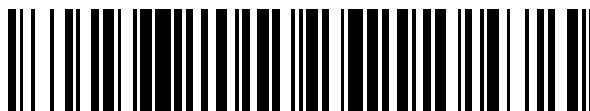


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 456**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/08** (2006.01)

**C07C 67/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2011** **E 11717325 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015** **EP 2550249**

54 Título: **Procedimiento de obtención de un éster de ácido carboxílico**

30 Prioridad:

**25.03.2010 FR 1052163**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.02.2016**

73 Titular/es:

**RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA  
(100.0%)**

**Av. Maria Coelho Aguiar 215, Bloco B - 1[deg]  
andar, Parte 1 - Jardim Sao Luiz  
Sao Paulo - SP, BR**

72 Inventor/es:

**MARENCO, CARLOS, EDUARDO;  
MARTINS, SERGIO;  
BRESCIANI, RENATO y  
SCHWARTZ, JOÉL**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 558 456 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de obtención de un éster de ácido carboxílico

5 La presente invención concierne a un procedimiento de obtención de un éster de ácido carboxílico. La invención está orientada particularmente a la obtención de los ésteres del ácido acético y más particularmente el acetato de etilo.

10 Los ésteres del ácido acético, en particular el acetato de etilo, se utilizan generalmente como disolventes orgánicos. En particular, el acetato de etilo se utiliza particularmente en el dominio de la cosmética, de la perfumería, en colas, pinturas y barnices.

15 Según la aplicación considerada, se exige una pureza más o menos elevada y es corriente requerir que la cantidad de ácido acético presente en el acetato de etilo sea inferior a 0,01% en peso.

Así, los procedimientos de obtención del acetato de etilo deben conducir a un producto de calidad. Dado que el acetato de etilo es un producto de consumo corriente, en grandes cantidades, es importante que su procedimiento de obtención sea lo más eficiente posible, en términos de productividad y de balance energético.

20 Los procedimientos clásicos de fabricación del acetato de etilo prevén una etapa de esterificación acoplada a una etapa de destilación, como se describe por ejemplo en la patente GB 1.173.089 o US 2.787.636. Puede tratarse igualmente de una destilación reactiva tal como se describe en la solicitud EP 1.220.829, WO 0.146.117 o WO 9.842.652.

25 Las etapas de reacción/destilación van seguidas generalmente de una etapa de separación de las fases orgánica y acuosa salidas de la cabeza de destilación, como se describe en la patente US 4.314.947.

Para responder a las exigencias de calidad del acetato de etilo, la patente US 1.400.849 describe la purificación ulterior del acetato de etilo para separar el resto del etanol por destilación.

30 Sin embargo, tales procedimientos consumen energía y existe la necesidad de reducir los costes energéticos de producción en este dominio.

35 El objetivo de la presente invención es por tanto proporcionar un procedimiento de obtención de un éster de ácido carboxílico que esté mejorado en términos de economía del procedimiento.

40 Con esta finalidad, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de obtención de un éster de ácido carboxílico a partir de una fase orgánica procedente de una reacción de esterificación entre un ácido carboxílico y un alcohol, comprendiendo dicha fase orgánica al menos mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico, caracterizado por el hecho de que el mismo comprende una etapa de separación en el curso de la cual la fase orgánica se empobrece en alcohol y se desembaraza del ácido carboxílico por una operación de extracción líquido/líquido por puesta en contacto de dicha fase orgánica con una fase acuosa que permite extraer el alcohol y el ácido carboxílico presentes en la fase orgánica hacia la fase acuosa y por el hecho de que la fase orgánica que comprende al menos mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente el alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico procede de las etapas siguientes:

a) reacción de esterificación entre el ácido carboxílico y el alcohol en presencia de un catalizador homogéneo o heterogéneo,

50 b) destilación del medio de reacción procedente de la etapa a), que permite obtener en cabeza de columna de destilación un flujo vapor que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico,

c) condensación del flujo vapor procedente de la etapa b)

d) separación de las fases orgánica y acuosa, concretamente mediante decantación

55 y por el hecho de que el alcohol y el ácido carboxílico se introducen en la etapa a) con un relación molar ácido carboxílico/alcohol comprendida entre 7 y 25; siendo el ácido carboxílico el ácido acético y eligiéndose el alcohol de entre el etanol, el butanol, el n-propanol y el ciclohexanol, y por el hecho de que la relación entre los caudales de las fases orgánica y acuosa al principio de la etapa de extracción líquido/líquido está comprendida entre 4 y 8

60 En el presente texto, se entiende por "una fase que comprende mayoritariamente un compuesto dado", una fase en la cual el compuesto dado representa al menos un 85% de su peso, con preferencia al menos 90% de su peso.

Por "una fase que comprende minoritariamente un compuesto dado", se entiende una fase en la cual el compuesto dado representa menos de 15% de su peso, con preferencia menos de 10% de su peso.

65

Por "trazas" se entiende menos de 0,02% en peso, particularmente entre 0,01 y 0,02% en peso del compuesto concernido.

5 Por "empobrecida en alcohol", se entiende que al menos 10% en peso del alcohol ha sido extraído de la fase orgánica hacia la fase acuosa, con preferencia al menos 20% en peso, y de modo aún más preferible al menos 30% en peso.

10 Por "desembarazada del ácido carboxílico" o "exenta", se entiende que la fase orgánica comprende menos de 0,01% en peso, particularmente entre 0,001 y 0,01% en peso de ácido carboxílico.

En el sentido de la presente invención, los porcentajes en peso se expresan como porcentaje en peso con relación al peso total de la fase (o de la corriente) en cuestión.

15 Conforme al procedimiento según la invención, la fase orgánica se empobrece en alcohol y se desembaraza del ácido carboxílico por una operación de extracción líquido/líquido.

20 La extracción líquido/líquido consiste en separar selectivamente uno o varios compuestos de una mezcla sobre la base de propiedades químicas o físicas. Se trata de la extracción de una sustancia que está disuelta en un disolvente, con ayuda de otro disolvente, denominado disolvente de extracción. El principio físico es la diferencia de solubilidad del producto a extraer entre las dos fases líquidas.

25 En el caso de la presente invención, se extrae el alcohol presente en la fase orgánica que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente el alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico con una fase acuosa que no contiene los compuestos a extraer y particularmente el alcohol. Con preferencia, la fase acuosa está constituida mayoritariamente por agua, tratándose ventajosamente de agua pura.

