

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 981**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2015 PCT/EP2015/071574**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16046117**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2015 E 15766172 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 3197858**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de diésteres de ácido tereftálico con circulación de la mezcla de reacción**

30 Prioridad:

24.09.2014 EP 14186141

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

18.09.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHRAUT, ARMIN;
KALLER, MARTIN;
BRONNEBERG, ROB;
STAMMER, JASMIN;
DAS, MARTIN y
HARNISCHMACHER, GERRIT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 724 981 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 para la preparación de diésteres de ácido tereftálico con circulación de la mezcla de reacción

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de diésteres de ácido tereftálico mediante reacción de ácido tereftálico con al menos un alcohol.

- 5 Los ésteres del ácido tereftálico se usan como plastificantes y se caracterizan por propiedades toxicológicas favorables.

Se conoce preparar ésteres de ácidos carboxílicos mediante reacción de ácidos carboxílicos con alcoholes. Esta reacción puede realizarse de manera autocatalítica o catalítica, por ejemplo mediante ácidos de Brønstedt o de Lewis. Independientemente del tipo de catalizador se produce siempre un equilibrio dependiente de la temperatura
10 entre las materias primas (ácido carboxílico y alcohol) y los productos (éster y agua).

Para desplazar el equilibrio a favor del éster (o bien del éster completo en el caso de ácidos de múltiples bases), se usa por regla general un agente arrastrador, con cuya ayuda se separa el agua de reacción de la mezcla de reacción. Cuando una de las materias primas (alcohol o ácido carboxílico) tiene un punto de ebullición más bajo que el del éster formado y con agua forma un hueco de miscibilidad, puede usarse un producto de partida como agente
15 arrastrador y tras la separación de agua puede conducirse de nuevo a la mezcla básica. En la esterificación de ácidos carboxílicos alifáticos superiores, ácidos carboxílicos aromáticos o de ácidos carboxílicos de dos o múltiples bases es por regla general el alcohol usado el agente arrastrador.

Si el alcohol usado sirve como agente arrastrador, se procede habitualmente de modo que se condensan al menos parcialmente los vapores del reactor, el condensado se separa en una fase acuosa y una fase orgánica que está
20 constituida esencialmente por el alcohol usado para la esterificación y se reconduce la fase orgánica al menos parcialmente al reactor.

El documento EP-A 1 186 593 describe un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos mediante reacción de ácidos di- o policarboxílicos o sus anhídridos con alcoholes, separándose el agua de reacción mediante destilación azeotrópica con el alcohol. La cantidad de líquido separada mediante la destilación azeotrópica
25 de la reacción se complementa de nuevo de manera completa o parcial con el alcohol.

El documento WO 2010/076192 A1 propone separar compuestos de bajo punto de ebullición de la fase orgánica que va a reconducirse, para impedir su acumulación en el sistema de reactor.

El documento US 7.276.621 B2 describe un procedimiento para la esterificación catalizada con titanato de ácido tereftálico con 2-etilhexanol. Un gas inerte se conduce por la mezcla de reacción para fomentar la separación de
30 agua.

También el documento JP 4956945 B2 describe un procedimiento para la esterificación de ácido tereftálico con 2-etilhexanol. El ácido tereftálico se introduce a este respecto como suspensión de manera continua o discontinua en el sistema de reacción. La dosificación se realiza a este respecto a la misma velocidad, en la que se hace reaccionar el ácido tereftálico para dar el producto.

El documento US 7.799.942 B2 describe un procedimiento para la preparación de diésteres de ácido tereftálico en un reactor con presión atmosférica usando una columna de destilación colocada en el reactor. Adicionalmente se hace fluir un gas inerte por la mezcla de reacción.

El documento WO 2010/076193 A1 describe un procedimiento para la purificación del producto de éster bruto de una reacción de esterificación, en el que se usa un catalizador de esterificación que contiene metal.

40 El documento US 2.825.738 divulga la esterificación de una suspensión de ácido tereftálico con metanol, en la que se separa por destilación la mezcla de metanol y agua y se separa. El metanol libre de agua así obtenido se reconduce al sistema de reacción.

La solubilidad de ácido tereftálico en alcoholes superiores es baja. Por ejemplo es soluble ácido tereftálico en 2-etilhexanol a 180 °C solo en menos del 0,65 % en peso.

45 La reacción de ácido tereftálico con alcoholes superiores discurre solo por encima de la parte de ácido tereftálico que se encuentra disuelta en el alcohol. Para la obtención de altos rendimientos es indispensable garantizar un mezclado constante de la mezcla heterogénea de ácido tereftálico y alcohol y una entrada de calor eficaz en el sistema de reacción. Además es importante mantener bajo el contenido en agua en la mezcla de reacción para poder desplazar el equilibrio de reacción hacia el lado del producto y, en el caso de que se usen catalizadores de esterificación sensibles a la hidrólisis, impedir la hidrólisis del catalizador. La dosificación de ácido tereftálico sólido
50 en el reactor con alcohol en ebullición, por ejemplo a través de un tornillo sinfín transportador, en el que el polvo en el extremo libre del tornillo sinfín cae en caída libre en el reactor, es solo posible con dificultades debido al riesgo de apelmazamiento del ácido tereftálico. En el caso de reactores altos de grandes volúmenes, la colocación de un

recipiente de almacenamiento para ácido tereftálico por encima del reactor está unido con frecuencia a dificultades estructurales.

