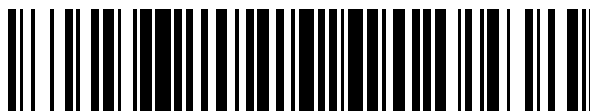


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 911**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/08** (2006.01)

**C07C 67/54** (2006.01)

**B01D 3/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2014 PCT/EP2014/059278**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2014 WO14180871**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2014 E 14722653 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 3001835**

54 Título: **Procedimiento de preparación en continuo de succinatos de di-alquilo C1-3**

30 Prioridad:

**08.05.2013 EP 13167052**

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

**16.08.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**DEMMING, STEFANIE;  
THOTLA, SUMAN;  
WITTENBERG, JENS;  
IFFLAND, GABRIELE;  
BRÜGGEMANN, TILL, CHRISTIAN;  
HOELZL, YVONNE;  
SIEGEL, WOLFGANG y  
FREYER, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 629 911 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 en continuo de succinatos de di-alquilo C<sub>1-3</sub>

La invención se refiere a un procedimiento de preparación en continuo de succinatos de di-alquilo C<sub>1-3</sub> por reacción del ácido succínico con un alcohol C<sub>1-3</sub> en presencia de un catalizador de esterificación ácida heterogéneo.

- 5 La invención se refiere además a un procedimiento de separación del efluente del reactor de una esterificación del ácido succínico con un alcohol C<sub>1-3</sub>, para dar un succinato de di-alquilo C<sub>1-3</sub> por destilación.

Los ácidos carboxílicos orgánicos y sus ésteres son materiales de partida importantes para la síntesis química. Es económicamente importante proporcionar estos ácidos carboxílicos orgánicos y sus ésteres de una manera más rentable.

- 10 Los ácidos dicarboxílicos como el ácido succínico se pueden preparar en un procedimiento de fermentación empleando microorganismos específicos. De este modo, el documento WO 2009/024294 se refiere a la producción del ácido succínico microbiano empleando una nueva cepa bacteriana denominada DD1. En este procedimiento se puede emplear glicerol como fuente de carbono.

- 15 A partir de los ácidos carboxílicos como ácido láctico o ácido succínico, obtenidos por fermentación, se pueden preparar diferentes compuestos químicos. Diferentes estrategias de síntesis se describen, por ejemplo, en Biotechnol. Prog. 1999, 15, páginas 845 a 854.

A partir de la técnica anterior se conocen diferentes procedimientos para fabricar el succinato de alquilo.

- 20 El documento KR-A-2011107967 se refiere a un procedimiento para fabricar succinato de alquilo que implica la reacción del ácido succínico y alcohol en presencia de resina de intercambio catiónico que tiene grupos ácido sulfónico como catalizador.

En Chemical Engineering Journal 188 (2012), páginas 98 a 107, se describe la esterificación en fase líquida del ácido succínico con etanol usando resina de intercambio catiónico fuerte Amberlyst 70 como catalizador. Se realizan reacciones isotérmicas en lote y se estudia la cinética de esterificación.

- 25 El alcohol empleado en esta esterificación puede ser un alcohol C<sub>1-18</sub>. En el ejemplo, se hace reaccionar octanol con ácido succínico en presencia de Amberlite® IR-120 que es una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida de tipo gel. El producto resultante se concentra a presión reducida y se extrae con metanol.

Aparte de la propia síntesis, también se conocen diferentes secuencias de tratamiento para los succinatos de dialquilo de la técnica anterior.

- 30 El documento CN-A-102320963 se refiere al refinado y separación de ésteres dimetilicos ácidos mixtos que comprenden la adición de ésteres dimetilicos de ácidos mixtos en cuatro torres rectificadoras, separando, por ejemplo, 1,4-dimetil succinato y 1,5-dimetil glutarato, y la descarga de sustancias de alto punto de ebullición. En la secuencia de cuatro torres de rectificación conectadas en serie, en esta secuencia por lo general se separan componentes ligeros, 1,4-dimetil succinato, 1,5-dimetil glutarato, 1,6-dimetil adipato y sustancias de alto punto de ebullición.

- 35 El documento CN-A-101735049 se refiere a la producción de ésteres de alcohol bicarbonato del ácido dibásico e implica el calentamiento de una mezcla de catalizador, ácido dibásico y alcohol, esterificación a una temperatura preestablecida, suministro del material de reacción a un evaporador rápido, y condensación.

- 40 En primer lugar, se mezcla una suspensión de catalizador, ácido C<sub>4-6</sub>-dibásico y alcohol C<sub>1-2</sub> y se suministra a un tanque de almacenamiento y después a un reactor esterificante. El material de reacción se suministra posteriormente a un evaporador rápido en el que el alcohol sin reaccionar y el agua se descarga desde la parte superior del evaporador. Los productos resultantes se separan adicionalmente.

- 45 El documento CN-A-101525446 se refiere al refinado del agente plastificante de éster dimetilico del ácido dibásico mediante la eliminación de componentes ligeros y componentes pesados por rectificación de descompresión continua. En primer lugar, se lleva a cabo una descompresión en una torre de extracción de ligereza, seguido por una torre de extracción de peso para retirar el componente pesado.

