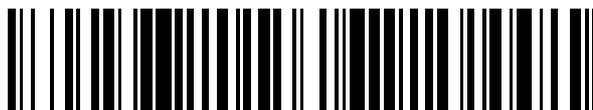


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 748**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2011 E 11713034 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2531483**

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

30 Prioridad:

04.02.2010 FR 1050768

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.02.2016

73 Titular/es:

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

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

72 Inventor/es:

**MARENCO, CARLOS EDUARDO;
MARTINS, WILSON;
TRESMONDI, ALEXANDRE y
SCHWARTZ, JOËL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 558 748 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 preparación de un éster de ácido carboxílico

La presente invención concierne a un procedimiento de fabricación de un éster de ácido carboxílico.

5 La invención está orientada particularmente a la preparación de los éteres del ácido acético y más particularmente el acetato de etilo.

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 especialmente en el dominio de la cosmética, de la perfumería, en colas, pinturas y barnices.

10 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 fabricación del acetato de etilo deben conducir a un producto de calidad. Dado que el acetato de etilo es un producto de consumo corriente, en gran escala, es importante que su procedimiento de fabricación sea lo más eficiente posible, en términos de productividad y de balance energético.

15 Se describe según US 4.481.146 un procedimiento de preparación de acetato de etilo en el cual la ratio molar entre el ácido acético y el alcohol está comprendida entre 1 y 5. El documento DE3636754 describe la preparación de ésteres de ácido carboxílico por reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol en C3 – C5, con un exceso de ácido entre 5 y 12 moles de ácido por moles de alcohol.

Sin embargo, la productividad de estos procedimientos, así como la reducción de los costes energéticos de producción pueden mejorarse.

20 El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento perfeccionado de preparación de un éster de ácido carboxílico, en términos de economía del procedimiento.

La presente invención tiene así pues por objeto un procedimiento de fabricación de un éster de ácido carboxílico por reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol, particularmente en presencia de un catalizador ácido, en el cual la reacción se conduce de tal manera que la ratio molar ácido carboxílico/alcohol es al menos igual a 16.

25 De acuerdo con el procedimiento de la invención, se efectúa una reacción de esterificación del ácido acético, por un alcohol, con preferencia en presencia de un catalizador ácido. Se ha encontrado según la invención, que cuando la ratio molar ácido carboxílico/alcohol es muy elevada, es decir al menos igual a 16, el procedimiento mejora en lo que concierne a los costes energéticos de funcionamiento.

30 Además, se respetan las exigencias de contenido máximo en ácido carboxílico en el éster de ácido carboxílico obtenido.

En el procedimiento de la invención intervienen un ácido carboxílico, un alcohol y con preferencia un catalizador ácido.

El procedimiento de la invención es muy conveniente para el ácido acético.

35 El ácido carboxílico 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 debido a la necesidad ulterior de eliminar el agua presente en el éster de ácido carboxílico obtenido al final del procedimiento.

El alcohol se selecciona entre el etanol, el butanol, el n-propanol, y el ciclohexanol, con preferencia el etanol.

De acuerdo con la invención, la ratio molar entre el ácido carboxílico y el alcohol es al menos igual a 16.

40 El límite superior, por razones económicas, se selecciona ventajosamente inferior a 25, con preferencia inferior a 20. Así, la ratio molar entre el ácido carboxílico y el alcohol está comprendida con preferencia entre 16 y 25, y de modo más preferible entre 16 y 20. La ratio definida precisamente corresponde a la ratio molar de los reactivos al principio de la reacción.

El catalizador que interviene en el procedimiento de la invención es con preferencia un ácido protónico.

45 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 la solicitud de patente WO 2007/099071. Las resinas convenientes para la presente invención pueden estar constituidas por un esqueleto poliestirénico o poliacrílico que lleva grupos funcionales sulfónicos. Así, pueden utilizarse las resinas sulfónicas existentes en el mercado, resinas comercializadas bajo diferentes denominaciones comerciales. Pueden citarse, entre otras, las resinas de esterificación siguientes: Amberlyst® 15 de Rohm Haas, Amberlite® IR-120 H 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+). Estas resinas se utilizan particularmente en lecho fijo o fluidizado, con preferencia en lecho fijo.