5 Por tanto, la invención se basa en el objetivo de facilitar un procedimiento para la preparación de diésteres de ácido tereftálico, que permita una entrada sencilla del ácido tereftálico en el reactor, que garantice un mezclado eficaz de la mezcla de reacción y una entrada de calor eficaz en el sistema de reacción, así como que consiga una conversión completa del ácido tereftálico. Otro objetivo de la invención es facilitar un procedimiento que pueda realizarse en reactores existentes para reacciones de esterificación mediante reequipamiento insignificante.

El objeto de la presente invención es, por tanto, un procedimiento para la preparación de un diéster de ácido tereftálico mediante reacción de ácido tereftálico con al menos un alcohol, en el que

- 10 a) se suspende ácido tereftálico en un recipiente de dispersión en el alcohol, obteniéndose una suspensión previa,
- b) la suspensión previa se conduce desde el recipiente de dispersión hacia un reactor y se hace reaccionar en presencia de un catalizador de esterificación,
- 15 c) una suspensión de reacción se retira de una zona situada entre la zona superior y la zona inferior del reactor, la suspensión de reacción retirada se divide, un primer flujo de la suspensión de reacción se reconduce a la zona superior del reactor y un segundo flujo de la suspensión de reacción se introduce en la zona inferior del reactor y mezcla así la suspensión de reacción,
- d) en el que se conduce el flujo retirado y/o el primer flujo por un intercambiador de calor situado fuera del reactor y se calienta; y
- 20 e) se separa por destilación agua de reacción como azeótropo de alcohol-agua con los vapores, se condensan los vapores al menos parcialmente, el condensado se separa en una fase acuosa y una fase orgánica y se reconduce la fase orgánica al menos parcialmente al sistema de reacción.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse de manera discontinua o continua, sin embargo se realiza preferentemente de manera discontinua.

25 El procedimiento evita los problemas que están asociados a la dosificación de ácido tereftálico sólido en el reactor, tal como un apelmazamiento del ácido tereftálico y una obstrucción del tornillo sinfín transportador o de otro elemento transportador. El procedimiento prevé la preparación de una suspensión previa en un recipiente de dispersión. El ácido tereftálico se dosifica no como sólido sino en forma de una suspensión en el reactor.

30 Para la preparación de la suspensión previa se suspende ácido tereftálico en forma de polvo en el recipiente de dispersión en una cantidad parcial del alcohol. Para ello se usa un dispositivo de mezclado adecuado. Así puede mezclarse una cantidad del ácido tereftálico con un agitador con alcohol, como alternativa pueden usarse bombas de dispersión. A este respecto puede suspenderse por ejemplo la cantidad total de ácido tereftálico en una etapa o en el desarrollo del procedimiento puede suspenderse el ácido tereftálico en porciones. Para la suspensión en porciones puede dosificarse el ácido tereftálico por ejemplo con ayuda de un tornillo sinfín transportador en el

35 recipiente de dispersión.

El mezclado puede realizarse sin embargo también en una cámara cerrada mediante la interacción de un rotor giratorio y un estator, mezclándose entre sí de manera continua en cada caso solo una cantidad incremental de los componentes, y la suspensión sale después de la cámara.

40 Como alcohol para la preparación de la suspensión previa puede usarse alcohol fresco y/o alcohol reconducido, es decir la fase orgánica que se obtiene tras la condensación de los vapores y separación de fases del condensado.

El recipiente de dispersión está constituido en la mayoría de los casos por materiales metálicos, prefiriéndose acero inoxidable. El recipiente de dispersión puede estar unido en el lado de gas con el reactor.

45 Usando una bomba o mediante gravedad se conduce la suspensión previa al reactor. Como bombas pueden usarse en principio todas las bombas transportadores conocidas por el experto, que éste considera adecuadas con consideración de las propiedades de la suspensión previa que va a transportarse. Preferentemente pueden usarse como bomba transportadora una bomba centrífuga, bomba de émbolo, bomba helicoidal, bomba agitadora o bomba de manguera. La dosificación de la suspensión previa en el reactor puede realizarse en porciones o de manera continua. Preferentemente se realiza la dosificación de manera continua. La suspensión previa puede dosificarse en principio en cualquier sitio del reactor, preferentemente sin embargo se añade la suspensión previa en la zona superior del reactor, en particular por encima del nivel de líquido en el reactor. De esta manera puede impedirse en

50

gran parte el reflujo en contra de la dirección de dosificación.

5 En el caso del reactor puede tratarse de un reactor discrecional, que sea adecuado para la realización de reacciones químicas en fase líquida. Como reactores son adecuados reactores no remezclados, tal como reactores tubulares o recipientes de tiempo de permanencia dotados de módulos, preferentemente sin embargo reactores remezclados, tal como recipientes agitadores, columnas de burbujas con circulación en bucles, columnas de burbujas con circulación en bucles por chorro o reactores con boquilla del chorro. Eventualmente pueden combinarse también varios reactores en un aparato de múltiples etapas. Tales reactores son por ejemplo columnas de burbujas con circulación en bucles con fondos perforados incorporados, recipientes en cascada, reactores tubulares con alimentación intermedia o columnas agitadoras.