El documento US 2006/0252956 A1 se refiere a un procedimiento para la esterificación por destilación reactiva, especialmente para preparar triésteres del ácido cítrico. La figura 47 describe una secuencia del prereactor y destilación reactiva.

- 50 El documento US 2009/0137825 A1 se refiere a un procedimiento de preparación de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos a partir de una solución acuosa de una sal amónica de ácidos policarboxílicos por destilación reactiva y posterior hidrogenación.

El documento US 5,536,856 A se refiere a la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos por esterificación en un reactor de columna que tiene una pluralidad de lechos de esterificación.

Todavía existe la necesidad de un procedimiento continuo directo, de eficiencia energética y rentable para una esterificación de un ácido succínico con alcoholes de bajo punto de ebullición a sus ésteres correspondientes.

- 5 Con el fin de conseguir un procedimiento de eficiencia energética, la relación de alcohol a ácido necesita equilibrarse para evitar grandes cantidades de reciclaje. Esto, sin embargo, puede conducir a problemas de solubilidad significativos debido a la solubilidad generalmente limitada del ácido succínico en los alcoholes.

10 Existe además la necesidad de un procedimiento continuo directo, de eficiencia energética y rentable para separar el efluente del reactor de una esterificación del ácido succínico con un alcohol C<sub>1-3</sub> para dar el succinato de di-alquilo C<sub>1-3</sub> por destilación. Las reacciones secundarias se deben reducir en este procedimiento descendiente.

De este modo, el objeto subyacente de la presente invención es proporcionar un procedimiento de eficiencia energética y, por lo tanto, rentable para la esterificación del ácido succínico con alcoholes de bajo punto de ebullición a sus correspondientes diésteres, lo que evita los problemas de solubilidad mencionados.

Además, por problemas de seguridad y rendimiento, la formación de éter debe ser lo más mínima posible.

- 15 Además, con respecto a los problemas de rendimiento, la formación de productos secundarios en el procedimiento descendiente, esto es, separación, debe ser evitada. Entre otros, los productos secundarios podrían inducir contaminaciones en el reactor de esterificación. Pero también con respecto a la pureza del producto, se debe evitar la formación de productos secundarios.

20 Con respecto al procedimiento de separación del efluente del reactor de una esterificación del ácido succínico con un alcohol C<sub>1-3</sub> para dar succinatos de di-alquilo C<sub>1-3</sub>, por destilación, el objeto es proporcionar un procedimiento de separación, que reduce las reacciones secundarias, preferiblemente minimizando la reacción de retroceso del diéster y la reacción de oligomerización. El procedimiento debe reducir el requerimiento de energía y la inversión de capital.

25 El objeto se consigue de acuerdo con la presente invención mediante un procedimiento de preparación en continuo de succinatos de di-alquilo C<sub>1-3</sub> haciendo reaccionar ácido succínico con un alcohol C<sub>1-3</sub> en presencia de un catalizador de esterificación ácida heterogéneo de lecho fijo en un reactor tubular a una temperatura en el intervalo desde 60 a 100°C, en el que una mezcla, que comprende ácido succínico, alcohol C<sub>1-3</sub>, succinato mono-alquilo C<sub>1-3</sub>, succinato di-alquilo C<sub>1-3</sub> y agua, se forma en una etapa de mezclado y se alimenta a la entrada del reactor tubular, en el que 5 a 75%, preferiblemente 5 a 69%, del caudal de salida del reactor tubular se reciclan a la etapa de mezclado  
30 como corriente de reciclaje, y la proporción molar de alcohol C<sub>1-3</sub> al ácido succínico en la mezcla adicionada a la zona de mezcla y sin incluir el alcohol C<sub>1-3</sub> y el ácido succínico de la corriente de reciclaje en el intervalo desde 2,0 a 9,5.

Una proporción molar más alta en este intervalo se puede combinar por lo general con un caudal de recirculación inferior en este intervalo y viceversa.

- 35 El caudal de salida se refiere al efluente del reactor.

40 El objeto se consigue además mediante un procedimiento de separación del efluente del reactor de una esterificación del ácido succínico con un alcohol C<sub>1-3</sub> para dar succinatos de di-alquilo C<sub>1-3</sub> por destilación, en donde la separación se realiza en una columna de pared divisoria en la que se eliminan alcohol C<sub>1-3</sub> y agua en un drenaje superior de la columna, se elimina el succinato de di-alquilo C<sub>1-3</sub> en un drenaje lateral de la columna, y en el que succinato de mono-alquilo C<sub>1-3</sub> se eliminan en un drenaje inferior de la columna.

En la columna de pared divisoria tiene lugar una reacción de succinato de mono-metilo a succinato de di-metilo y ácido succínico.

45 Preferiblemente, el procedimiento para la preparación en continuo de succinatos de di-alquilo C<sub>1-3</sub> de acuerdo con la presente invención se combina con el procedimiento de separación del efluente del reactor de acuerdo con la presente invención. Este procedimiento global preferido conduce a ventajas significativamente combinadas, por ejemplo, con respecto a los requerimientos energéticos y la inversión de capital y la supresión de las reacciones secundarias.

