

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 982**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2015 PCT/EP2015/071576**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16046118**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2015 E 15766173 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 3197859**

54 Título: **Procedimiento para la producción de diésteres de ácido tereftálico con deshidratación de alcohol de recirculación**

30 Prioridad:

24.09.2014 EP 14186143

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 2 724 982 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 producción de diésteres de ácido tereftálico con deshidratación de alcohol de recirculación

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

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

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

10 Para desplazar el equilibrio a favor del éster (o del éster completo en el caso de ácidos polibásicos), se utiliza por regla general un medio de arrastre, con cuya ayuda se elimina el agua de reacción de la mezcla básica. Cuando una de las sustancias utilizadas (alcohol o ácido carboxílico) tiene un punto de ebullición menor que el éster formado y forma con agua un hueco de miscibilidad, puede usarse un educto como medio de arrastre y realimentarse de nuevo a la mezcla básica tras la separación de agua. En el caso de la esterificación de ácidos carboxílicos alifáticos superiores, ácidos carboxílicos aromáticos o de ácidos carboxílicos di- o polibásicos, el alcohol utilizado es por regla general el medio de arrastre.

Si el alcohol utilizado sirve como medio de arrastre, habitualmente se procede de tal manera que se condensan al menos parcialmente los vapores desprendidos del reactor, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica compuesta esencialmente por el alcohol utilizado para la esterificación y se realimenta la fase orgánica al menos parcialmente al reactor.

El documento EP-A 1 186 593 describe un procedimiento para la producción de ésteres de ácido carboxílico mediante la reacción de ácidos di- o policarboxílicos o sus anhídridos con alcoholes, eliminándose el agua de reacción mediante destilación azeotrópica con el alcohol. La cantidad de líquido eliminada de la reacción mediante la destilación azeotrópica se complementa de nuevo total o parcialmente con el alcohol.

El documento WO 2010/076192 A1 propone eliminar los componentes de bajo punto de ebullición de la fase orgánica que debe realimentarse para impedir el enriquecimiento de los mismos en el sistema de reactor.

El documento US 7,276,621 B2 describe un procedimiento para la esterificación catalizada por titanato de ácido tereftálico con 2-etilhexanol. Se conduce un gas inerte a través de la mezcla de reacción, para respaldar la eliminación de agua.

El documento JP 4956945 B2 describe también un procedimiento para la esterificación de ácido tereftálico con 2-etilhexanol. A este respecto, el ácido tereftálico se introduce como suspensión de manera continua o discontinua en el sistema de reacción. A este respecto, la dosificación tiene lugar a la misma velocidad, a la que el ácido tereftálico se convierte en producto.

35 El documento US 7,799,942 B2 describe un procedimiento para la producción de diésteres de ácido tereftálico en un reactor a presión atmosférica usando una columna de destilación colocada sobre el reactor. Adicionalmente se hace pasar gas inerte a través de la mezcla de reacción.

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

40 El documento US 2,825,738 A da a conocer la esterificación de una suspensión de ácido tereftálico con metanol, en la que se destila y se separa la mezcla de metanol y agua. El metanol libre de agua así obtenido se realimenta al sistema de reacción.

La solubilidad de ácido tereftálico en alcoholes superiores es reducida. Por ejemplo, el ácido tereftálico es soluble en 2-etilhexanol a 180°C solo en menos del 0,65% en peso. La reacción de ácido tereftálico con alcoholes superiores discurre en la parte de ácido tereftálico, que está disuelto en el alcohol. Para alcanzar altos rendimientos es imprescindible garantizar un mezclado constante de la mezcla heterogénea de ácido tereftálico y alcohol y un aporte de calor eficaz al sistema de reacción. Además, es importante mantener reducido el contenido en agua en la mezcla de reacción, para poder desplazar el equilibrio de reacción al lado de producto y, en el caso de que se utilicen catalizadores de esterificación sensibles a la hidrólisis, impedir la hidrólisis del catalizador. La dosificación de ácido tereftálico sólido al reactor con alcohol en ebullición, por ejemplo, a través de un husillo transportador, en el cual el polvo en el extremo libre del husillo cae en caída libre al reactor, es posible solo con dificultades debido al peligro de la formación de grumos en el ácido tereftálico. En el caso de reactores superiores de grandes volúmenes, la colocación de un recipiente de reserva para ácido tereftálico por encima del reactor está asociada a menudo con dificultades constructivas.

Por tanto, la invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la producción de diésteres de ácido tereftálico, que permita un aporte sencillo del ácido tereftálico al reactor y alcance una conversión completa del ácido tereftálico. Un objetivo adicional de la invención es proporcionar un procedimiento, que pueda realizarse en los reactores existentes para reacciones de esterificación mediante ligeros reequipamientos.