10 Preferentemente se usa un reactor con recipiente agitador. Los reactores con recipiente agitador están constituidos en la mayoría de los casos por materiales metálicos, prefiriéndose acero inoxidable.

15 En particular se prefiere el uso de sistemas de reacción existentes, que se usen por ejemplo para la esterificación de anhídrido ftálico, y puedan usarse mediante reequipamiento insignificante para la esterificación de ácido tereftálico. Los reequipamientos necesarios se refieren en particular a la colocación de un recipiente de dispersión, de una salida lateral en el reactor y de un separador de flujo para la división del flujo retirado de la suspensión de reacción.

En el reactor se llevan a contacto la suspensión previa y el catalizador de esterificación, obteniéndose una suspensión de reacción. En una forma de realización del procedimiento se conduce a este respecto i) la suspensión previa al reactor no llenado, ii) la suspensión previa se calienta hasta ebullición y iii) se añade el catalizador de esterificación. Eventualmente puede invertirse el orden de las etapas ii) y iii).

20 En una forma de realización preferente del procedimiento se dispone sin embargo el catalizador de esterificación en una cantidad parcial de alcohol, por ejemplo del 15-50 % de la cantidad total del alcohol, preferentemente del 25-40 %, en el reactor. La mezcla de catalizador/alcohol puede calentarse en primer lugar hasta ebullición y después puede iniciarse la dosificación de la suspensión previa. Como alternativa se añade la suspensión previa a la mezcla de catalizador/alcohol y después se calienta. Eventualmente pueden realizarse el calentamiento de la mezcla de catalizador/alcohol y la dosificación de la suspensión previa de manera paralela.

25 Durante la reacción, la suspensión de reacción en el reactor presenta una temperatura próxima al punto de ebullición de la mezcla de reacción, por ejemplo una temperatura de 150 °C a 250 °C, preferentemente de 185 °C a 220 °C. El punto de ebullición de la suspensión de reacción depende de la relación de diéster de ácido tereftálico con respecto a alcohol y aumenta en el transcurso de la reacción.

30 En una zona entre la zona superior y la zona inferior del reactor se retira un flujo de la suspensión de reacción del reactor. El sitio de retirada se selecciona preferentemente de modo que se recoge por debajo de la salida el ácido tereftálico suspendido en el caso de una interrupción de la bomba de circulación. El flujo retirado de la suspensión de reacción se divide, por ejemplo por medio de un divisor de flujo que puede regularse, en un primer flujo y un segundo flujo. El flujo de la suspensión de reacción que se retira del reactor se divide en general en una relación de

35 1 : 10 a 10 : 1 en el primer y el segundo flujo.

40 Como bomba pueden usarse en principio todas las bombas transportadoras conocidas por el experto, que éste considera adecuadas para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención con consideración de las propiedades de la suspensión de reacción que va a transportarse. Preferentemente pueden usarse como bomba transportadora una bomba centrífuga, bomba de émbolo, bomba helicoidal, bomba agitadora o bomba de manguera. Se prefiere muy especialmente una bomba centrífuga axial o radial.

Mediante la colocación de la salida en una zona tal como se ha definido anteriormente puede impedirse la deposición del ácido tereftálico en la bomba de circulación. Con una alteración del funcionamiento, por ejemplo la interrupción de la bomba de circulación, se facilita debido a ello el nuevo arranque de la bomba de circulación.

45 La entrada de calor en el sistema de reacción se realiza de acuerdo con la invención debido a que el flujo retirado del reactor, antes de que se divida éste, y/o el primer flujo se conduce por un intercambiador de calor situado fuera del reactor y se calienta.

50 En una forma de realización se conduce el flujo de la suspensión de reacción retirado del reactor, antes de que se divida éste, por un intercambiador de calor situado fuera del reactor y se calienta. La suspensión de reacción calentada se divide, un primer flujo de la suspensión de reacción se reconduce a la zona superior del reactor y un segundo flujo de la suspensión de reacción se introduce en la zona inferior del reactor y mezcla así la suspensión. Tanto el primero como también el segundo flujo contribuyen al calentamiento del contenido del reactor; el segundo flujo contribuye al mezclado.

En una forma de realización se divide el flujo de la suspensión de reacción retirado del reactor, un primer flujo de la suspensión de reacción se conduce por un intercambiador de calor situado fuera del reactor y se calienta y se reconduce a la zona superior del reactor. Un segundo flujo de la suspensión de reacción se introduce en la zona inferior del reactor y mezcla así la suspensión de reacción.

- 5 La reconducción del primer flujo de la suspensión de reacción en el reactor se realiza en la zona superior del reactor, por ejemplo a la altura del nivel de líquido de la suspensión de reacción o en la zona desde la altura del nivel de líquido de la suspensión de reacción hasta un 30 % por debajo de esto.

10 El flujo volumétrico de la suspensión de reacción retirada se selecciona por ejemplo de modo que se realice una circulación del contenido del reactor completo en un espacio de tiempo de 1 a 60 minutos, preferentemente de 1 a 10 minutos. Mediante la circulación constante del contenido del reactor se garantiza un mezclado eficaz de la suspensión de reacción.