50 De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado que reciclando de 5 a 75%, preferiblemente de 5 a 69% del caudal de salida del reactor tubular a la etapa de mezclado, la cantidad de alcohol C<sub>1-3</sub> empleada se puede reducir en una medida significativa y al mismo tiempo la solubilidad del ácido succínico no se ve afectada negativamente. Debido a la reducida cantidad de alcohol empleada, la secuencia de tratamiento se puede reducir significativamente en tamaño ya que sólo se deben eliminar por destilación cantidades menores de alcohol y reciclar. Por consiguiente, el consumo de energía es también menor, ya que el alcohol C<sub>1-3</sub> se elimina por lo general por destilación de cabeza.

De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado que parte del alcohol que no sólo funciona como reactivo sino también como disolvente para el ácido succínico, puede ser reemplazado por el efluente del reactor de esterificación y no surgen problemas de solubilidad y la esterificación se puede llevar a cabo todavía en la fase líquida, obteniéndose así una corriente de efluente del reactor líquido.

5 Si la proporción de alcohol con ácido succínico se reduce en procesos de acuerdo con la técnica anterior, surgen problemas de solubilidad significativos debido a la solubilidad generalmente limitada del ácido succínico en el alcohol. Sin embargo, con el fin de lograr un procedimiento de eficiencia energética, la proporción de alcohol-ácido debe estar bien equilibrada para evitar grandes cantidades de reciclaje.

10 El procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene la ventaja adicional de que la formación de éter se puede minimizar. Otros productos secundarios, como oligómeros, se pueden eliminar fácilmente en el procedimiento descendiente en una destilación instantánea.

Una secuencia de destilación de acuerdo con la presente invención evita además una formación adicional de productos secundarios que dejarían la columna junto con el producto.

15 En la etapa de mezclado, los compuestos químicos a introducir en el reactor tubular se mezclan, de manera que preferiblemente una mezcla líquida homogénea da como resultado que no se dispersen sólidos. La mezcla se puede realizar en todos los tipos conocidos de mezcladores apropiados que pueden ser operados de una manera continua o discontinua. Preferiblemente, se emplea un recipiente mezclador de funcionamiento continuo.

20 Preferiblemente, la mezcla formada en la etapa de mezclado está compuesta por al menos 90% en peso, preferiblemente por lo menos 95% en peso del ácido succínico, alcohol C<sub>1-3</sub>, succinato de mono alquilo C<sub>1-3</sub>, succinato de di-alquilo C<sub>1-3</sub> y agua, basado en la mezcla formada en la etapa de mezclado.

Preferiblemente, la mezcla formada en la etapa de mezclado comprende agua en una cantidad de 10% en peso o menos, más preferiblemente 6% en peso o menos, en particular 5% en peso o menos.

25 En el procedimiento según la presente invención se emplea un reactor tubular. El término "un reactor tubular" también abarca una serie de dos o más reactores tubulares. Un reactor tubular tiene una tercera dimensión alargada, en comparación con la sección transversal formada por la primera y segunda dimensión, y la mezcla de reacción fluye a través del reactor tubular en la dirección de esta tercera dimensión alargada. Por consiguiente, el reactor tubular tiene un lado de entrada y un lado de salida y un recorrido de flujo alargado entre los lados de entrada y salida del reactor. Se conoce el diseño de reactores tubulares apropiados. Preferiblemente se emplea un reactor de flujo en pistón que permite un contacto homogéneo de la mezcla de reacción con el catalizador de esterificación ácido heterogéneo de lecho fijo.

30 En la esterificación, se emplea un catalizador de esterificación ácido heterogéneo de lecho fijo que evita problemas de neutralización y problemas de separación que surgen en la separación del catalizador de la mezcla de reacción.

35 El catalizador de esterificación ácido heterogéneo de lecho fijo está situado en el reactor tubular. Se pueden emplear todos los catalizadores de esterificación ácido heterogéneos que aceleran la esterificación del ácido succínico con alcoholes C<sub>1-3</sub>. Ejemplos de estos catalizadores de esterificación ácido heterogéneos son resinas de intercambio iónico ácidas, que por ejemplo pueden ser microporosos (diámetro de poro inferior a 2 nm, que se pueden medir por procedimientos de BET y porosimetría) o similares a gel. Preferiblemente, el catalizador se selecciona entre Amberlyst® 46, Amberlyst® 15, Amberlyst® 36, Amberlyst® 39, Amberlyst® 131 y Lewatit®K 2621, obtenibles de Rohm and Haas. Preferiblemente, el catalizador de esterificación ácido heterogéneo es una resina de intercambio iónico ácida. Las resinas de intercambio iónico ácidas apropiadas se describen en las referencias de la técnica anterior discutidas en la introducción anterior. Preferiblemente, se emplean las resinas de intercambio catiónico fuerte Amberlyst® como catalizador. Un ejemplo es Amberlyst 70. También se pueden emplear otros tipos de resinas de intercambio de cationes Amberlyst de acuerdo con la presente invención.

45 La carga de catalizador con el ácido succínico está preferiblemente en el intervalo desde 200 a 700 g/l h, más preferiblemente en el intervalo desde 300 a 550 g/l h.