5 Por tanto, el objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de un diéster del ácido tereftálico mediante la reacción de ácido tereftálico con al menos un alcohol, en el cual

a) se suspende ácido tereftálico en alcohol en una cubeta de dispersión, obteniéndose una suspensión previa,

b) se conduce la suspensión previa de la cubeta de dispersión a un reactor y se hace reaccionar en presencia de un catalizador de esterificación, y

10 c) se destila agua de reacción como azeótropo de alcohol-agua con los vapores desprendidos, se condensan al menos parcialmente los vapores desprendidos, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica, se deshidrata la fase orgánica y se conduce la fase orgánica deshidratada al menos parcialmente a la cubeta de dispersión,

y el alcohol se selecciona entre monooles alifáticos C₈ a C₁₄ lineales, ramificados o cíclicos, o monooles aromáticos.

15 El procedimiento según la invención puede realizarse de manera discontinua o continua, pero se realiza preferiblemente de manera discontinua.

El procedimiento evita los problemas, que están asociados con la dosificación de ácido tereftálico sólido al reactor, tal como una formación de grumos en el ácido tereftálico y la obturación del husillo transportador o de otro elemento transportador. El procedimiento prevé la producción de una suspensión previa en una cubeta de dispersión. El ácido tereftálico no se dosifica como sólido sino en forma de una suspensión al reactor.

20

Para la producción de la suspensión previa se suspende ácido tereftálico en forma de polvo en la cubeta 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 mecanismo de agitación con alcohol, alternativamente pueden utilizarse bombas de dispersión. A este respecto puede suspenderse, por ejemplo, toda la cantidad de ácido tereftálico en una etapa o suspenderse por partes el ácido tereftálico en el transcurso del procedimiento. Para la suspensión por partes puede dosificarse ácido tereftálico, por ejemplo, con ayuda de un husillo transportador a la cubeta de dispersión.

25

Sin embargo, el mezclado también puede tener lugar en una cámara cerrada mediante la interacción de un rotor que gira y de un estator, mezclándose entre sí de manera continua en cada caso solo una cantidad incremental de los componentes y saliendo la suspensión después de la cámara.

30 Como alcohol para la preparación de la suspensión previa se usa al menos parcialmente alcohol de recirculación deshidratado, es decir la fase orgánica, que se obtiene tras la condensación de los vapores desprendidos, la separación de fases del condensado y la deshidratación de la fase orgánica. Para la preparación inicial de la suspensión previa para iniciar el procedimiento puede usarse alcohol nuevo.

35 La cubeta de dispersión está compuesta en la mayoría de los casos por materiales metálicos, prefiriéndose acero inoxidable. La cubeta de dispersión puede estar conectada en el lado de gas con el reactor.

La suspensión previa puede conducirse con una bomba al reactor. Alternativamente, la suspensión previa también puede conducirse mediante gravitación al reactor. Como bombas pueden utilizarse en principio todas las bombas de transporte conocidas por el experto en la técnica, que este considere adecuadas teniendo en cuenta las propiedades de la suspensión previa que debe transportarse. Preferiblemente, como bomba de transporte puede utilizarse una bomba centrífuga, de émbolo, helicoidal, de rodete o de tubo flexible. La dosificación de la suspensión previa al reactor puede tener lugar por porciones o de manera continua. Preferiblemente, la dosificación tiene lugar de manera continua. La suspensión previa puede dosificarse en principio en cualquier punto del reactor, sin embargo preferiblemente la suspensión previa se añade en la zona superior del reactor, en particular por encima del nivel de líquido en el reactor. De esta manera puede impedirse en su mayor parte una corriente de retorno en contra de la dosificación.

40

45 En el caso del reactor puede tratarse de cualquier reactor que sea adecuado para realizar reacciones químicas en fase líquida. Como reactores son adecuados reactores sin mezclado de retorno, tales como reactores tubulares o recipientes de tiempo de residencia dotados de estructuras internas, pero preferiblemente reactores con mezclado de retorno, tales como cubetas de agitación, reactores de bucle, reactores de bucle de chorro o reactores de boquilla de chorro. Dado el caso pueden agruparse también varios reactores en un aparato de múltiples etapas. Tales reactores son, por ejemplo, reactores de bucle con suelos de tamizado incorporados, recipientes en cascada, reactores tubulares con alimentación intermedia o columnas con agitación.