15 Preferentemente se conduce el flujo de la suspensión de reacción en contra de la dirección de la fuerza de gravedad, o sea de abajo arriba, por el intercambiador de calor situado fuera del reactor. Mediante la dirección predeterminada del flujo en contra de la fuerza de gravedad se impide una sedimentación de ácido tereftálico en el intercambiador de calor.

La suspensión de reacción se calienta durante la conducción por un intercambiador de calor hasta una temperatura a la que se produce en la superficie de la mezcla de reacción un flujo de vapores suficientemente grande, para descargar el agua de reacción, por ejemplo hasta una temperatura de 150 a 250 °C, preferentemente de 180 a 220 °C.

- 20 El segundo flujo de la suspensión de reacción se introduce por debajo de la salida en la zona inferior del reactor, preferentemente en una zona entre la base del reactor hasta un 5 % por encima de la base del reactor, con respecto a la altura total del reactor, y mezcla así la suspensión de reacción. El segundo flujo de la suspensión de reacción, que se vuelve a dosificar en el reactor, sirve para el mezclado de la suspensión de reacción y para el impedimento de la sedimentación de ácido tereftálico en la base del reactor. El ácido tereftálico sedimentado no se encuentra a disposición para la reacción de esterificación. Mediante la dosificación del segundo flujo por debajo del nivel de líquido se arremolina el ácido tereftálico eventualmente sedimentado y puede transferirse de nuevo a suspensión.

30 Eventualmente puede fomentarse el mezclado de la mezcla de reacción mediante la dosificación de un gas inerte en el reactor, en particular en el punto más profundo del reactor, y/o el flujo de la suspensión de reacción. La dosificación del gas inerte, en particular en el caso de alteraciones de funcionamiento de la bomba para la retirada de la suspensión de reacción, por ejemplo en el caso de una interrupción de la bomba, contribuye a impedir una sedimentación de ácido tereftálico en la base del reactor y/o en tuberías. Preferentemente se realiza la dosificación del gas inerte en el lado de succión de la bomba. Como alternativa puede realizarse la dosificación en el lado de presión de la bomba. Esto permite el mantenimiento de la circulación por el intercambiador de calor. Los gases inertes son todos los gases que en las condiciones de reacción no presentan reactividad con las partes constituyentes de la suspensión de reacción, en particular nitrógeno o argón. Preferentemente se dosifica el gas inerte en una cantidad de 0,01 a 5 unidades de volumen del gas inerte por unidad de volumen de la suspensión de reacción por hora.

40 Durante la reacción se separa por destilación un azeótropo de alcohol-agua con los vapores, los vapores se condensan al menos parcialmente, el condensado se separa en una fase acuosa y una fase orgánica y se reconduce la fase orgánica al menos parcialmente al reactor.

Para la condensación o bien condensación parcial de los vapores pueden usarse todos los condensadores adecuados. Éstos pueden enfriarse con medios de refrigeración discrecionales. Se prefieren condensadores con enfriamiento con aire y/o enfriamiento con agua, prefiriéndose especialmente el enfriamiento con aire.

45 El condensado obtenido se somete a una separación de fases en una fase acuosa y una fase orgánica. Habitualmente se conduce el condensado para ello a un separador de fases (decantador), donde se disgrega mediante deposición mecánica en dos fases que pueden retirarse de manera separada. La fase acuosa se separa y puede desecharse, eventualmente tras procesamiento, o puede usarse como agua de destilación en el tratamiento posterior del éster.

50 Se reconduce la fase orgánica a través de una columna (la denominada columna de alcohol reconducido) al reactor, en la que se conduce en contra de la fase orgánica reconducida al menos una parte de los vapores. En el caso de la columna de alcohol reconducido puede tratarse por ejemplo de una columna de platos, columna de empaquetamientos o columna de cuerpos llenadores. En general es suficiente un bajo número de etapas separadoras. Es adecuada por ejemplo una columna con 2 a 10 etapas separadoras teóricas. Preferentemente está colocada la columna en la cabeza del reactor, o sea directamente está unida con el reactor. De manera conveniente