50 El procedimiento de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo preferiblemente de manera que, en el efluente de la reacción tubular, el ácido succínico, el alcohol C<sub>1-3</sub>, el succinato de mono-alquilo C<sub>1-3</sub>, succinato de di-alquilo C<sub>1-3</sub> y agua están presentes en concentraciones de equilibrio. Preferiblemente, en el reactor tubular, la conversión del ácido succínico es al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 98% en peso, en particular al menos 99% en peso.

De acuerdo con la presente invención, para la esterificación se emplea una mezcla que comprende ácido succínico, alcohol C<sub>1-3</sub>, succinato de mono-alquilo C<sub>1-3</sub>, succinato de di-alquilo C<sub>1-3</sub> y agua. Preferiblemente, la mezcla comprende predominantemente estas sustancias, esto es, otros compuestos químicos están presentes en una cantidad de 10% en peso o menos, preferiblemente 5% en peso o menos, basado en la mezcla.

55 En una realización más preferida, la mezcla consiste en los compuestos químicos enumerados.

## ES 2 629 911 T3

El alcohol  $C_{1-3}$  puede ser metanol, etanol, n-propanol o isopropanol. Preferiblemente, se emplea metanol. Preferiblemente, se emplea solamente un tipo de alcohol, que es más preferiblemente metanol.

En la mezcla pueden estar presentes mono y diésteres de alcohol con ácido succínico. El diéster se denomina di-succinato de di-alquilo  $C_{1-3}$ , el monoéster succinato de mono-alquilo  $C_{1-3}$ .

5 La proporción molar de alcohol  $C_{1-3}$  al ácido succínico adicionado a la zona de mezcla, y sin incluir el alcohol  $C_{1-3}$  y el ácido succínico de la corriente de reciclaje (del reactor), está en el intervalo desde 2,0 a 9,5, preferiblemente en el intervalo desde 2,5 a 9,5, más preferiblemente en el intervalo desde 3 a 7, más preferiblemente en el intervalo desde 3 a 4. Por ejemplo, se puede emplear una proporción molar de 3,5. Las cantidades de mono y diéster dependen del grado de reciclaje del efluente o caudal de salida del reactor tubular. De acuerdo con la presente invención, se recicla a la etapa de mezclado del 5 al 75%, preferiblemente del 5 al 69%, más preferiblemente del 25 al 63%, por ejemplo, el 58% del caudal de salida del reactor tubular. Por lo general, el efluente del reactor tubular puede tener la siguiente composición, en la que la suma de los constituyentes es 100% en peso:

- ácido succínico 0,5 a 5% en peso, preferiblemente 0,7 a 2% en peso
- 15 - succinato de mono-alquilo  $C_{1-3}$ : 5 a 30% en peso, preferiblemente 10 a 20% en peso, más preferiblemente 13 a 18% en peso
- succinato de di-alquilo  $C_{1-3}$ : 30 a 70% en peso, preferiblemente 40 a 55% en peso, más preferiblemente 45 a 50% en peso
- alcohol  $C_{1-3}$ : 10 a 35% en peso, más preferiblemente 15 a 30% en peso, más preferiblemente 17 a 27% en peso
- agua: 2 a 20% en peso, preferiblemente 5 a 15% en peso, más preferiblemente 10 a 15% en peso
- 20 - oligómeros y productos secundarios: 1% en peso o menos, preferiblemente 0,5% en peso o menos, más preferiblemente tan bajo como sea posible.

La esterificación en el reactor tubular se realiza a una temperatura en el intervalo desde 60 a 100°C, preferiblemente de 70 a 90°C, en particular de 75 a 85°C, por ejemplo, 80°C.

25 La presión en el reactor tubular está preferiblemente en el intervalo desde 1 a 5 bar, más preferiblemente en el intervalo desde 1 a 3 bar, en particular en el intervalo desde 1 a 2 bar.

Preferiblemente, no se eliminan los productos de reacción gaseosos del reactor tubular. Preferiblemente, se obtiene un efluente líquido del reactor tubular que se recicla parcialmente y se transfiere parcialmente a una secuencia de tratamiento.

30 Preferiblemente, a partir del efluente del reactor tubular que no se recicla a la etapa de mezclado, el succinato de di-alquilo  $C_{1-3}$  se separa por destilación.

35 La separación se puede realizar en todos los tipos de aparatos de destilación, como columnas de destilación o evaporación instantánea. Preferiblemente, la separación se lleva a cabo en una columna de pared divisoria en la que se eliminan alcohol  $C_{1-3}$  y agua en un drenaje superior de la columna, se elimina el succinato de di-alquilo  $C_{1-3}$  en un drenaje lateral de la columna, y succinato de mono-alquilo  $C_{1-3}$  y el ácido succínico se eliminan en un drenaje inferior de la columna y preferiblemente se reciclan a la etapa de mezclado.