La fase acuosa y la fase orgánica se introducen con preferencia en contracorriente, por ejemplo en un extractor líquido/líquido que funciona en continuo.

30 Se obtiene por un lado, una fase orgánica enriquecida en éster de ácido carboxílico, empobrecida en alcohol y desembarazada del ácido carboxílico, y por otro lado una fase acuosa que comprende mayoritariamente agua, alcohol y trazas de ácido carboxílico.

35 Según un modo preferido de realización de la invención, la fase orgánica enriquecida en éster de ácido carboxílico, empobrecida en alcohol y desembarazada del ácido carboxílico tiene la composición siguiente:

- de 85 a 98% en peso, con preferencia de 90 a 95% en peso de éster de ácido carboxílico;
- de 0,5 a 3% en peso, con preferencia de 1 a 2% en peso de alcohol,
- de 2 a 8% en peso, con preferencia de 3 a 7% en peso de agua.

40 - Según un modo preferido de realización de la invención, la fase acuosa que comprende mayoritariamente agua, alcohol y trazas de ácido carboxílico tiene la composición siguiente:

- de 85 a 98% en peso, con preferencia de 90 a 95% en peso de agua,
- de 2 a 6% en peso, con preferencia de 3 a 5% en peso de alcohol,
- de 2 a 8% en peso, con preferencia de 4 a 6% en peso de éster de ácido carboxílico,
- trazas de ácido carboxílico.

La operación de extracción líquido/líquido puede conducirse a una temperatura comprendida entre 15 y 50°C, con preferencia entre 20 y 40°C.

50 Ventajosamente, la operación de extracción líquido/líquido se realiza a la presión atmosférica o a una presión ligeramente inferior o superior, por ejemplo a una presión comprendida entre 0,5 y 5 bares absolutos.

Según la invención, la ratio entre los caudales de las fases orgánica y acuosa al comienzo de la etapa de extracción líquido/líquido está comprendida entre 4 y 8. Esta ratio está optimizada para reducir el consumo global de energía.

55 El número de etapas teóricas del extractor líquido/líquido está optimizado igualmente a fin de reducir al menos en un 10%, con preferencia al menos en un 20% y en particular al menos en un 30% la cantidad de alcohol presente en la fase orgánica que se somete a la operación de extracción líquido/líquido.

60 Según un procedimiento de la invención, la etapa de extracción líquido/líquido permite generalmente purificar el éster de ácido carboxílico al menos un 1%, con preferencia de 1 a 2% (absoluto).

65 Según la invención, la fase orgánica que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico, proviene de un procedimiento de esterificación en presencia de un catalizador homogéneo o heterogéneo seguida por una destilación.

Más precisamente, el procedimiento comprende las etapas siguientes:

- 5 a) reacción de esterificación entre el ácido carboxílico y el alcohol en presencia de un catalizador homogéneo o heterogéneo,
- 10 b) destilación del medio de reacción procedente de la etapa a), que permite obtener en cabeza de la columna de destilación una corriente vapor que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico,
- 10 c) condensación de la corriente vapor procedente de la etapa b),
- d) separación de las fases orgánica y acuosa, particularmente por decantación.

- 15 Conforme a un modo de realización del procedimiento de la invención, se efectúa una reacción de esterificación del ácido carboxílico a), por un alcohol, con preferencia en presencia de un catalizador ácido.

El ácido carboxílico a esterificar es ácido acético.

- 20 El ácido carboxílico a esterificar se introduce ventajosamente puro o en solución acuosa muy concentrada. El procedimiento de la invención no excluye la presencia de agua en el ácido carboxílico. Sin embargo, es preferible utilizar ácido carboxílico puro por el hecho de la necesidad ulterior de eliminar el agua presente en el éster de ácido carboxílico obtenido al final del procedimiento.

- 25 El alcohol puesto en juego es un alcohol de cadena alquílica lineal o ramificada que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un alcohol de cadena cicloalquílica que tiene 5 ó 6 átomos de carbono.

Se prefieren particularmente los alcoholes de punto de ebullición bajo, particularmente inferior a 170°C, con preferencia inferior a 165°C.

- 30 Así, el alcohol de cadena alquílica se selecciona entre el etanol y el butanol, el n-propanol, preferentemente el etanol.

El alcohol de cadena cicloalquílica es el ciclohexanol.

- 35 Según la invención, el ácido carboxílico se introduce en exceso con relación al alcohol.  
Un exceso de uno de los reactivos puede ser ventajoso para desplazar el equilibrio de la reacción hacia la producción del éster de ácido carboxílico.

- 40 Así, la ratio molar entre el ácido carboxílico y el alcohol está comprendida entre 7 y 25, con preferencia entre 9 y 20.  
El límite superior, por razones económicas, se selecciona ventajosamente inferior a 25. La ratio definida precisamente corresponde a la ratio molar de los reactivos al comienzo de la reacción.

- 45 El catalizador que interviene en el procedimiento de la invención es un catalizador ácido protónico. Puede tratarse de un catalizador homogéneo o heterogéneo.

- Según un primer modo, el catalizador es un catalizador ácido heterogéneo.  
Los catalizadores ácidos heterogéneos de la invención son preferentemente resinas sulfónicas o zeolitas.  
Las zeolitas que pueden utilizarse son por ejemplo las citadas en el documento WO 2007/099071.  
Las resinas que convienen en la presente invención pueden estar constituidas por un esqueleto poliestirénico o poliacrílico que lleva grupos funcionales sulfónicos.
- 50

Así, pueden utilizarse las resinas ácidas sulfónicas SO<sub>3</sub>H o carboxílicas COOH que existen en el mercado, resinas comercializadas bajo diferentes denominaciones comerciales.

- 55 Pueden citarse, entre otras, las resinas de esterificación siguientes: Amberlyst® 15 de Rohm Haas, Amberlite® IR-120H de Rohm Haas, Lewatit® 2631 de Bayer y K1431 de Bayer.

La acidez de estas resinas está comprendida por ejemplo entre 1 y 10 eq/kg (H+).

- 60 Estas resinas se utilizan particularmente en lecho fijo o fluidizado, con preferencia en lecho fijo.

Según un segundo modo, el catalizador es un catalizador ácido homogéneo.

- 65 Por ácido fuerte, se designa en la presente invención un ácido que presenta un pKa en agua inferior a 2, con preferencia inferior a 1.