- se introduce la fase orgánica en la cabeza o en la zona superior en la columna de alcohol reconducido. El condensado que se desarrolla de la columna de alcohol reconducido llega de nuevo al reactor. La reconducción de la fase orgánica a través de la columna de alcohol reconducido presenta la ventaja de que se calienta previamente la fase orgánica reconducida y se libera de trazas de agua, que han permanecido tras la separación de fases en la fase orgánica o bien de acuerdo con su solubilidad termodinámica se han disuelto en la fase orgánica. El contenido en agua en la fase orgánica reconducida asciende a menos de la solubilidad máxima de agua en el alcohol, preferentemente a menos del 3 % en peso, en particular a menos del 0,5 % en peso.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan preferentemente alcoholes alifáticos lineales, ramificados o cíclicos con 4 a 18 átomos de C, en particular de 8 a 14 átomos de C, o alcoholes aromáticos. Los alcoholes son monooles y/o polioles y pueden ser terciarios, secundarios o primarios.
- Los alcoholes usados pueden proceder de distintas fuentes. Las materias primas adecuadas son por ejemplo alcoholes grasos, alcoholes procedentes del proceso Alfol o alcoholes o mezclas de alcoholes que se obtuvieron mediante hidrogenación de aldehídos saturados o insaturados, en particular aquéllos cuya síntesis incluye una etapa de hidroformilación.
- Los alcoholes que se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención son por ejemplo n-butanol, isobutanol, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, tal como n-octanol, 2-etilhexanol, nonanoles, alcoholes decílicos o tridecanoles preparados mediante hidroformilación o condensación aldólica y posterior hidrogenación. Los alcoholes pueden usarse como compuesto puro, como mezcla de compuestos isoméricos o como mezcla de compuestos con distinto número de C. Un ejemplo de una mezcla de alcoholes de este tipo es una mezcla de alcoholes C₉/C₁₁.
- Los alcoholes aromáticos, que pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención, son por ejemplo fenol, alcohol bencílico, 1-naftol, 2-naftol, 1,2-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxibenceno, 1,4-dihidroxibenceno, 1,4-naftohidroquinona, 2,4,6-trinitrofenol, alcohol fenilético primario, alcohol fenilético secundario, alcohol fenilpropílico, alcohol o-tolílico, alcohol p-tolílico, alcohol cumínico, p-nitrofenol, m-, o- o p-alquilfenol, por ejemplo m-, o- o p-metilfenol o m-, o- o p-etilfenol, m-, o- o p-halofenol, por ejemplo m-, o- o p-clorofenol o m-, o- o p-bromofenol. Además pueden usarse alcohol p-nitrobencílico, alcohol m-, o- o p-alquilbencílico, por ejemplo alcohol m-, o- o p-metilbencílico o alcohol m-, o- o p-etilbencílico, alcohol m-, o- o p-halobencílico, por ejemplo alcohol m-, o- o p-clorobencílico o alcohol m-, o- o p-bromobencílico, 2-etoxifenol, 3-etoxifenol, 4-etoxifenol, 2-propoxifenol, 3-propoxifenol, 4-propoxifenol, alcohol 2-etoxibencílico, alcohol 3-etoxibencílico, alcohol 4-etoxibencílico, alcohol 2-propoxibencílico, alcohol 3-propoxibencílico o alcohol 4-propoxibencílico.
- Los polioles, que pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención, son por ejemplo 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, dietilenglicol, 2,2,4-trimetilpentano-1,5-diol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,6-dimetilolciclohexano, glicerol, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol y sorbitol.
- Los alcoholes especialmente preferentes son 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, mezclas de isómeros de isononanol, mezclas de isómeros de decanol y mezclas de alcoholes C₉/C₁₁.
- El alcohol que va a reaccionar, que sirve como agente arrastrador, puede usarse en exceso estequiométrico. Preferentemente se selecciona la cantidad de alcohol usado de modo que en el producto bruto de la reacción se encuentre del 10 % al 35 % en peso de alcohol, con respecto a la conversión completa teórica del ácido tereftálico.
- La esterificación de acuerdo con la invención se realiza en presencia de un catalizador de esterificación.
- En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador de esterificación es soluble en el alcohol.
- De manera adecuada se selecciona el catalizador de esterificación entre ácidos de Lewis, tal como alcoholatos, carboxilatos y compuestos quelato de titanio, zirconio, hafnio, estaño, aluminio y cinc; trifluoruro de boro, eteratos de trifluoruro de boro; ácidos minerales, tal como ácido sulfúrico, ácido fosfórico; ácidos sulfónicos, tal como ácido metanosulfónico y ácido toluenosulfónico, y fluidos iónicos.
- De manera adecuada se selecciona el catalizador de esterificación entre alcoholatos, carboxilatos y compuestos quelato de titanio, zirconio, hafnio, estaño, aluminio y cinc. Son adecuados los titanatos de tetraalquilo, tal como titanato de tetrametilo, titanato de tatreetilo, titanato de tetra-n-propilo, titanato de tetra-isopropilo, titanato de tetra-n-butilo, titanato de tetra-isobutilo, titanato de tetrasec-butilo, titanato de tetraoctilo, titanato de tetra-(2-etilhexilo); titanatos de dialquilo ((RO)₂TiO, en los que R representa por ejemplo iso-propilo, n-butilo, iso-butilo), tal como titanato de isopropil-n-butilo; quelatos de acetilacetato de titanio, tal como titanato de di-isopropoxi-bis(acetilacetato), titanato de di-isopropoxi-bis(etilacetilacetato), titanato de di-n-butil-bis(acetilacetato), titanato de di-n-butil-bis(etilacetoacetato), titanato de tri-isopropoxi-bis(acetilacetato); tetraalquilatos de zirconio,