40 Una columna de pared divisoria es una columna de destilación, que contiene una pared divisoria en la parte media de la columna de destilación. Por consiguiente, el vapor ascendente se divide en dos corrientes que fluyen a través de los dos compartimentos de la columna de pared divisoria formada por la pared divisoria. Por otra parte, el líquido descendente también se divide en dos corrientes que fluyen en los dos compartimentos. La mezcla de producto que se va a separar entra en la columna de pared divisoria en la sección de la pared divisoria en una de las cámaras separadas por la pared divisoria. Un drenaje lateral se saca de la cámara opuesta en la altura de la pared divisoria. En la parte superior de la columna, se eliminan los extremos livianos, mientras que en la parte inferior de la columna se eliminan sustancias de alto punto de ebullición. La columna de pared de destilación es una termodinámica equivalente a una columna de Petlyuk. La pureza del producto del producto medio es mayor que la que puede alcanzarse en una columna de drenaje lateral simple. Preferiblemente, este producto de drenaje lateral debe estar en exceso de los extremos liviano y pesado, y los extremos livianos y pesados deben estar presentes en cantidades aproximadamente iguales para obtener resultados óptimos de destilación. Las columnas de pared divisoria para este tipo de separación pueden conducir a reducciones significativas en los costes de capital y costes de energía de alrededor del 30% cada uno.

50 La columna de pared divisoria preferiblemente no contiene catalizador de esterificación ácida heterogéneo. Preferiblemente, la columna de pared divisoria no contiene ningún compuesto adicional catalíticamente activo además de la composición del efluente del reactor de la esterificación del ácido succínico con alcohol  $C_{1-3}$ .

Preferiblemente, el drenaje superior de la columna de pared divisoria se introduce en una segunda columna de destilación en la que se elimina el alcohol C<sub>1-3</sub> en un drenaje superior de la columna y preferiblemente se recicla a la etapa de mezclado y el agua se elimina en un drenaje inferior

5 A partir del drenaje inferior de la columna de pared divisoria, los oligómeros se pueden retirar en un drenaje inferior de una destilación instantánea.

El esquema total de reacción y tratamiento se ilustra en la figura 1, que es una representación esquemática del procedimiento.

10 En la figura 1, la parte izquierda es la parte de síntesis del esquema de reacción, la parte media es la columna de succinato de dimetilo (cuando se emplea metanol), y la columna de la derecha es la columna de recuperación de metanol.

En la figura, las abreviaturas tienen los siguientes significados:

SYN: síntesis (esterificación)

DMSC: columna de succinato de dimetilo

MRC: columna de recuperación de metanol

15 M: metanol

S: ácido succínico

DMS: succinato de dimetilo

Oligo: oligómeros

W: agua

20 La configuración del procedimiento representada comprende básicamente un recipiente de mezcla, un reactor de flujo en pistón que incluye el catalizador heterogéneo y un bucle de reciclaje interno, una columna de pared divisoria para la separación del producto final mediante el drenaje lateral y una segunda columna para la separación agua/alcohol, así como un evaporador rápido para eliminar los oligómeros.

25 En la secuencia de trabajo, no se emplea ningún catalizador heterogéneo. De este modo, las diferentes columnas incluyendo la columna de pared divisoria están libres de catalizador heterogéneo.

30 Para evitar el bloqueo durante la reacción catalizada heterogéneamente del ácido succínico con el alcohol C<sub>1-3</sub> a un éster del ácido succínico y agua en un reactor de flujo en pistón, normalmente se necesita una solución del ácido succínico en el alcohol a la entrada del reactor. Por la misma razón, se prefiere conseguir una solución homogénea en la salida del reactor. Por lo tanto, para la solución entrante, la cantidad mínima equivalente de alcohol se determina por la solubilidad del ácido en el alcohol. La solubilidad del ácido succínico en metanol está en el intervalo del 20-30% en peso para un intervalo desde temperatura de 40-60°C. Basándose en la observación de que algunas mezclas de reacción heterogéneas con una proporción de alcohol/ácido inferior a la necesaria para conseguir una solución clara se convirtieron en soluciones claras durante el transcurso de la reacción, se creó una configuración de reacción en el que una parte de la mezcla de reacción que idealmente ha alcanzado el equilibrio de la reacción, se recicla de vuelta desde la salida del reactor a través de un bucle interno hasta la entrada del reactor, donde se carga de nuevo con alcohol y ácido en la proporción deseada hasta que se alcanza la composición del punto de solubilidad. Después de haber pasado el reactor, la masa de reacción adicionada a la entrada del reactor se separa del bucle y se procesa adicionalmente. Esta configuración permite la optimización de los costes de producción con respecto al coste de reciclaje del metanol y los costes de reciclaje ácido/intermedio.

40 Dado que la mezcla de reacción de equilibrio se recicla parcialmente hacia la entrada del reactor, el contenido de agua en la alimentación es mayor, lo que resulta en una formación de éter insignificante.

45 Las reacciones secundarias en el procedimiento descendiente se reducen mediante el uso de una columna de pared divisoria. En esta configuración, tanto el alcohol como el agua dejan la columna como producto de cabeza. Al hacerlo, se minimiza la reacción posterior catalizada con monoéster/ácido orgánico. La columna de pared divisoria reduce la necesidad de energía y la inversión de capital. La otra ventaja de una columna de pared divisoria es que los componentes de ebullición ligeros formados en la reacción lateral (por ejemplo, formación de anhídrido que conduce a la formación de metanol y/o agua) se pueden separar de, por ejemplo, la corriente del producto succinato de dimetilo produciendo un producto de mayor pureza. El succinato de monometilo se convierte en succinato de dimetilo y ácido succínico en la sección de separación de la columna de pared divisoria que reduce la temperatura del fondo y suprime la reacción de oligomerización.