50

Preferiblemente se usa un reactor de cubeta con agitación. Los reactores de cubeta con agitación están compuestos en la mayoría de los casos por materiales metálico, prefiriéndose el acero inoxidable.

Se prefiere especialmente el uso de sistemas de reacción existentes que se utilizan, por ejemplo, para la esterificación de anhídrido del ácido ftálico, y pueden utilizarse mediante un ligero reequipamiento para la esterificación de ácido tereftálico.

5 En el reactor se ponen en contacto la suspensión previa y el catalizador de esterificación, obteniéndose una suspensión de reacción. A este respecto, en una forma de realización del procedimiento i) se conduce la suspensión previa al reactor sin llenar, ii) se calienta la suspensión previa hasta la ebullición y iii) se añade el catalizador de esterificación. Dado el caso puede invertirse la secuencia de las etapas ii) y iii).

10 Sin embargo, en una forma de realización preferida del procedimiento se dispone previamente el catalizador de esterificación en una cantidad parcial de alcohol, por ejemplo, el 15-50% de la cantidad total del alcohol, preferiblemente el 25-40%, en el reactor. La mezcla de catalizador/alcohol puede calentarse en primer lugar hasta la ebullición y después iniciarse la dosificación de la suspensión previa. Alternativamente se añade la suspensión previa a la mezcla de catalizador/alcohol y después se calienta. Dado el caso, el calentamiento de la mezcla de catalizador/alcohol y la dosificación de la suspensión previa pueden realizarse en paralelo. Se prefiere especialmente la dosificación del catalizador a la suspensión previa calentada en el reactor hasta la ebullición.

15 El calentamiento del alcohol dispuesto previamente, de la suspensión previa y/o de una mezcla de catalizador-/alcohol en el reactor puede tener lugar de cualquier manera, por ejemplo, usando un medio de calentamiento en un recipiente de doble camisa, mediante calentamiento eléctrico, mediante bombeo de la mezcla dispuesta previamente a través de un intercambiador de calor externo o mediante un tanque térmico interno, que se calienta usando un medio de calentamiento, tal como vapor o aceite.

20 De la misma manera, el aporte de calor puede tener lugar al sistema de reacción. Preferiblemente se calienta la suspensión de reacción bombeándola a través de un intercambiador de calor que se encuentra fuera del reactor. Como intercambiador de calor se tienen en cuenta en principio todos los intercambiadores de calor conocidos, por ejemplo, intercambiadores de calor de placa o de haz de tubos, o combinaciones de los mismos

25 A este respecto la suspensión de reacción se extrae convenientemente del reactor usando una bomba y se conduce a través del intercambiador de calor. El intercambiador de calor está conectado en comunicación de fluido con el reactor para la realimentación de la suspensión de reacción calentada al reactor. La suspensión de reacción puede extraerse en principio en diferentes posiciones del reactor por debajo del nivel de líquido de la suspensión de reacción, sin embargo preferiblemente se extrae la suspensión de reacción en el punto más profundo del reactor. A este respecto, en este caso el reactor está diseñado de tal manera que la suspensión de reacción se extrae en el punto geodésicamente más profundo del reactor y no hay ningún espacio muerto, condicionado por los puntos localmente más profundos, en el reactor. La bomba para extraer la suspensión de reacción puede estar dispuesta en principio en diferentes posiciones fuera del reactor. Por ejemplo, la bomba está dispuesta en el punto geodésicamente más profundo del circuito compuesto por reactor, bomba y conductos de conexión.

30 Como bomba pueden utilizarse de manera adecuada en principio todas las bombas de transporte conocidas por el experto en la técnica que este considere adecuadas para la realización del procedimiento según la invención teniendo en cuenta las propiedades de la suspensión de reacción que debe transportarse. Preferiblemente, como bomba de transporte puede utilizarse una bomba centrífuga, de émbolo, helicoidal, de rodete o de tubo flexible. Se prefiere muy especialmente una bomba centrífuga axial o radial.

40 La realimentación de la suspensión de reacción al reactor puede tener lugar en principio en cualquier posición del reactor, sin embargo la realimentación tiene lugar convenientemente en la zona superior del reactor, por ejemplo, a la altura del nivel de líquido de la suspensión de reacción o en la zona de la altura del nivel de líquido de la suspensión de reactor hasta el 30% por debajo. La corriente volumétrica, que se guía a través del dispositivo de calentamiento se selecciona, por ejemplo, de tal manera que tenga lugar una circulación del contenido de reactor completo en un periodo de tiempo de desde 1 hasta 60 minutos, preferiblemente de 1 a 10 minutos. Mediante la circulación constante del contenido de reactor se garantiza un mezclado eficaz de la suspensión de reacción.