50

Según un segundo modo, el catalizador es un catalizador ácido fuerte homogéneo. Este segundo modo es un modo preferido de implementación de la invención.

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.

- 5 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.

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

- 10 Como ácido fuerte homogéneo pueden citarse más particularmente el ácido sulfúrico, los ácidos sulfónicos y sus mezclas.

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.

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

La cantidad de catalizador introducida es tal que la cantidad presente en el reactor está comprendida con preferencia entre 0,1 y 2% en peso con relación al medio de reacción.

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

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

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

Según la invención, se utilizan las etapas siguientes:

- 25 a. se hacen reaccionar el ácido carboxílico y el alcohol, en presencia de un catalizador ácido, a una temperatura al menos igual a 50°C, y a una presión tal que la mezcla de reacción se encuentra en estado líquido,
- b. la mezcla de reacción líquida obtenida anteriormente se somete a continuación a una operación de destilación a fin de obtener:
- 30 o un flujo de vapor que comprende mayoritariamente el éster del ácido carboxílico, en cabeza de destilación y,
- o un medio que comprende mayoritariamente el ácido carboxílico en el fondo de destilación,
- c. se retira el medio en el fondo de destilación y se reintroduce al principio de la reacción a.

En el procedimiento de la invención, el ácido carboxílico y el alcohol pueden introducirse solos o en mezcla. Con preferencia, el ácido carboxílico y el alcohol se introducen en mezcla.

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

La reacción se conduce preferentemente a la presión atmosférica. Puede ser igualmente conveniente una presión ligeramente superior o inferior a la presión atmosférica. La reacción se conduce ventajosamente a una presión tal que la mezcla de reacción se encuentra en estado líquido. Así, el procedimiento de la invención puede conducirse, por ejemplo, a una presión absoluta comprendida entre 0,5 y 5 bares absolutos, y aún más preferentemente entre 1,5 y 5 bares.

- 40 De manera ventajosa, la mezcla de reacción obtenida al final de la reacción se somete a una operación de destilación. Esta operación de destilación se conduce con preferencia en una columna de destilación. El punto de alimentación en el que se introduce la mezcla de reacción se encuentra en general sensiblemente a la mitad de la altura de la columna de destilación. El mismo puede situarse igualmente más abajo y a una altura comprendida entre la mitad de la altura y el fondo de la columna.

- 45 La temperatura en el fondo de la destilación está comprendida con preferencia entre 50 y 150°C, con preferencia entre 100 y 130°C.

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

- 50 Esta operación de destilación permite la obtención de un flujo de vapor que comprende mayoritariamente el éster del ácido carboxílico en cabeza de destilación y un medio en el fondo de la destilación que comprende mayoritariamente el ácido carboxílico.

Por "mayoritariamente", se entiende que el medio está constituido al menos en un 75% en peso, con preferencia al menos en un 85% en peso por el compuesto de que se trata.

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

- 75 a 98% en peso de éster del ácido carboxílico,

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

El flujo de vapor en la cabeza de la destilación comprende preferentemente:

- 85 a 95% en peso de éster del ácido carboxílico,

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

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.

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

- 75 a 98% en peso de ácido carboxílico,
- 0 a 15% en peso de éster del ácido carboxílico,
- 0 a 10% en peso de agua,
- 0 a 3% en peso de alcohol.

- 20 El medio en el fondo de la destilación comprende preferentemente:

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

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

Según este modo particular de implementación de la invención, el medio en el fondo de la destilación se retira y se recicla por reintroducción aguas arriba o en el curso de reacción, con preferencia aguas arriba.