El producto final, el diéster, se separa mediante el drenaje lateral de la columna de pared divisoria con cantidades despreciables de alcohol y agua. Mediante el empleo de la columna de pared divisoria puede excluirse una contaminación significativa del producto con alcohol y agua, ya que las reacciones secundarias se pueden suprimir.

5 La composición del drenaje inferior de la columna de pared divisoria incluye predominantemente monoéster y además diéster y ácido orgánico, que son recirculados a la alimentación del reactor de flujo en pistón o del recipiente de mezcla. Debido al estrés térmico, los subproductos podrían formarse generalmente en el fondo de la columna. Sin embargo, puesto que, en la parte inferior de la columna, se produce una reacción de monoéster a ya sea el ácido o el diéster, la temperatura se reduce en la columna de pared divisoria, minimizando de este modo la formación de productos secundarios. La temperatura de fondo en la columna de pared divisoria está preferiblemente 10 en el intervalo desde 150 a 165°C. Si es necesario o requerido, se puede incluir una destilación instantánea para eliminar posibles residuos de destilación.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos adjuntos.

## Ejemplos

### I. Experimental

15 SA: Ácido succínico  
MMS: Succinato de monometilo  
DMS: Succinato de dimetilo  
MeOH: Metanol

#### 1. Determinación de los datos cinéticos

20 Para la determinación de datos cinéticos se estableció un reactor en el que se establecieron soluciones definidas del ácido succínico en MeOH o ácido succínico, succinato de dimetilo, succinato de monometilo y agua en MeOH a 65, 80 o 100°C a través de un reactor de flujo en pistón de 60 ml o de 6 ml que contiene un catalizador heterogéneo. Se tomaron muestras de las mezclas de reacción antes de entrar y después de salir del reactor. Todas las mezclas de reacción utilizadas para estos ensayos se basan en una proporción de ácido succínico/MeOH de ya sea 1/10, 1/6 o 25 1/2. Los tiempos de residencia se calcularon a partir del espacio libre disponible del reactor y los caudales medidos.

#### Ejemplo 1:

Se cargó un recipiente con 400 g de ácido succínico y 1085 g de metanol. La mezcla se calentó a 60°C y la solución se transfirió mediante una bomba de HPLC a un circuito de calentamiento en el que se calentó a 80°C y de allí a un reactor de flujo en pistón de 60 ml, equipado con catalizador Amberlyst®36.

30 El flujo másico se determinó como 122 g/h. Las muestras, tomadas a la salida del reactor, determinaron una proporción molar DMS: MMS: SA de 87,5: 12,0: 0,5. La composición del flujo de salida se determinó como 29,2% en peso de DMS, 3,6% en peso de MMS, 0,1% en peso de SA. 59,5% en peso de MeOH y 7,7% en peso de agua.

#### Ejemplo 2

35 Se cargaron 1505 g de una mezcla de 24,7% en peso del ácido succínico, 11,0% en peso de DMS, 2,9% en peso de MMS, 57,1% de MeOH y 4,3% de agua en un recipiente y se calienta a 60°C. La solución se transfirió mediante una bomba de HPLC a un circuito de calentamiento en el que se calentó a 65°C y de allí a un reactor de flujo de 60 ml, equipado con Amberlyst®39. El flujo másico se determinó como 450 g/h. Las muestras tomadas a la salida del reactor determinaron una proporción molar DMS: MMS: SA de 57,6% de DMS, 30,3% de MMS y 12,1% de SA. La composición del flujo de salida se determinó como 25,8% en peso de DMS, 12,3% en peso de MMS, 4,4% en peso 40 de SA, 9,2% en peso de agua y 48,2% de MeOH.

#### 2. Descomposición de succinato de monometilo

#### Ejemplo 3

Se cargaron 10 g de MMS (contenido: 93,6% en peso) a un recipiente con un cabezal de destilación. El compuesto se calentó a 180°C durante 21 h. Se tomó una muestra del líquido que muestra una composición de 49,5% en peso 45 de MMS, 23,4% en peso de MMS y 15,6% en peso de SA.

#### 3. Solubilidad

#### Ejemplo 4

Se colocó una mezcla de 12,9 g de MMS, 0,68 g de DMS, 27,7 g de MeOH y 0,03 g de agua en un reactor, se calentó a 80°C y se cargó con 29,8 g de SA. A la suspensión se le adicionaron lentamente 80 ml de una solución de

## ES 2 629 911 T3

2,50 g de SA, 37,1 g de MMS, 103 g de DMS, 33,8 g de MeOH y 25,1 g de agua para dar a 80°C una solución que contenía 19% en peso de ácido succínico, 19% en peso de MMS y 29% en peso de DMS.

Estos datos experimentales junto con datos de propiedades, que se derivaron de la literatura y/o se determinaron experimentalmente, se incluyeron para simular el funcionamiento de la esterificación y la secuencia de tratamiento que se representa en la figura 1.

