °C por medio de un calentador preliminar y alimentada a la columna operada a 80 mbar. La fase de vapor de esta columna fue condensada (12,7 g/h) y separada en una fase orgánica y una fase acuosa en un separador de fases. La fase acuosa (2,1 g/h, 99,9 % en peso de agua, 0,1% en peso de deceno) fue descargada. Cerca de la mitad de la fase orgánica fue alimentada como reflujo hacia la columna mientras que la otra parte fue descargada del proceso (5,2 g/h, deceno puro).

25 El producto de fondo de la columna fue introducido al tanque colector de alcohol y desde allí fue recirculado al paso de esterificación (127,1 g/h, 86 % de 2-PH, 14 % de deceno). De esta manera, se impidió completamente la pérdida de alcohol por la descarga de los componentes con puntos de ebullición bajos.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para producir ésteres de ácido carboxílico mediante reacción de un ácido carboxílico o de un anhídrido de ácido carboxílico o de una mezcla de los mismos con un alcohol en presencia de un catalizador de esterificación, el cual se selecciona entre alcóxidos, carboxilatos y compuestos quelatos de titanio, zirconio, estaño, aluminio y zinc, en un sistema compuesto por uno o varios reactores, en cuyo caso el agua de reacción se destila como azeótropo alcohol-agua junto con los vapores, los vapores se condensan al menos parcialmente, el condensado se divide en una fase acuosa y una fase orgánica y la fase orgánica se reintroduce al menos parcialmente en el sistema de reacción, caracterizado porque se retiran al menos parcialmente los componentes con puntos de ebullición inferiores al del alcohol de la fase orgánica que va a reintroducirse, en cuyo caso los componentes con puntos de ebullición inferiores al del alcohol comprenden olefinas que se derivan del alcohol empleado por eliminación de agua.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, en el cual se condensan los vapores de manera incompleta, se descargan los componentes con puntos de ebullición inferiores al del alcohol con el vapor no condensado, el condensado se divide en una fase acuosa y una fase orgánica y la fase orgánica se reintroduce al menos parcialmente en el sistema de reacción.
- 15 3. Método según la reivindicación 1, en el cual los vapores se condensan al menos parcialmente, el condensado se divide en una fase acuosa y una fase orgánica, se trata al menos una parte de la fase orgánica evaporando y/o destilando los componentes con puntos de ebullición inferiores al del alcohol, y la fase orgánica tratada de esta manera se reintroduce al menos parcialmente en el sistema de reacción.
- 20 4. Método según la reivindicación 3, en el cual una parte de la fase orgánica se reintroduce sin modificarse en el sistema de reacción y otra parte de la fase orgánica se trata evaporando y/o destilando los componentes con puntos de ebullición inferiores al del alcohol, y la fase orgánica tratada de esta manera se reintroduce al menos parcialmente en el sistema de reacción.
- 25 5. Método según la reivindicación 3 o 4, en el cual se despresuriza al menos una parte de la fase orgánica en un recipiente de despresurización, en cuyo caso los componentes con puntos de ebullición inferiores al del alcohol se evaporan al menos parcialmente y la fase líquida no evaporada se reintroduce al menos parcialmente en el sistema de reacción.
- 30 6. Método según la reivindicación 5, en el cual la fase orgánica se calienta antes de la despresurización mediante intercambio de calor indirecto.
- 35 7. Método según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la fase orgánica se reintroduce al sistema de reacción a través de una columna, en la cual la fase orgánica reintroducida se conduce en contracorriente a al menos una parte del vapor.
8. Método según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el sistema de reacción comprende una cascada de varios reactores.
9. Método según la reivindicación 8, en el cual la fase orgánica se reintroduce exclusivamente o de manera preponderante en el primer reactor de la cascada.
- 40 10. Método según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el ácido carboxílico se selecciona entre ácidos monocarboxílicos con al menos 5 átomos de carbono, ácidos carboxílicos de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> alifáticos, ácidos monocarboxílicos aromáticos, ácidos dicarboxílicos aromáticos, ácidos tricarboxílicos aromáticos, ácidos tetracarboxílicos aromáticos y anhídridos de los mismos.
11. Método según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el alcohol se selecciona entre alcoholes de C<sub>4</sub>-C<sub>13</sub>, monoéteres de alquilenglicol, monoéteres de polialquilenglicol y mezclas de los mismos.