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

- 30 La ratio entre el caudal del flujo de reciclamiento y el caudal de alimentación de la mezcla de reacción (ácido carboxílico + alcohol) está comprendido ventajosamente entre 4 y 20, con preferencia entre 5 y 15.

En este modo de implementación, 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 principio de la reacción cuando los reactivos se introducen por separado en la reacción. Esta ratio tiene en cuenta el aporte de ácido carboxílico y de alcohol proveniente del reciclamiento.

- 35 De manera ventajosa, la ratio molar ácido carboxílico/alcohol a la salida de la reacción está comprendida entre 40 y 120, con preferencia entre 60 y 100.

La mezcla de reacción, preferentemente líquida, procedente de la reacción de esterificación se destila y permite obtener en cabeza de la columna un flujo de vapor. El flujo de vapor se enfría y se transforma 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.

- 40 El flujo líquido así obtenido puede enviarse a continuación hacia un medio de separación de fases líquidas, con preferencia un decantador que separa la fase orgánica que contiene mayoritariamente el éster del ácido carboxílico y la fase acuosa que contiene mayoritariamente agua.

- 45 De manera ventajosa, la fase orgánica se reintroduce en parte en cabeza de la destilación a fin de asegurar el funcionamiento a reflujo de la columna. La tasa de flujo está comprendida con preferencia entre 1 y 8, ventajosamente entre 2 y 6. El resto de la fase orgánica constituye el éster del ácido carboxílico esperado y puede tratarse nuevamente, en particular por destilación, para eliminar las trazas residuales de agua y de alcohol.

La fase acuosa procedente de la separación se trata, por ejemplo por destilación, de tal modo que se recupera una fase que comprende mayoritariamente alcohol y una fase que comprende mayoritariamente agua. La fase que comprende mayoritariamente alcohol puede reciclarse ventajosamente por reintroducción al principio de la reacción.

5 Según otro aspecto más específico, la presente invención tiene igualmente por objeto un dispositivo para la implementación del procedimiento de la invención.

Este dispositivo, que se presenta la mayoría de las veces en la forma de una instalación de dimensiones industriales, comprende:

- un reactor,

- una columna de destilación de la cual:

- 10
- o la parte alta está conectada a medios para tratar el flujo de vapor procedente de la cabeza de la columna de destilación, a saber al menos un condensador cuya salida está conectada a un separador de fases líquido/líquido, con preferencia un decantador, y
 - o la parte baja está conectada a medios para retirar y reciclar el flujo líquido procedente del fondo de la columna de destilación hacia el reactor.

15 La invención se detallará todavía más por la vía de la descripción que sigue, hecha con referencia a la Figura 1.

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

20 El alcohol 6 y el ácido carboxílico 7 forman un flujo preferentemente líquido (F_0) que se introduce en 8 en un reactor 1.

El reactor es con preferencia adiabático. El mismo puede ser del tipo perfectamente agitado o de tipo pistón, con preferencia de tipo pistón.

El flujo preferentemente líquido (F_1) procedente de la reacción se introduce en 9 en una columna de destilación 2.

25 Esta etapa está orientada para obtener en el fondo un flujo líquido (F_3) que comprende mayoritariamente el ácido carboxílico y en cabeza un flujo de vapor (F_2) que comprende mayoritariamente el éster del ácido carboxílico esperado.

Los expertos en la técnica están perfectamente capacitados para seleccionar los medios a utilizar en función de la separación a efectuar.

30 Se recordará simplemente lo que sigue. El tamaño (particularmente el diámetro) de las columnas de destilación depende del flujo 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 platos teóricos está determinado particularmente por la pureza del compuesto de partida y las purzas de los productos que deban obtenerse en cabeza y en el fondo de la destilación.

35 Se precisará que la columna puede estar rellena indiferentemente de platos o de relleno ordenado o tejido, como es conocido perfectamente por los expertos en la técnica.

Una vez determinada la instalación, los expertos en la técnica ajusta los parámetros y funcionamiento de la columna.