- tal como tetraetilato de zirconio, tetrabutolato de zirconio, tetrabutirato de zirconio, tetrapropilato de zirconio, carboxilato de zirconio, tal como diacetato de zirconio; quelatos de acetilacetato de zirconio, tal como tetra(acetilacetato) de zirconio, acetilacetato de tributoxizirconio, (bis-acetilacetato) de dibutoxizirconio; trisalquilatos de aluminio, tal como triisopropilato de aluminio, trisbutolato de aluminio; quelatos de acetilacetato de aluminio, tal como tris(acetilacetato) de aluminio y tris(etilacetilacetato) de aluminio. En particular se usan titanato de isopropil-n-butilo, ortotitanato de tetra(isopropilo) u ortotitanato de tetra(butilo) o mezclas de los mismos.
- Los fluidos iónicos adecuados (*ionic liquids*) son por ejemplo triflato de ácido metilimidazoliobutanosulfónico y hidrogenosulfato de 1-etil-3-metil-imidazolio.
- La concentración de catalizador depende del tipo de catalizador. En los compuestos de titanio usados de manera preferente asciende ésta a del 0,001 % al 1,0 % en mol, con respecto a la cantidad de ácido tereftálico, en particular del 0,01 % al 0,2 % en mol.
- Las temperaturas de reacción se encuentran entre 150 °C y 250 °C. Las temperaturas óptimas dependen de las materias primas, avance de la reacción y de la concentración de catalizador. Éstas pueden determinarse fácilmente para cualquier caso individual mediante ensayos. Las temperaturas más altas elevan las velocidades de reacción y favorecen reacciones secundarias, tal como por ejemplo formación de olefina o formación de productos secundarios de color. Es necesario para la separación del agua de reacción que el alcohol pueda separarse por destilación de la mezcla de reacción. La temperatura deseada o el intervalo de temperatura deseado puede ajustarse mediante la presión en el reactor. En el caso de alcoholes de bajo punto de ebullición puede realizarse por tanto la reacción con sobrepresión y en el caso de alcoholes de punto de ebullición más alto con presión reducida. Por ejemplo, en el caso de la reacción de ácido tereftálico se trabaja con 2-etilhexanol en un intervalo de temperatura de 180 °C a 220 °C en el intervalo de presión de 300 mbar a 2 bar.
- De manera conveniente se hacen funcionar el reactor y el recipiente de dispersión con esencialmente la misma presión, en particular aproximadamente presión ambiente. Eventualmente pueden hacerse funcionar el reactor y el recipiente de dispersión también con presiones distintas.
- Preferentemente se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención hasta que haya reaccionado el ácido tereftálico esencialmente de manera completa. La determinación de la conversión puede realizarse a través de la determinación del índice de acidez de la suspensión de reacción. El índice de acidez se determina mediante neutralización de una muestra de la suspensión de reacción con hidróxido de tetrabutilamonio. A través de la masa de hidróxido de tetrabutilamonio consumida en la neutralización puede determinarse la cantidad de sustancia del hidróxido de tetrabutilamonio consumido y a través de consideraciones estequiométricas la cantidad de sustancia de grupos ácido libre de ácido tereftálico que no ha reaccionado. Partiendo de la cantidad de sustancia conocida del ácido tereftálico usado puede determinarse así la conversión. Las mediciones de HPLC y la medición del enturbiamiento de la suspensión de reacción mediante mediciones de enturbiamiento en línea representan posibilidades adicionales para la determinación de la conversión. En el procedimiento de acuerdo con la invención se consigue preferentemente una conversión mayor del 99 %.
- Tras finalizar la reacción, la mezcla de reacción que esencialmente está constituida por el éster deseado y alcohol en exceso, contiene además del catalizador y/o sus productos secundarios bajas cantidades de éster(es) de ácido carboxílico y/o ácido carboxílico que no ha reaccionado.
- Para el procesamiento de estas mezclas brutas de éster se mezcla el tereftalato de di-(alquilo C₄-C₁₈) bruto con una base acuosa, de la mezcla obtenida se evapora agua, la fase líquida obtenida se mezcla con agua con formación de una emulsión de agua en aceite, de la emulsión se separa por destilación agua y se filtra el tereftalato de di-(alquilo C₄-C₁₈).
- En primer lugar se desactiva el catalizador de esterificación mediante adición de una base acuosa y se precipita. Al mismo tiempo se transforman en sales el ácido que no ha reaccionado durante la reacción de esterificación o bien los ésteres parciales del ácido.
- La adición de la base acuosa puede realizarse de manera adecuada discrecional. Ésta se realiza preferentemente por debajo de la superficie de líquido del éster bruto. Para ello son adecuadas por ejemplo lanzas o boquillas, que están previstas en una base del recipiente o la pared del recipiente. La mezcla se mezcla entonces de manera intensa, por ejemplo por medio de agitadores o de una bomba de circulación.
- La cantidad añadida de base acuosa se mide de modo que sea suficiente para la neutralización completa de los componentes ácido del éster bruto. En la práctica se usan un exceso más o menos grande de base. La cantidad total de los componentes ácido del éster bruto se registra convenientemente mediante el índice de acidez (en mg de KOH/g). Preferentemente se introduce con la base acuosa del 100 % al 300 % de equivalentes de neutralización, con respecto al índice de acidez del éster bruto, en particular del 130 % al 220 %. Por equivalente de neutralización

se entiende a este respecto la cantidad de base que puede unir el mismo número de protones, tal como 1 mg de KOH. Con otras palabras se usa un exceso de base de hasta el 200 %, preferentemente del 30 % al 120 %.

5 Como base acuosa se tienen en consideración soluciones de hidróxidos, carbonatos, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Las soluciones acuosas de metal alcalinotérreo se prefieren en general. La solución acuosa de hidróxido de sodio se prefiere especialmente debido a su fácil disponibilidad.