El pKa se define como sigue:  $pK_a = -\log K_a$ , siendo  $K_a$  la constante de disociación iónica del par ácido/base a la temperatura ambiente (generalmente 25°C), cuando se utiliza agua como disolvente.

5 Entre los ácidos que responden a esta definición, es preferible utilizar un ácido que no conduzca a reacciones parásitas molestas para el procedimiento de esterificación y en particular que no presente carácter oxidante, como el ácido nítrico.

10 Como ácido fuerte homogéneo se puede citar más particularmente el ácido sulfúrico, los ácidos sulfónicos y sus mezclas.

15 Como ácidos sulfónicos, se pueden mencionar particularmente el ácido fluorosulfónico, el ácido clorosulfónico o el ácido trifluorometanosulfónico, el ácido metanosulfónico, el ácido etanosulfónico, el ácido canfenosulfónico, el ácido bencenosulfónico, los ácidos toluenosulfónicos, los ácidos xilenosulfónicos, y los ácidos naftalenosulfónicos.

Entre estos ácidos, el catalizador preferido se elige entre el ácido paratoluenosulfónico o el ácido metanosulfónico, con preferencia el ácido metanosulfónico.

20 La cantidad de catalizador introducida está comprendida con preferencia entre 0,1 y 2% en peso con relación al medio de reacción al comienzo de la reacción.

Es posible introducir otros compuestos en la reacción, por ejemplo inhibidores de corrosión. Puede tratarse particularmente de sulfato de cobre (II).

25 Conforme al procedimiento de la invención, la reacción de esterificación puede conducirse según un modo continuo o discontinuo.

Según un modo preferido de realización de la invención, el procedimiento es un procedimiento continuo.

30 En el procedimiento de la invención, el ácido carboxílico y el alcohol pueden introducirse solos o en mezcla, preferentemente en mezcla.

35 Según un modo de realización de la invención, la etapa a) de esterificación tiene lugar en presencia de un catalizador ácido a una temperatura al menos igual a 50°C.

De manera ventajosa, la temperatura de la reacción está comprendida entre 50 y 150°C, con preferencia entre 100 y 130°C.

40 La reacción se conduce preferentemente a la presión atmosférica. Una presión ligeramente superior o inferior a la presión atmosférica puede ser igualmente conveniente. Así, el procedimiento de la invención puede realizarse, por ejemplo, a una presión absoluta comprendida entre 0,5 y 5 bares absolutos.

45 Según un modo de realización de la invención, la mezcla de reacción obtenida anteriormente en la etapa a) se somete a continuación a una operación de destilación b) a fin de obtener en la cabeza de la destilación una corriente vapor que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico.

50 La operación de destilación b) se realiza preferentemente en una columna de destilación. El punto de alimentación en el que se introduce la mezcla de reacción se encuentra por regla general sensiblemente a la mitad de la altura de la columna de destilación. El mismo puede estar situado igualmente más abajo y a una altura comprendida entre la mitad de la altura y el pie de la columna.

55 La temperatura en el pie de destilación está comprendida con preferencia entre 50 y 150°C, con preferencia entre 100 y 130°C.

La presión definida en la cabeza de la destilación está comprendida con preferencia entre 0,5 y 5 bares absolutos, estando comprendida ventajosamente la presión en la cabeza de la destilación entre 1 y 2 bares absolutos.

60 De manera ventajosa, la operación de destilación b) permite la obtención:

- de una corriente vapor en la cabeza de la destilación que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico, y minoritariamente alcohol y eventualmente agua, y

65 - de un medio en el fondo de la destilación que comprende mayoritariamente ácido carboxílico, y minoritariamente alcohol y éster y eventualmente catalizador.

En el procedimiento de la invención, la corriente vapor en cabeza de la destilación comprende particularmente:

- 75 a 98% en peso de éster del ácido carboxílico,
- 0 a 17% en peso de agua,
- 5 - 0 a 8% en peso de alcohol,
- trazas de ácido carboxílico.

La corriente vapor en cabeza de la destilación comprende, todavía más preferentemente:

- 10 - 85 a 95% en peso del éster de ácido carboxílico,
- 0 a 10% en peso de agua,
- 0 a 5% en peso de alcohol,
- trazas de ácido carboxílico.

- 15 Por "trazas de ácido carboxílico", se entiende menos de 0,02% en peso, con preferencia entre 0,001 y 0,02% en peso de ácido carboxílico.

En el procedimiento de la invención, el medio en el fondo de la destilación comprende particularmente:

- 20 - 60 a 98% en peso de ácido carboxílico,
- 0 a 15% en peso del éster de ácido carboxílico,
- 0 a 10% en peso de agua,
- 0 a 15% en peso de alcohol.

El medio del fondo de la destilación comprende preferentemente:

- 25 - 80 a 95% en peso de ácido carboxílico,
- 2 a 15% en peso de éster de ácido carboxílico,
- 2 a 8% en peso de agua,
- 0,1 a 2% en peso de alcohol.

- 30 El medio del fondo de la destilación puede contener además hasta 2% en peso de catalizador.

Según la invención, la reacción de esterificación a) se conduce en presencia de un exceso de ácido carboxílico, y el medio en el fondo de la destilación se extrae ventajosamente y se recicla por reintroducción aguas arriba o en el curso de la reacción a), con preferencia aguas arriba.

- 35 Por "aguas arriba" se entiende que el medio en el fondo de la destilación se introduce en la mezcla de ácido carboxílico y alcohol antes que haya reaccionado la misma.

- 40 En este caso, la ratio entre el caudal de alimentación de la mezcla de reacción (ácido carboxílico + alcohol) y el caudal de la corriente de reciclo está comprendida ventajosamente entre 4 y 20, con presencia entre 5 y 15.

- 45 En este modo de realización, la ratio molar ácido carboxílico/alcohol es o bien la ratio en la mezcla que comprende el ácido carboxílico y el alcohol antes de la reacción cuando los reactivos se introducen en mezcla, o bien la ratio al comienzo de la reacción cuando los reactivos se introducen en la reacción por separado. Esta ratio tiene en cuenta el aporte de ácido carboxílico y alcohol provenientes del reciclo. Esta ratio molar ácido carboxílico/alcohol está comprendida entre 7 y 25, y más preferentemente entre 9 y 20.

- 50 La corriente vapor procedente de la etapa b) se condensa ventajosamente en forma líquida rebajando su temperatura a una temperatura comprendida por ejemplo entre 15°C y 40°C por paso a través de uno o varios condensadores.