Así, la columna de destilación podrá ser ventajosamente, pero sin carácter limitante, una columna que tenga las especificaciones siguientes:

40 - número de platos teóricos: de 1 a 40, con preferencia 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 desde la cabeza de la columna hacia el interior de la columna y del caudal de fase orgánica que sale efectivamente del decantador.

45 Para efectuar la destilación, el aporte de calorías en el fondo de la columna puede hacerse particularmente por un cambiador tubular de calandria, un cambiador de placas, un cambiador de serpentín o por cualquier otro dispositivo equivalente. El calentamiento puede hacerse con vapor o por un fluido caloportador.

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

Otro modo de implementación consiste en efectuar una circulación forzada del flujo (F_3) en el cambiador con ayuda de una bomba.

El flujo (F_5) a la salida del cambiador se reencamina aguas arriba por ejemplo por intermedio de bombas. La ratio del caudal del flujo (F_5) al caudal del flujo (F_0) está comprendida con preferencia entre 4 y 20.

5 El flujo de vapor (F_2) en la cabeza de la columna, que comprende mayoritariamente el éster del ácido carboxílico, se condensa a fin de recuperar un flujo líquido del cual una fracción (F_6) se introduce lateralmente en cabeza de la columna, para asegurar el reflujo en la columna y la otra fracción (F_9) puede tratarse en una etapa ulterior de purificación del éster del ácido carboxílico.

En cabeza de la destilación, la recuperación del flujo que comprende esencialmente el éster del ácido carboxílico a partir del flujo (F_2) se hace por condensación, por ejemplo por paso a través de uno o varios condensadores 4.

10 Se enfría la fase vapor (F_2) y se transforma en forma líquida por enfriamiento reduciendo 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 cambiador tubular alimentado por un fluido caloportador (generalmente agua) mantenido a una temperatura próxima a la temperatura de enfriamiento seleccionada.

15 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 el flujo líquido (F_7).

El flujo líquido (F_7) se introduce en un decantador 5 que separa la fase acuosa (F_8) de la fase orgánica (F_9).

20 La fase (F_8) puede tratarse de nuevo por paso a través de un positivo de arrastre (no representado) que permite recuperar por una parte una fase que comprende mayoritariamente agua y por otra parte una fase que comprende mayoritariamente el alcohol y el éster del ácido carboxílico mezclados.

El éster esperado está presente en el flujo (F_9), y puede purificarse eventualmente en particular por destilación para eliminar las cantidades residuales de alcohol y de agua.

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

Una de las ventajas de la presente invención es que se transforma prácticamente la totalidad del alcohol en éster de ácido carboxílico.

30 Así, está presente una cantidad menor de alcohol en la fase vapor en cabeza de la columna que comprende mayoritariamente el éster de ácido carboxílico, con preferencia el éster de ácido acético (F_2). En consecuencia, se consume menos energía para la separación del alcohol y del éster de ácido carboxílico.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla, no obstante.

En los ejemplos, se define la tasa de transformación (TT) que corresponde a la ratio entre el número de moles de sustrato transformados y el número de moles de sustrato introducidos.

Ejemplos

35 Para una mejor comprensión, los ejemplos que siguen se describen con referencia a la figura 1. Los ejemplos siguientes se dan para una producción final de 100 kg/h de acetato de etilo.

Ejemplo 1 (Ej. 1):

40 Se alimenta un reactor de esterificación 1 por introducción simultánea de un flujo líquido de etanol 6 con un caudal de 56 kg/h y de un flujo líquido de ácido acético 7 con un caudal de 69 kg/h. El caudal total del flujo líquido de alimentación se designa 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.

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

45 La temperatura de entrada del reactor es de 117°C y la presión en el reactor se regula de tal manera que la mezcla de reacción en el reactor sea líquida, es decir una presión en cabeza del reactor de 2 bares absolutos. El reactor es adiabático.