10 La concentración de la base acuosa no es en sí crítica, sin embargo en el caso del uso de soluciones alcalinas concentradas en el sitio de introducción de la base puede producirse la hidrólisis de los ésteres. Por otro lado, la concentración de la base acuosa no debe ser muy baja, dado que el agua introducida con la base acuosa debe separarse de nuevo en la etapa posterior. Por tanto se prefieren bases acuosas de concentración de moderada a baja, por ejemplo aquéllas de una concentración del 0,5 % al 25 % en peso, en particular del 1 % al 10 % en peso. Se prefiere especialmente la solución acuosa de hidróxido de sodio con una concentración del 1 % al 5 % en peso.

15 Con frecuencia se encuentra el óxido precipitado, que está constituido esencialmente por productos de descomposición de catalizador y sales de ácido que no ha reaccionado o bien ésteres parciales de ácidos de múltiples bases, en forma finamente distribuida, difícilmente filtrable. De manera conveniente se aglomeran las partículas finas para dar partículas más grandes, fácilmente separables.

Para ello se mezcla la fase líquida con agua con formación de una emulsión de agua en aceite. El agua se distribuye como fase dispersa en forma de gotas finas en la fase orgánica líquida. Las partículas de sólido finas migran a la superficie límite entre las gotas de agua y la fase orgánica circundante. Durante la posterior evaporación del agua se aglomeran las partículas finas y forman partículas gruesas, que pueden separarse bien.

20 Para que se forme una apropiada fase de agua, la cantidad de agua añadida debe ser más grande que la solubilidad de agua en la fase orgánica. La solubilidad de agua en la fase orgánica depende entre otras cosas del contenido en alcohol que no ha reaccionado, dado que el alcohol actúa como mediador de la disolución. Cuanto más alto sea el contenido en alcohol, más agua debe añadirse para la formación de la emulsión. En el caso de contenidos en alcohol residual del 20 % al 30 % en peso son adecuadas en general cantidades de 20 a 80 g de agua, preferentemente de 30 a 60 g, con respecto a 1 kg de éster bruto.

30 La fase acuosa se divide en gotas finas con un agitador u homogeneizador adecuado o mediante recirculación por bombeo de la emulsión usando una bomba de circulación. Las gotas de agua generadas presentan preferentemente un tamaño de gota promedio inferior a 1000 µm. Como agitador con alta potencia de agitación específica son adecuados por ejemplo agitadores de disco. Como alternativa, especialmente en caso de conducción de procedimiento continua puede usarse una boquilla mezcladora, en la que a través de una válvula de dispersión se añade agua directamente en el flujo de éster bruto.

La formación de emulsión se realiza de manera conveniente con aproximadamente presión normal.

De la emulsión así generada se separa por destilación de nuevo el agua en la siguiente etapa.

35 Tras este tratamiento se encuentra el sólido en forma que puede filtrarse bien; no atraviesa ninguna proporción fina durante la filtración. Para la filtración del éster son adecuados todos los filtros adecuados tal como filtro-prensas de varias cámaras, filtros de banda, filtros en forma de vela o filtros de disco. Para la conducción del procedimiento continua son especialmente adecuados los filtros de disco con lanzamiento de torta centrífugo. El sólido separado se desecha.

40 Tras la filtración puede someterse el éster a distintos tratamientos posteriores, tal como una destilación de vapor o similares.

La invención se explica en más detalle mediante las figuras adjuntas.

La figura 1 muestra una instalación adecuada para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

45 De acuerdo con la figura 1 se dosifican en un recipiente de dispersión 7 alcohol desde el depósito 9 y ácido tereftálico desde el depósito 10 y se mezclan usando un agitador 11 para obtener la suspensión previa. La suspensión previa se conduce con ayuda de una bomba 8 a la zona superior del reactor 1. En el reactor 1 se encuentran otra cantidad parcial del alcohol y del catalizador de esterificación. En un sitio del reactor 1 entre la zona superior y la zona inferior del reactor se retira la suspensión de reacción usando una bomba 2. La suspensión de reacción retirada se divide en un dispositivo de dos vías 14 en un primer flujo 12 y un segundo flujo 13. El flujo 12 se conduce por un intercambiador de calor 3 situado fuera del reactor. La suspensión de reacción calentada en el
50 intercambiador de calor 3 se reconduce en la zona superior del reactor 1 de nuevo a éste. El flujo 13 se reconduce al reactor en la zona inferior del reactor. Los vapores pasan por la columna 6 y se condensan al menos parcialmente

en el condensador 4. En el separador de fases 5 se separa el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica. La fase acuosa se desecha, la fase orgánica se reconduce al reactor a través de la columna 6.