- 55 La corriente líquida así obtenida se envía a continuación hacia un medio de separación de fases líquidas, con preferencia un decantador que separa la fase orgánica que contiene mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico y la fase acuosa que contiene mayoritariamente agua y minoritariamente alcohol y ácido carboxílico.

De manera ventajosa, la fase orgánica se reintroduce en parte en la cabeza de destilación a fin de asegurar el funcionamiento de la columna a reflujo.

- 60 La tasa de reflujo está comprendida con preferencia entre 1 y 8, ventajosamente entre 2 y 6.

- 65 Conforme a la invención, el resto de la fase orgánica procedente de la etapa d) constituida mayoritariamente por el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico, sufre a continuación una etapa de extracción líquido/líquido como se ha descrito anteriormente.

Según el procedimiento de la invención, la fase orgánica que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico, que procede de la etapa d) se empobrece en alcohol y se desembaraza del ácido carboxílico por una operación de extracción líquido/líquido por puesta en contacto de dicha fase orgánica con una fase acuosa que permite extraer el alcohol y el ácido carboxílico presentes en la fase orgánica hacia la fase acuosa.

Según un modo particular de realización de la invención, la fase acuosa utilizada para la extracción líquido/líquido puede provenir en su totalidad o en parte de la fase acuosa procedente de la etapa de separación de la fase d), habiendo sufrido con preferencia esta fase acuosa una purificación por ejemplo por paso a través de un dispositivo de arrastre, particularmente una columna de separación del agua y del alcohol que contiene la misma.

A la salida del dispositivo de arrastre, la fase que comprende mayoritariamente alcohol puede reciclarse ventajosamente por reintroducción al principio de la reacción y la fase que comprende mayoritariamente agua puede utilizarse para la extracción líquido/líquido.

Según un modo preferido de realización del procedimiento de la invención, la fase orgánica empobrecida en alcohol y desembarazada de ácido carboxílico recuperada a la salida de la etapa de extracción líquido/líquido se somete a una operación de destilación, por ejemplo en una columna de destilación. Durante esta etapa, se eliminan el agua y el alcohol residuales que no han podido ser eliminados durante la etapa de extracción líquido/líquido tal como se describe anteriormente en la presente descripción, y se recupera el éster de ácido carboxílico purificado. El agua y el alcohol se eliminan en cabeza de la destilación y el éster de ácido carboxílico purificado se recupera en el fondo de la destilación.

Por "purificado" en el sentido de la presente invención, se entiende que el éster de ácido carboxílico así recuperado comprende menos de 0,1% en peso de alcohol, con preferencia entre 0,015% y 0,100% en peso de alcohol, y menos de 0,1% en peso de agua, con preferencia entre 0,010% y 0,100% en peso, y está exento de ácido carboxílico.

Según un modo preferido de realización, el procedimiento de la invención comprende las etapas siguientes:

- a) reacción de esterificación entre el ácido carboxílico y el alcohol, con preferencia en presencia de un catalizador,
- b) destilación del medio de reacción procedente de la etapa a), permitiendo obtener en cabeza de la columna de destilación una corriente vapor que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol, agua, y trazas de ácido carboxílico,
- c) condensación de la corriente vapor procedente de la etapa b),
- d) separación de las fases orgánica y acuosa, particularmente por decantación,
- e) extracción líquido/líquido de la fase orgánica procedente de la etapa d),
- f) destilación de la fase orgánica procedente de la etapa e),
- g) recuperación del éster de ácido carboxílico purificado.

Se describe igualmente aquí un dispositivo para la realización del procedimiento de la invención.

Este dispositivo, que se presenta con la mayor frecuencia en la forma de una instalación de dimensiones industriales, comprende un dispositivo de extracción líquido/líquido, medios de alimentación del dispositivo de extracción líquido/líquido con fase orgánica que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico, y medios de alimentación del dispositivo de extracción líquido/líquido en fase acuosa, así como medios de recuperación de las fases acuosa y orgánica a la salida del dispositivo de extracción líquido/líquido.

Con preferencia, este dispositivo comprende igualmente aguas arriba un reactor, una columna de destilación cuya parte alta está unida a medios para tratar la corriente vapor procedente de la columna de destilación, a saber al menos un condensador cuya salida está unida a un separador de fase líquido/líquido, con preferencia un decantador, unido a su vez al dispositivo de extracción líquido/líquido.

### Descripción de las figuras

La invención se ilustrará con mayor detalle por la vía de la descripción que sigue, hecha con referencia a las figuras 1 y 2.

La figura 1 es una representación esquemática de un dispositivo preferido para la realización del procedimiento según la invención que comprende un reactor 1, una columna de destilación 2 y cuya parte alta está unida a medios para tratar la corriente vapor procedente de la columna de destilación 2, a saber al menos un condensador 4 cuya salida está unida a un decantador 5.

El alcohol A y el ácido carboxílico B forman una corriente ( $F_0$ ) que se introduce por 0 en un reactor 1.

El reactor es preferentemente adiabático. El mismo puede ser del tipo perfectamente agitado o del tipo pistón, con preferencia del tipo pistón. La corriente ( $F_1$ ) procedente de la reacción se introduce en 1a en una columna de destilación 2.

Esta etapa está orientada a obtener en cabeza de la destilación una corriente vapor ( $F_2$ ) que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico esperado y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico. En el fondo de la destilación, la corriente líquida ( $F_3$ ) comprende mayoritariamente el ácido carboxílico.

El experto en la técnica está totalmente capacitado para seleccionar los medios a utilizar en función de la separación a efectuar.

Se recordará simplemente lo que sigue. El tamaño (particularmente el diámetro) de las columnas de destilación depende de la corriente circulante y de la presión interna. Su dimensionamiento se hará por tanto principalmente de acuerdo con el caudal de mezcla a tratar. El parámetro interno que es el número de etapas teóricas está determinado particularmente por la pureza del compuesto de partida y las purezas de los productos que deban obtenerse en la cabeza y el fondo de la destilación.

Se precisará que la columna puede estar rellena indiferentemente con platos o con relleno ordenado o tejido, como es perfectamente conocido por el experto en la técnica.

Una vez determinada la instalación, el experto en la técnica ajusta los parámetros de funcionamiento de la columna. Así pues, la columna de destilación podrá ser ventajosamente, pero sin carácter limitante, una columna que tenga las especificaciones siguientes:

- número de etapas teóricas: de 1 a 40, con preferencia de 2 a 20,
- tasa de reflujo R comprendida entre 1 y 8, con preferencia entre 2 y 6.