El flujo líquido de salida del reactor de esterificación (F_1) alimenta a continuación una columna de esterificación 2. Esta columna comprende 16 platos teóricos. La misma funciona a una presión de 1,5 bares absolutos y a una temperatura en el fondo de la columna de 118°C.

50 El flujo 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.

El reciclamiento de dicho flujo (F_5) se efectúa de tal manera que la ratio molar de ácido acético a etanol sea 16. En estas condiciones, la ratio másica entre el caudal de reciclamiento (F_5) y el caudal de alimentación (F_0) es 12.

5 El flujo en cabeza de la columna (F_2) que contiene mayoritariamente acetato de etilo, el agua de reacción y 2% en peso de etanol no convertido se condensa en un cambiador 4 y se envía luego a un decantador 5 en el cual se separan dos fases.

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 objeto de separar el agua y un flujo que comprende mayoritariamente etanol no convertido y acetato de etilo que se recicla al reactor de esterificación.

10 La fase orgánica ($F_6 + F_9$) a la salida del decantador 5 contiene mayoritariamente acetato de etilo y, a saturación, agua y etanol. Una parte (F_6) de esta fase orgánica se envía de nuevo hacia 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 destila a continuación a fin de eliminar el agua y el etanol que contiene para obtener la calidad deseada del producto final. El contenido de etanol en el acetato de etilo después de esta destilación final es inferior a 0,03% en peso.

15 **Ejemplo comparativo 2 (Ej. com. 2):**

Se reproduce el procedimiento descrito anteriormente en el ejemplo 1 para una ratio molar ácido acético/alcohol de 7.

Ejemplo comparativo 3 (Ej. com. 3):

20 Se reproduce el procedimiento descrito anteriormente en el ejemplo 1 para una ratio molar ácido acético/alcohol de 25.

Ejemplo comparativo 4 (Ej. com. 4):

Se reproduce el procedimiento descrito anteriormente en el ejemplo 1 para una ratio molar ácido acético/alcohol de 10.

Ejemplo comparativo 5 (Ej. com. 5):

25 Se reproduce el procedimiento descrito anteriormente en el ejemplo 1 para una ratio molar ácido acético/alcohol de 12.

Ejemplo comparativo (Ej. comp.):

Se reproduce el procedimiento descrito anteriormente en el ejemplo 1 para una ratio molar ácido acético/alcohol de 5.

30 **Resultados:**

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

Parámetros	Unidad	Ej. comp.	Ej. com. 2	Ej. com. 4	Ej. com. 5	Ej. 1	Ej. 3
Ratio ácido acético/etanol	mol/mol	5	7	10	12	16	25
$(F_5) / (F_0)$	kg/kg	2,8	4,4	6,7	8,2	12	20
TT etanol	%	87,5	86,9	86,5	85,8	83,7	76,1
Etanol en cabeza (F_2) de columna	% peso	3,4	2,9	2,4	2,2	2,0	1,8

ES 2 558 748 T3

Etanol después de la destilación final	% peso	0,6	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Consumo de vapor global	MWh/t	2,5	2,3	1,6	1,6	1,5	1,5