La figura 2 muestra otra instalación adecuada para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

5 En la figura 2, los mismos elementos de igual modo funcional llevan los mismos números de referencia que en la figura 1. Partiendo de la figura 1, todo el flujo de la suspensión de reacción retirado por la bomba 2 se conduce por el intercambiador de calor 3. La reacción de suspensión calentada se divide en un dispositivo de dos vías 14 en un primer flujo 12 y un segundo flujo 13. El flujo 12 se conduce en la zona superior del reactor 1 de nuevo a éste. El flujo 13 se reconduce al reactor en la zona inferior del reactor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un diéster de ácido tereftálico mediante reacción de ácido tereftálico con al menos un alcohol, en el que
 - a) se suspende ácido tereftálico en un recipiente de dispersión en el alcohol, obteniéndose una suspensión previa,
 - b) la suspensión previa se conduce desde el recipiente de dispersión hacia un reactor y se hace reaccionar en presencia de un catalizador de esterificación,
 - c) una suspensión de reacción se retira de una zona situada entre la zona superior y la zona inferior del reactor, la suspensión de reacción retirada se divide, un primer flujo de la suspensión de reacción se reconduce a la zona superior del reactor y un segundo flujo de la suspensión de reacción se introduce en la zona inferior del reactor y mezcla así la suspensión de reacción,
 - d) en el que se conduce el flujo retirado y/o el primer flujo por un intercambiador de calor situado fuera del reactor y se calienta; y
 - e) se separa por destilación agua de reacción como azeótropo de alcohol-agua con los vapores, se condensan los vapores al menos parcialmente, el condensado se separa en una fase acuosa y una fase orgánica y se reconduce la fase orgánica al menos parcialmente en el sistema de reacción.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fase orgánica reconducida presenta un contenido en agua que es más bajo que la solubilidad de agua en el alcohol.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la fase orgánica conducida al reactor presenta un contenido en agua inferior al 3 % en peso.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de esterificación se selecciona entre ácidos de Lewis, ácidos minerales, ácidos sulfónicos y fluidos iónicos.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el catalizador de esterificación se selecciona entre alcoholatos, carboxilatos y compuestos quelato de titanio, zirconio, hafnio, estaño, aluminio y cinc; trifluoruro de boro, eteratos de trifluoruro de boro; ácido sulfúrico, ácido fosfórico; ácido metanosulfónico y ácido toluenosulfónico.
6. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el catalizador de esterificación se selecciona entre intercambiadores de iones ácidos, zeolitas, óxidos y/o hidróxidos de magnesio, aluminio, cinc, titanio, silicio, estaño, plomo, antimonio, bismuto, molibdeno y manganeso.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de esterificación es soluble en el alcohol.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el alcohol se selecciona entre alcoholes C₄-C₁₈ alifáticos lineales, ramificados o cíclicos o alcoholes aromáticos.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento se realiza de manera continua o discontinua.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se realiza la reacción en el reactor a una temperatura de 100 a 250 °C.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa el alcohol en un exceso estequiométrico tal que el producto de esterificación bruto contiene del 15 % al 35 % en peso de alcohol.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se dosifica un gas inerte para la fluidificación en el reactor y/o el flujo de la suspensión de reacción.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que para el procesamiento se mezcla el diéster de ácido tereftálico bruto con una base acuosa, de la mezcla obtenida se evapora agua, la fase líquida obtenida se mezcla con agua con formación de una emulsión de agua en aceite, de la emulsión se separa por destilación agua y se filtra el diéster de ácido tereftálico.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el flujo volumétrico retirado de la suspensión de reacción se selecciona de modo que se realiza una circulación completa del contenido del reactor en un espacio de tiempo de 1 a 10 minutos.

FIG. 1

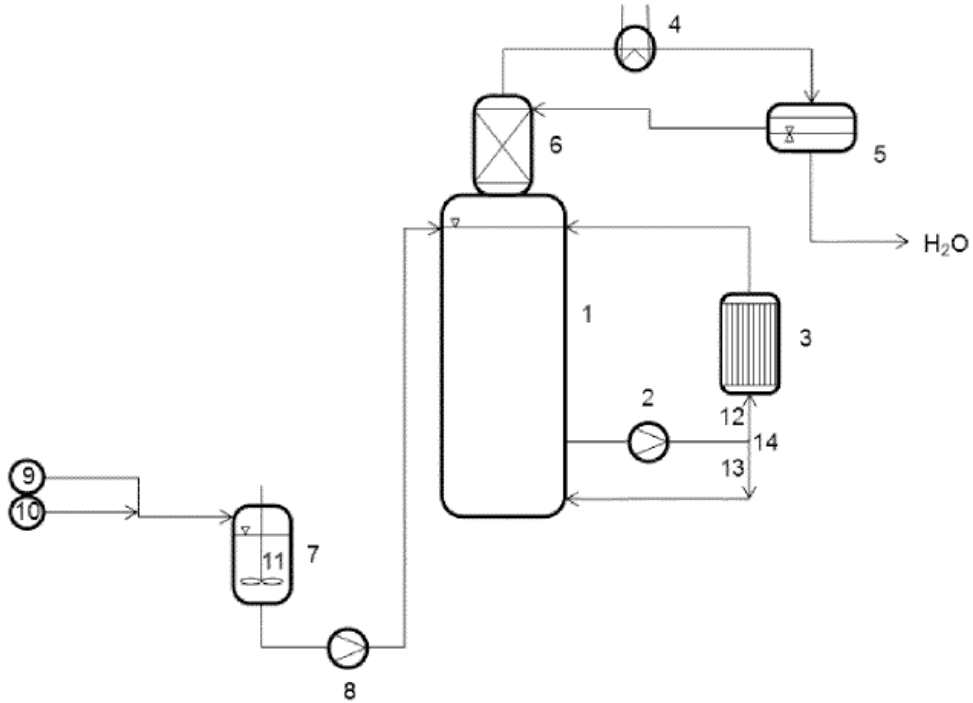


FIG. 2