5

### II. Cálculo

El cálculo/simulación se basó en los datos cinéticos del catalizador heterogéneo Amberlyst® 39. La temperatura y presión de reacción se fijaron a 80°C y 1 bar, respectivamente. Se utilizó una proporción molar de metanol a ácido succínico, adicionada a la zona de mezcla y sin incluir el alcohol C<sub>1-3</sub> y el ácido succínico de la corriente de reciclaje, de 3,5. La corriente de reciclaje (6) era aproximadamente el 58% de la corriente (5) de efluente del reactor o el caudal. La parte del efluente del reactor que no se recicló a la etapa de mezclado se alimentó a una columna de pared divisoria para una separación adicional. Se eliminaron de esta columna de pared divisoria un drenaje superior (corriente 8), un drenaje lateral (corriente 9) y un drenaje inferior (corriente 10). La temperatura, la presión, el caudal másico y la composición, resultantes de todas las corrientes se enumeran en la siguiente tabla:

10

<b>Corriente:</b>		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
Temperatura	°C	45,0	90,6	45,0	80,0	90,0	90,0	90,0
Presión	bar	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
caudal másico	Kg/h	5,51	17,82	10,12	66,52	66,52	38,58	27,94
SA	% en peso	0,00	5,76	99,96	17,41	1,14	1,14	1,14
MMS	% en peso	0,00	17,13	0,00	14,22	16,60	16,60	16,60
DMS	% en peso	0,00	13,58	0,00	32,82	50,32	50,32	50,32
MeOH	% en peso	99,90	63,47	0,00	29,09	20,84	20,84	20,84
H2O	% en peso	0,10	0,06	0,04	6,46	11,10	11,10	11,10

<b>Corriente:</b>		<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
Temperatura	°C	36,0	141,0	169,4	169,4	169,4	115,8	68,3
Presión	bar	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	1,7	1,7
caudal másico	Kg/h	8,94	12,50	6,50	6,50	0,00	3,11	5,81
SA	% en peso	0,00	0,00	15,80	15,80	15,80	0,00	0,00
MMS	% en peso	0,00	0,00	46,96	46,96	46,96	0,00	0,00
DMS	% en peso	0,20	99,98	37,24	37,24	37,24	0,57	0,00
MeOH	% en peso	62,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	99,90
H2O	% en peso	34,67	0,02	0,00	0,00	0,00	99,42	0,01



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de preparación en continuo de succinatos de di-alquilo  $C_{1-3}$  por reacción del ácido succínico con un alcohol  $C_{1-3}$  en presencia de un catalizador de esterificación ácida heterogéneo de lecho fijo en un reactor tubular a una temperatura en el intervalo desde 60 a 100°C, en el que se forma una mezcla, que comprende ácido succínico, alcohol  $C_{1-3}$ , succinato de mono-alquilo  $C_{1-3}$ , succinato de di-alquilo  $C_{1-3}$  y agua, en una etapa de mezclado y se alimenta a la entrada del reactor tubular, y en el que 5 a 75% del caudal de salida del reactor tubular se recicla directamente a la etapa de mezclado como corriente de reciclaje y estando la proporción molar de alcohol  $C_{1-3}$  respecto al ácido succínico adicionado a la zona de mezcla, y sin incluir el alcohol  $C_{1-3}$  y el ácido succínico de la corriente de reciclaje, en el intervalo desde 2,0 a 9,5.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en el efluente del reactor tubular están presentes el ácido succínico, el alcohol  $C_{1-3}$ , el succinato de mono-alquilo  $C_{1-3}$ , el succinato de di-alquilo  $C_{1-3}$  y el agua en concentraciones de equilibrio.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que en el reactor tubular la conversión del ácido succínico es al menos 95% en peso.
- 15 4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la proporción molar de alcohol  $C_{1-3}$  respecto al ácido succínico adicionado a la zona de mezcla, y sin incluir el alcohol  $C_{1-3}$  y el ácido succínico de la corriente de reciclaje, es desde 3 a 7, preferiblemente desde 3 a 4.
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que 25 a 63% en peso del efluente del reactor tubular se reciclan a la etapa de mezclado.
- 20 6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el alcohol  $C_{1-3}$  es metanol y se prepara el succinato de dimetilo.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la mezcla formada en la etapa de mezclado está compuesta de al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, en particular al menos 98% en peso del ácido succínico, alcohol  $C_{1-3}$ , succinato de mono-alquilo  $C_{1-3}$ , succinato de di-alquilo  $C_{1-3}$  y agua.
- 25 8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la mezcla formada en la etapa de mezclado comprende agua en una cantidad de 10% en peso o menos.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el reactor tubular es un reactor de flujo en pistón.
- 30 10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el catalizador de esterificación ácida heterogéneo es una resina de intercambio iónico ácida.
11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que a partir del efluente del reactor tubular que no se recicla a la etapa de mezclado, se separa el succinato de di-alquilo  $C_{1-3}$  por destilación.
12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que la separación se lleva a cabo en una columna de pared divisoria en la que se eliminan alcohol  $C_{1-3}$  y agua en un drenaje superior de la columna, el succinato de di-alquilo  $C_{1-3}$  se elimina en un drenaje lateral de la columna, y en el que el succinato de mono-alquilo  $C_{1-3}$  y el ácido succínico se eliminan en un drenaje inferior de la columna y preferiblemente se reciclan a la etapa de mezclado.
- 35 13. Un procedimiento de separación del efluente del reactor de una esterificación del ácido succínico con un alcohol  $C_{1-3}$  para dar succinatos de di-alquilo  $C_{1-3}$  por destilación, en el que la separación se realiza en una columna de pared divisoria en la que se eliminan el alcohol  $C_{1-3}$  y agua en un drenaje superior de la columna, se elimina el succinato de di-alquilo  $C_{1-3}$  en un drenaje lateral de la columna, y en el que el succinato de mono-alquilo  $C_{1-3}$  y el ácido succínico se retiran en un drenaje inferior de la columna.
- 40 14. Un procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 11 o 13, en el que el drenaje superior de la columna de pared divisoria se introduce en una segunda columna de destilación en la que se elimina el alcohol  $C_{1-3}$  en un drenaje superior de la columna y preferiblemente se recicla a la etapa de mezclado y el agua se elimina en un drenaje inferior.
- 45 15. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que, a partir del drenaje inferior de columna de pared divisoria, los oligómeros se eliminan en un drenaje inferior de una destilación instantánea posterior.