La tasa de reflujo se define por la ratio del caudal de materia reinyectada de la cabeza de la columna hacia el interior de la columna y del caudal de fase orgánica que sale realmente del decantador.

Para efectuar la destilación, el aporte de calorías en el fondo de la columna puede realizarse particularmente por un intercambiador de tubos de calandra, un intercambiador de placas, un intercambiador de serpentín o por cualquier otro dispositivo equivalente. El calentamiento puede hacerse con vapor o con un fluido caloportador.

Un modo de realización preferido consiste en calentar la mezcla en el fondo de la destilación en un intercambiador térmico 3 por retirada de una corriente ( $F_4$ ) en el fondo que circula en bucle. En un modo más preciso, la corriente ( $F_3$ ) sale por el fondo de la destilación y una fracción ( $F_4$ ) atraviesa de abajo hacia arriba un intercambiador térmico y a la salida del intercambiador se introduce en la forma de una mezcla líquido-vapor en la parte inferior de la columna de destilación.

Otro modo de realización consiste en efectuar una circulación forzada de la corriente ( $F_3$ ) en el intercambiador con ayuda de una bomba.

La corriente vapor ( $F_2$ ), en la cabeza de la columna, que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico, se condensa a fin de recuperar una corriente líquida, de la cual una fracción ( $F_5$ ) se introduce lateralmente en la cabeza de la columna para asegurar el reflujo en la columna, y la otra fracción ( $F_6$ ) se trata en una etapa ulterior de purificación del éster de ácido carboxílico.

En la cabeza de la destilación, la recuperación de la corriente que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico, a partir de la corriente ( $F_2$ ) se hace por condensación, por ejemplo por paso a través de uno o varios condensadores 4.

La fase vapor ( $F_2$ ) se enfría y se transforma en forma líquida por enfriamiento rebajando su temperatura a una temperatura comprendida por ejemplo entre 15°C y 40°C.

Esta operación se conduce por paso a través de un condensador que es un aparato clásico por ejemplo un intercambiador tubular alimentado por un fluido caloportador (generalmente agua) mantenido a una temperatura próxima a la temperatura de enfriamiento seleccionada.

El número y el tamaño de los condensadores se seleccionan en función de las capacidades refrigerantes de los líquidos de enfriamiento que circulan en los condensadores.

En el caso de condensadores en serie, la fase vapor a la salida del primer condensador se introduce en el segundo condensador.



A la salida del o de los condensadores se recupera la corriente líquida ( $F_7$ ).

La corriente líquida ( $F_7$ ) se introduce en un decantador 5 que separa la fase acuosa ( $F_8$ ) de la fase orgánica ( $F_6 + F_9$ ).

5 El éster esperado presente en la corriente ( $F_9$ ) se envía hacia un dispositivo de extracción líquido/líquido 6 alimentado, por ejemplo en contracorriente, por una corriente ( $F_{10}$ ) de agua C.

10 A la salida del extractor líquido/líquido 6, se obtiene una corriente ( $F_{12}$ ) que comprende mayoritariamente agua y minoritariamente alcohol y trazas de ácido carboxílico, y una corriente ( $F_{11}$ ) que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico, empobrecido en alcohol, en agua y en ácido carboxílico, que se envía ulteriormente hacia una columna de destilación 7, de la cual se recupera: en la cabeza de la destilación una corriente ( $F_{14}$ ) que comprende cantidades residuales de alcohol y de agua, y en el fondo de la destilación una corriente ( $F_{13}$ ) que comprende el éster purificado.

15 La figura 2 es una representación esquemática de otro dispositivo preferido para la realización del procedimiento según la invención que comprende un reactor 1, una columna de destilación 2 cuya parte alta está unida a medios para tratar la corriente vapor procedente de la columna de destilación 2, a saber al menos un condensador 4 cuya salida está unida a un decantador 5.

20 El alcohol A y el ácido carboxílico B forman una corriente ( $F_0$ ) que se introduce por 0 en un reactor 1.

25 El reactor es preferiblemente adiabático. Puede tratarse del tipo perfectamente agitado o del tipo pistón, con preferencia del tipo pistón. La corriente ( $F_1$ ) procedente de la reacción se introduce por 1a en una columna de destilación 2.

Esta etapa está orientada a obtener en la cabeza de la destilación una corriente vapor ( $F_2$ ) que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico esperado y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico. En el fondo de la destilación, la corriente líquida ( $F_3$ ) comprende mayoritariamente el ácido carboxílico.

30 La columna de destilación es ventajosamente, pero sin carácter limitante, una columna que tiene las especificaciones siguientes:

- número de etapas teóricas: de 1 a 40, con preferencia de 2 a 20,
- tasa de reflujo R comprendida entre 1 y 8, con preferencia entre 2 y 6.

35 Un modo de realización preferido consiste en calentar la mezcla en el fondo de la destilación en un intercambiador térmico 3 por toma de una corriente ( $F_4$ ) en el fondo que circula en bucle. Más precisamente, la corriente ( $F_3$ ) sale por el fondo de la destilación y una fracción ( $F_4$ ) atraviesa de abajo hacia arriba un intercambiador térmico y a la salida del intercambiador se introduce en forma de una mezcla líquido-vapor en la parte inferior de la columna de destilación.

Otro modo de realización consiste en efectuar una circulación forzada de la corriente ( $F_3$ ) en el intercambiador con ayuda de una bomba.

45 De manera ventajosa, la corriente ( $F_5$ ) a la salida del intercambiador se reencamina aguas arriba del reactor 1 por ejemplo por medio de bombas. Si la corriente ( $F_5$ ) se reencamina aguas arriba del reactor 1, entonces la ratio del caudal en la corriente ( $F_5$ ) al caudal de la corriente ( $F_0$ ) está comprendida con preferencia entre 4 y 20.

50 La corriente vapor ( $F_2$ ) en la cabeza de la columna, que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico se condensa a fin de recuperar una corriente líquida, una de cuyas fracciones ( $F_6$ ) se introduce lateralmente en cabeza de la columna para asegurar el reflujo en la columna, y la otra fracción ( $F_9$ ) se trata en una etapa ulterior de purificación del éster de ácido carboxílico.

55 En cabeza de la destilación, la recuperación de la corriente que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico a partir de la corriente ( $F_2$ ) se hace por condensación, por ejemplo por paso a través de uno o varios condensadores 4.