5 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 tanto el consumo global de la unidad. Además, se constata que la cantidad de etanol en el acetato de etilo después de la destilación final es netamente superior para el ejemplo comparativo (veinte veces superior). El aumento de la ratio molar ácido acético/etanol a la entrada del reactor de esterificación permite asimismo por tanto mejorar la calidad final del acetato de etilo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un éster de ácido carboxílico por reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol, caracterizado porque
- la reacción se conduce de tal manera que la ratio molar ácido carboxílico/alcohol es al menos igual a 16.
- 5 Se utilizan las etapas siguientes:
- a. se hacen reaccionar el ácido carboxílico y el alcohol, en presencia de un catalizador ácido, a una temperatura al menos igual a 50°C, y a una presión tal que la mezcla de reacción se encuentra en estado líquido,
 - b. la mezcla de reacción líquida obtenida anteriormente se somete a continuación a una operación de destilación a fin de obtener:
- 10
- o un flujo de vapor que comprende mayoritariamente el éster del ácido carboxílico, en cabeza de destilación y,
 - o un medio que comprende mayoritariamente el ácido carboxílico en el fondo de destilación,
- c. se retira el medio en el fondo de destilación y se reintroduce al principio de la reacción a; en el que el ácido carboxílico es el ácido acético y el alcohol se selecciona entre el etanol, el butanol, el n-propanol y el ciclohexanol.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol es el etanol.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la ratio molar ácido carboxílico/alcohol está comprendida entre 16 y 25.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento es un procedimiento continuo.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el medio en el fondo de la destilación se reintroduce al principio de la reacción de tal manera que la ratio entre el caudal del flujo de reciclamiento y el caudal de alimentación de la mezcla de reacción (ácido carboxílico + alcohol) está comprendida entre 4 y 20.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la reacción está comprendida entre 50 y 150°C.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la reacción se conduce a una presión absoluta comprendida entre 0,5 y 5 bares absolutos.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura en el fondo de la destilación está comprendida entre 50 y 150°C.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la presión definida en cabeza de destilación está comprendida entre 0,5 y 5 bares absolutos.
- 30 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es un ácido protónico fuerte.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el catalizador es un catalizador homogéneo seleccionado entre el ácido sulfúrico, el ácido sulfónico y sus mezclas.
12. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el catalizador es un catalizador heterogéneo seleccionado entre las resinas sulfónicas.
- 35

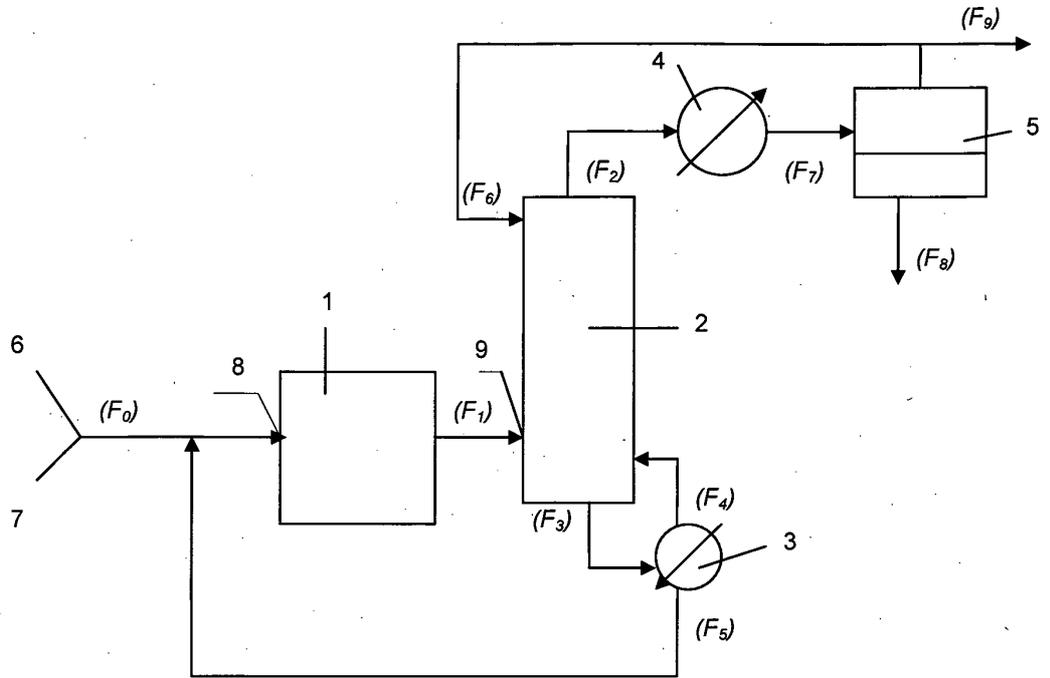


Fig.1