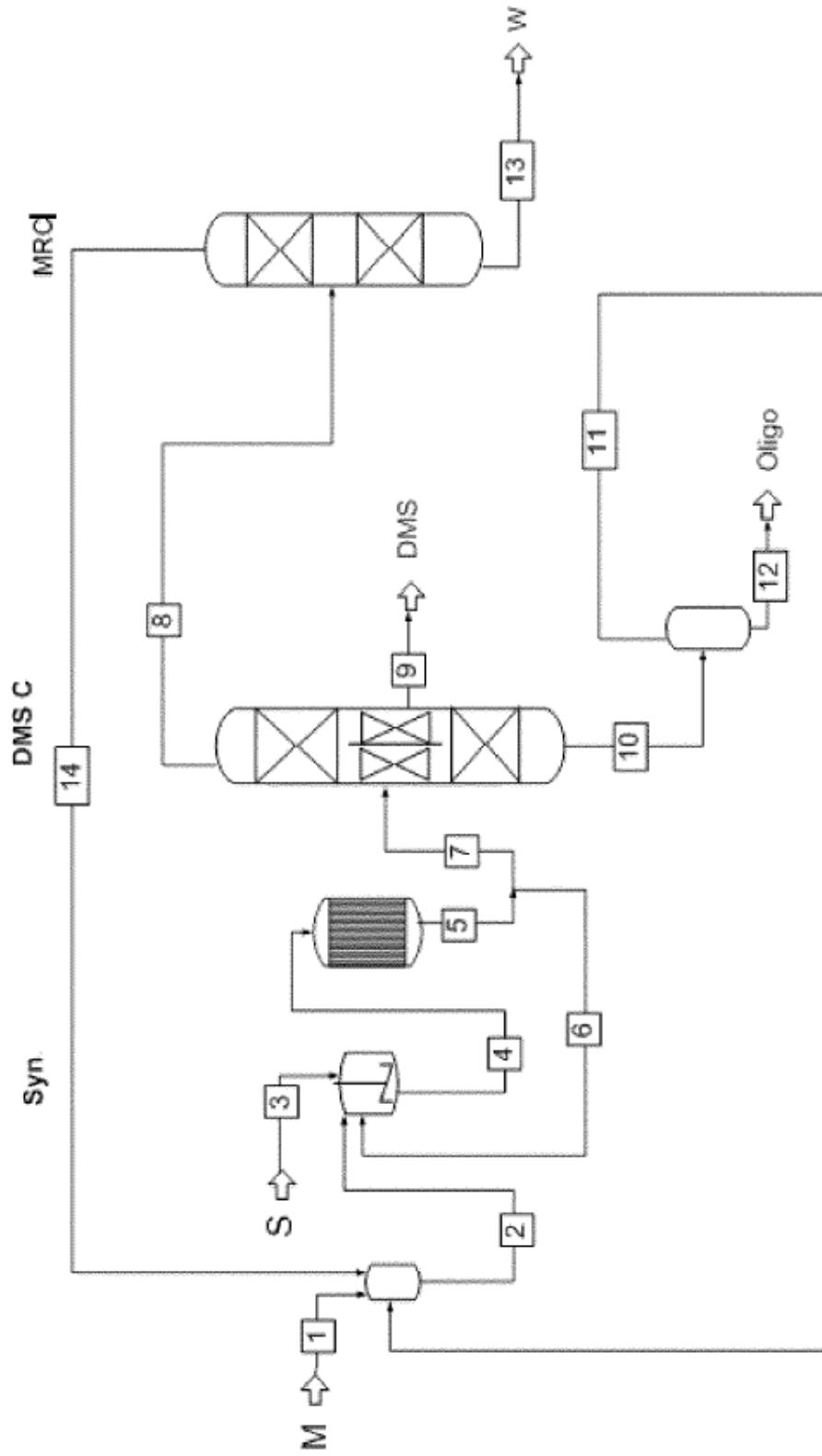


FIG. 1