60 Se enfría la fase vapor ( $F_2$ ) y se transforma en forma líquida por enfriamiento reduciéndose su temperatura a una temperatura comprendida por ejemplo entre 15°C y 40°C.

Esta operación se realiza como se ha descrito para la figura 1.

A la salida del o de los condensadores se recupera la corriente líquida ( $F_7$ ).

La corriente líquida ( $F_7$ ) se introduce en un decantador 5 que separa la fase acuosa ( $F_8$ ) de la fase orgánica ( $F_6 + F_9$ ).

5 La fase ( $F_8$ ) puede tratarse de nuevo por paso a través de un dispositivo de arrastre 8 que permite recuperar por una parte una fase que comprende mayoritariamente agua ( $F_{16}$ ) y por otra parte una fase que comprende mayoritariamente alcohol y éster de ácido carboxílico en mezcla ( $F_{15}$ ). La corriente ( $F_{15}$ ) puede reencaminarse aguas arriba del reactor 1 por ejemplo por medio de bombas.

10 El éster esperado presente en la corriente ( $F_9$ ) se envía hacia un dispositivo de extracción líquido/líquido 6 alimentado, por ejemplo en contracorriente, por una corriente ( $F_{10}$ ) de agua C, que puede provenir en su totalidad o en parte de la corriente ( $F_{16}$ ).

15 A la salida del extractor líquido/líquido 6, se obtiene una corriente ( $F_{12}$ ) que comprende mayoritariamente agua y minoritariamente alcohol y trazas de ácido carboxílico y una corriente ( $F_{11}$ ) que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico, empobrecido en alcohol, en agua y en ácido carboxílico, que se envía ulteriormente hacia una columna de destilación 7 de la que se recuperan: en la cabeza de la destilación una corriente ( $F_{14}$ ) que comprende cantidades residuales de alcohol y de agua, y por fondo de la destilación una corriente ( $F_{13}$ ) que comprende el éster purificado.

20 **Ventajas**

El procedimiento de la invención es particularmente interesante debido a las ventajas que proporciona.

25 Una de las ventajas del procedimiento de la presente invención es que se consume menos energía.

En efecto, la presencia de la etapa de extracción líquido/líquido hace que la segunda destilación de la fase orgánica procedente de la etapa de extracción líquido/líquido sea mucho más económica desde el punto de vista energético.

30 Los ejemplos que siguen ilustran la invención, sin embargo no la limitan.

### **Ejemplos**

35 Para una mejor comprensión, los ejemplos que siguen se describen con referencia a la figura 2. Los ejemplos siguientes se dan para una producción final de 100 kg/k de acetato de etilo.

#### **Ejemplo 1 según la invención (E-1):**

40 Se alimenta un reactor de esterificación 1 por introducción simultánea de etanol A con un caudal de 56 kg/h y de ácido acético B con un caudal de 69 kg/h. El caudal total de alimentación se denomina caudal ( $F_0$ ).

Se introducen igualmente en el reactor de esterificación 1, 2,3 kg de ácido metanosulfónico como catalizador. El reactor de esterificación 1 tiene una capacidad de 230 kg.

45 Se inyecta regularmente ácido metanosulfónico y se purga a fin de mantener la actividad catalítica.

La temperatura de entrada en el reactor es de 117°C. El reactor es adiabático.

50 La corriente de salida del reactor de esterificación ( $F_1$ ) alimenta a continuación una columna de esterificación 2. Esta columna comprende 16 etapas teóricas. La misma funciona a una presión de 1,5 bares absolutos y a una temperatura en el fondo de la columna de 118°C.

La corriente proveniente del fondo de la columna de esterificación ( $F_5$ ) y que contiene mayoritariamente ácido acético se recicla hacia la entrada del reactor de esterificación 1.

55 El reciclaje de dicho corriente ( $F_5$ ) se efectúa de tal manera que la ratio molar de ácido acético a etanol sea de 16 a la entrada 0 del reactor 1. En estas condiciones, la ratio másica entre el caudal de reciclaje ( $F_5$ ) y el caudal de alimentación ( $F_0$ ) es de 12.

60 La corriente de cabeza de la columna ( $F_2$ ) que contiene mayoritariamente acetato de etilo (90% en peso), agua de reacción (8% en peso) y 2,0% en peso de etanol no convertido se condensa en un intercambiador 4 y se envía luego a un decantador 5 en el cual se separan dos fases.

65 La fase acuosa ( $F_8$ ) contiene mayoritariamente agua y minoritariamente etanol y acetato de etilo. Esta fase acuosa ( $F_8$ ) se envía hacia una columna de destilación con vistas a separar el agua ( $F_{16}$ ) y una corriente que comprende mayoritariamente etanol no convertido y acetato de etilo que se recicla al reactor de esterificación ( $F_{15}$ ).

La fase acuosa ( $F_6 + F_9$ ) a la salida del decantador 5 contiene mayoritariamente acetato de etilo y, a saturación, agua, etanol y trazas de ácido acético.

- 5 Una parte ( $F_6$ ) de esta fase orgánica se envía de nuevo a la cabeza de la columna para asegurar el reflujo con una tasa de reflujo ( $F_6$ )/ ( $F_9$ ) de 3,6.

La otra parte ( $F_9$ ) de la fase orgánica se envía a continuación hacia un extractor líquido/líquido 6 que funciona en contracorriente a una temperatura del orden de 30°C, y a la presión atmosférica.

- 10 La ratio entre los caudales de las fases orgánica y acuosa al comienzo de la etapa de extracción líquido/líquido es de 6. La corriente ( $F_{10}$ ) de agua C proviene de la corriente ( $F_{16}$ ).

- 15 A la salida del extractor líquido/líquido 6, se obtiene una corriente ( $F_{12}$ ) que comprende mayoritariamente agua y una corriente ( $F_{11}$ ) que comprende mayoritariamente el éster que se envía ulteriormente hacia una columna de destilación 7 a fin de eliminar el agua y el etanol que contiene para obtener la calidad deseada del producto final ( $F_{13}$ ).

- 20 El contenido de etanol en el acetato de etilo después de esta destilación final es inferior a 0,03% en peso.

**Ejemplo 1 comparativo - Procedimiento sin extracción líquido/líquido (EC-1):**

Se reproduce el procedimiento según el ejemplo 1 con exclusión de la extracción líquido/líquido. La parte ( $F_9$ ) de la fase orgánica se destila a continuación directamente a fin de eliminar el agua y el etanol que contiene la misma para obtener la calidad deseada del producto final.

- 25 **Ejemplo 2 (E-2):**

Se reproduce el procedimiento arriba descrito en el ejemplo 1 para una ratio molar ácido acético/alcohol de 7 a la entrada 0 del reactor 1.

- 30 **Ejemplo 2 comparativo (EC-2):**

Se reproduce el procedimiento arriba descrito en el ejemplo 1 comparativo para una ratio molar ácido acético/alcohol de 7 a la entrada 0 del reactor 1.

- 35 **Ejemplo 3 (E-3):**

Se reproduce el procedimiento arriba descrito en el ejemplo 1 para una ratio molar ácido acético/alcohol de 25 a la entrada 0 del reactor 1.

- 40 **Ejemplo 3 comparativo (EC-3):**

Se reproduce el procedimiento arriba descrito en el ejemplo 1 comparativo para una ratio molar ácido acético/alcohol de 25 a la entrada 0 del reactor 1.

- 45 **Ejemplo 4 (E-4):**

Se reproduce el procedimiento arriba descrito en el ejemplo 1 para una ratio molar ácido acético/alcohol de 5 a la entrada 0 del reactor 1.

- 50 **Ejemplo 4 comparativo (EC-4):**

Se reproduce el procedimiento arriba descrito en el ejemplo 1 comparativo para una ratio molar ácido acético/alcohol de 5 a la entrada 0 del reactor 1.

- 55 **Resultados:**

Los resultados se presentan en la tabla siguiente en la cual la comparación entre los ejemplos debe entenderse siendo iguales por lo demás todos los restantes parámetros. Se ha medido el consumo global de vapor del conjunto de instalación para cada uno de los ejemplos.

- 60

Parámetros	Unidad	E-4	EC-4	E-2	EC-2	E-1	EC-1	E-3	EC-3
Ratio ácido acético/etanol	mol/mol	5	5	7	7	16	16	25	25
$(F_5)/(F_0)$	kg/kg	3	2,8	4,4	4,4	12	12	20	20
TT etanol	%	86,1	87,5	86,6	86,9	83,3	83,7	75,1	76,1
Etanol en cabeza de columna ( $F_2$ )	% peso	3,2	3,4	2,6	2,9	1,8	2,0	1,8	1,8
Ácido acético en la corriente ( $F_9$ )	ppm	49	50	48	50	50	49	48	50
Ácido acético en la corriente ( $F_{11}$ )	ppm	31	-	29	-	28	-	29	-
Etanol después de extracción	% peso	2,0	-	1,6	-	1,1	-	1,1	-
Etanol después de destilación final	% peso	0,03	0,6	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Consumo global de vapor	MWh/t	1,6	2,5	1,4	2,3	1,3	1,5	1,3	1,5

Se constata que los procedimientos de los ejemplos según la invención permiten disminuir el consumo global de vapor de la instalación (medido para el conjunto de los dispositivos de la instalación), comparados con procedimientos sin extracción líquido/líquido, siendo iguales todas las características restantes.

- 5 Se constata igualmente que el aumento de la ratio molar ácido acético/etanol a la entrada del reactor de esterificación permite disminuir el consumo energético de la columna de destilación final del acetato de etilo y por consiguiente el consumo global de la unidad.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de obtención de un éster de ácido carboxílico a partir de una fase orgánica procedente de una  
reacción de esterificación entre un ácido carboxílico y un alcohol, comprendiendo dicha fase orgánica al menos  
mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico,  
caracterizado por el hecho de que comprende una etapa de separación en el curso de la cual la fase orgánica se  
empobrece en alcohol y se desembaraza del ácido carboxílico por una operación de extracción líquido/líquido por  
10 puesta en contacto de dicha fase orgánica con una fase acuosa que permite extraer el alcohol y el ácido carboxílico  
presentes en la fase orgánica hacia la fase acuosa
- y por el hecho de que la fase orgánica que comprende al menos mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y  
minoritariamente el alcohol, agua y trazas de ácido carboxílico procede de las etapas siguientes:
- 15 a) reacción de esterificación entre el ácido carboxílico y el alcohol en presencia de un catalizador homogéneo o  
heterogéneo,  
b) destilación del medio de reacción procedente de la etapa a), que permite obtener en cabeza de columna de  
destilación un flujo vapor que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico y minoritariamente alcohol,  
agua y trazas de ácido carboxílico,  
20 c) condensación del flujo vapor procedente de la etapa b)  
d) separación de las fases orgánica y acuosa, concretamente mediante decantación  
y por el hecho de que el alcohol y el ácido carboxílico se introducen en la etapa a) con un relación molar ácido  
carboxílico/alcohol comprendida entre 7 y 25; siendo el ácido carboxílico el ácido acético y eligiéndose el alcohol  
entre el etanol, el butanol, el n-propanol y el ciclohexanol,  
25 y por el hecho de que la relación entre los caudales de las fases orgánica y acuosa al principio de la etapa de  
extracción líquido/líquido está comprendida entre 4 y 8.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que después de la extracción  
líquido/líquido, se obtiene por una parte una fase orgánica enriquecida en éster de ácido carboxílico, empobrecida  
30 en alcohol y desembarazada del ácido carboxílico, y por otra parte una fase acuosa que comprende  
mayoritariamente agua, alcohol y trazas de ácido carboxílico.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por el hecho de que la operación  
de extracción líquido/líquido se conduce a una temperatura comprendida entre 15 y 50°C, con preferencia entre 20 y  
35 40°C y se realiza a una presión comprendida entre 0,5 y 5 bares absolutos.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el alcohol y  
el ácido carboxílico se introducen con una ratio molar ácido carboxílico/alcohol comprendida entre 9 y 20.
- 40 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la fase  
acuosa que permite extraer el alcohol y el ácido carboxílico presentes en la fase orgánica hacia la fase acuosa es  
agua o proviene en su totalidad o en parte de la fase acuosa procedente de la etapa d) que ha sufrido una  
purificación.
- 45 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el alcohol es  
etanol.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que la fase  
orgánica empobrecida en alcohol y desembarazada del ácido carboxílico recuperada a la salida de la etapa de  
50 extracción líquido/líquido se somete a una operación de destilación que permite recuperar en cabeza de la  
destilación agua y alcohol que no han podido ser eliminados durante la etapa de extracción líquido/líquido, y en el  
fondo de la destilación el éster de ácido carboxílico purificado.

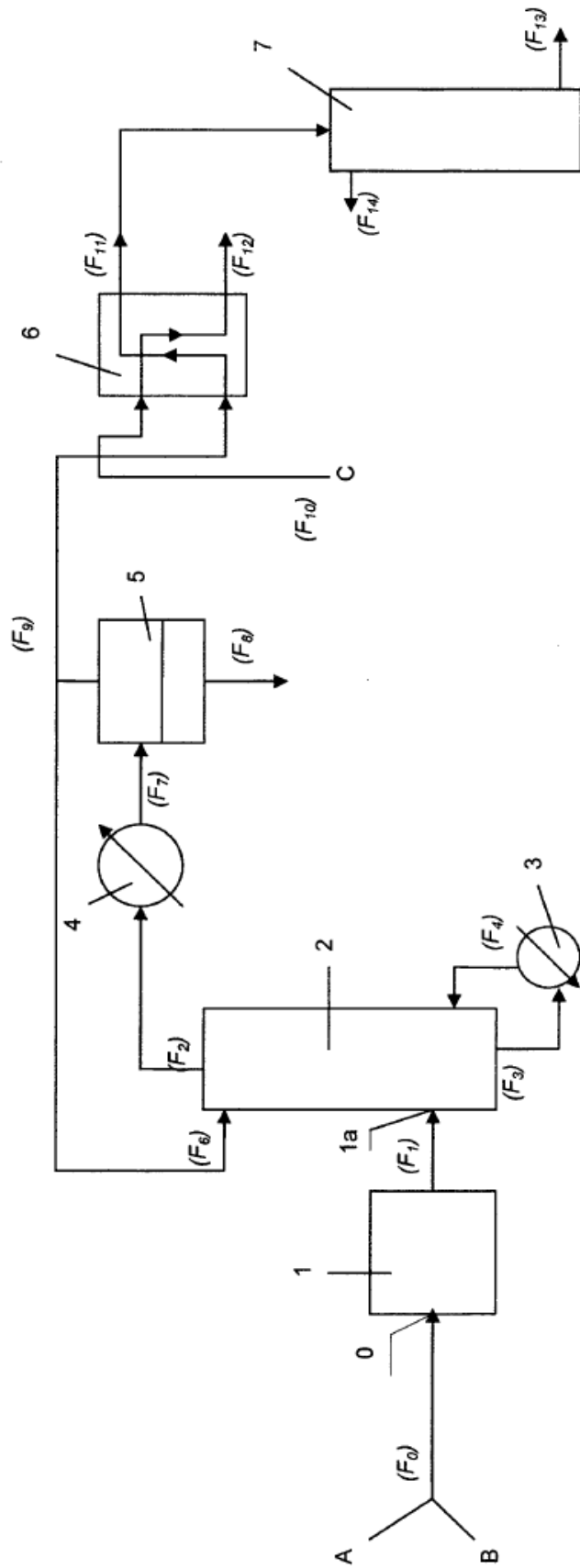


Fig.1

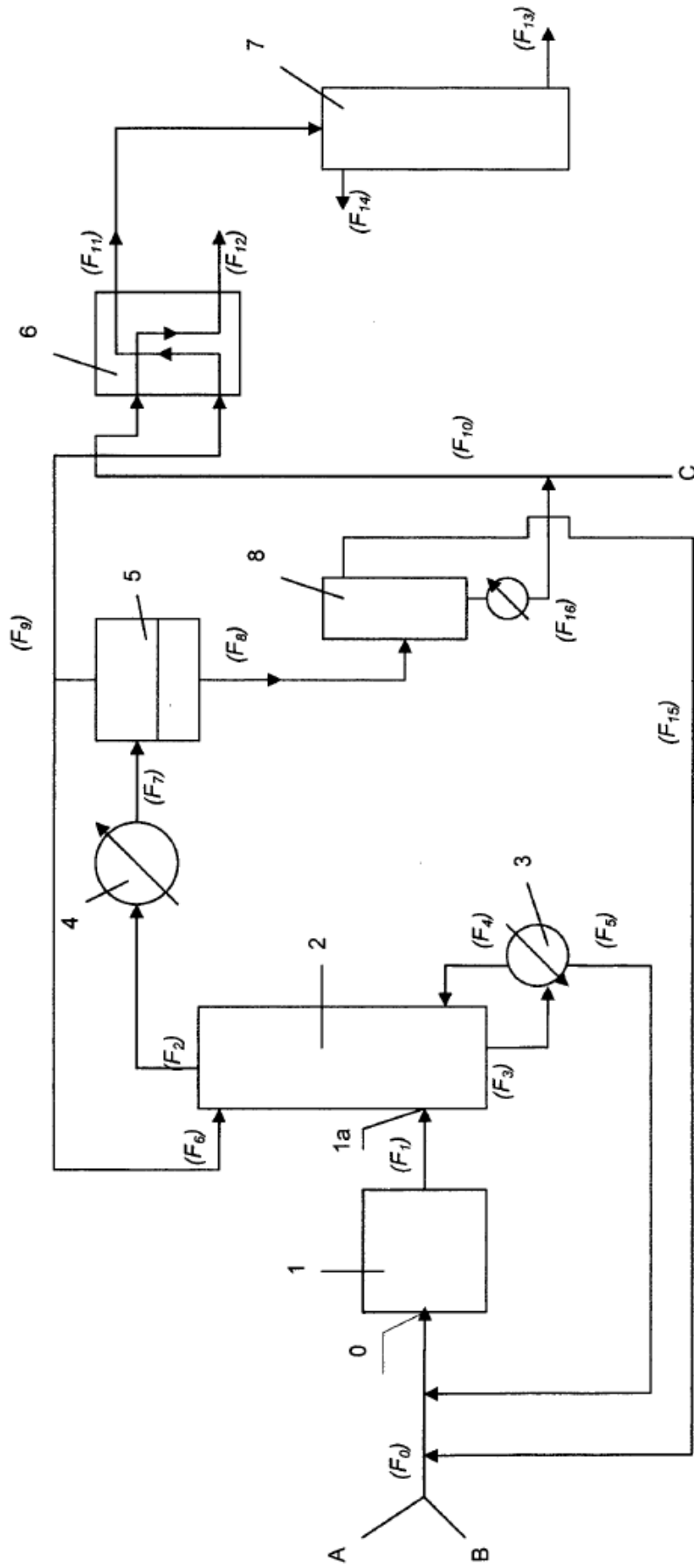


Fig.2