45 La circulación de la suspensión de reacción puede respaldarse mediante la dosificación de un gas inerte al reactor, en particular en el punto más profundo del reactor, y/o una corriente de la suspensión de reacción. La dosificación del gas inerte contribuye en particular en el caso de alteraciones del funcionamiento de la bomba para extraer la suspensión de reacción, por ejemplo, en el caso de una avería de la bomba, a impedir una sedimentación de ácido tereftálico en el fondo del reactor o en conductos tubulares. Preferiblemente, la dosificación del gas inerte tiene lugar en el lado de succión de la bomba. Alternativamente, la dosificación puede tener lugar en el lado de presión de la bomba. Son gases inertes todos los gases que en las condiciones de reacción no presentan ninguna reactividad con los componentes de la suspensión de reacción, en particular nitrógeno o argón. Preferiblemente se dosifica el gas inerte en una cantidad de desde 0,01 hasta 5 unidades volumétricas del gas inerte por unidad volumétrica de la suspensión de reacción por hora.

50 Alternativa o adicionalmente, el mezclado puede respaldarse mediante el uso de un agitador.

Durante la reacción, la suspensión de reacción presenta en el reactor una temperatura cerca del punto de ebullición de la mezcla de reacción, por ejemplo, una temperatura de desde 150°C hasta 250°C, preferiblemente desde 185°C

hasta 220°C. El punto de ebullición de la suspensión de reacción depende de la razón de diéster de ácido tereftálico con respecto a alcohol y aumenta en el transcurso de la reacción. Un alcohol en ebullición en la suspensión de reacción condiciona diferencias de densidad, debido a las que se hace circular la suspensión de reacción en el reactor.

5 Durante reacción se destila un azeótropo de alcohol-agua con los vapores desprendidos, se condensan al menos parcialmente los vapores desprendidos y se separa el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica.

Para la condensación o condensación parcial de los vapores desprendidos pueden usarse todos los condensadores adecuados. Estos pueden enfriarse con cualquier medio de enfriamiento. Se prefieren condensadores con enfriamiento por aire y/o enfriamiento por agua, prefiriéndose especialmente el enfriamiento por aire.

10 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), en el cual mediante segmentación mecánica se descompone en dos fases, que pueden extraerse por separado. La fase acuosa se separa y puede, dado el caso tras su procesamiento, desecharse o usarse como agua de separación en el tratamiento posterior del éster.

La fase orgánica separada contiene de manera correspondiente a la solubilidad termodinámica del agua en el alcohol todavía agua disuelta y se deshidrata antes de su uso adicional.

15 La deshidratación de la fase orgánica puede tener lugar de diferentes maneras, por ejemplo, mediante pervaporación usando membranas (documento JPA-04308543), destilación azeotrópica en presencia de un medio de arrastre tal como, por ejemplo, ciclohexano, el tratamiento con tamices moleculares o zeolitas (documentos EP-A-205582, GB-A-2151501, EP-A-142157, EP-A-158754, US-A-4407662, US-A-4372857, GB-A-2088739 y FRA-2719039) o el uso de una combinación de extracción con dióxido de carbono líquido y un tamiz molecular y entonces destilación fraccionada (documento EP-A-233692).

20

Se conocen ampliamente tamices moleculares que son adecuados para adsorber agua de un alcohol. Normalmente tales tamices moleculares son cristalinos. El tamiz molecular es de manera adecuada un tamiz molecular de zeolita con un diámetro de poro medio de aproximadamente 3 Ångström. Ejemplos típicos de tales tamices moleculares son las zeolitas de tipo A, en particular 3A, 4A y 5A.

25 Sin embargo, la deshidratación de la fase orgánica comprende preferiblemente una separación con vapor de alcohol. Para ello, la fase orgánica se conduce, dado el caso tras un enriquecimiento en alcohol, a la zona superior de una columna de separación y se trata con vapor de alcohol en contracorriente. Como columna de separación son adecuadas en particular columnas de platos, columnas empaquetadas o columnas con cuerpos de relleno. Son adecuadas, por ejemplo, columnas con de 2 a 10 etapas de separación teóricas, preferiblemente de 3 a 6 etapas de separación teóricas. El vapor de alcohol se genera de manera adecuada mediante un calentador, que está conectado en comunicación de fluido con la cola de la columna de separación. En la cabeza de la columna de separación se extra una mezcla de agua/alcohol gaseosa. Puede condensarse al menos parcialmente la mezcla de agua/alcohol gaseosa, separarse el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica, y conducirse la fase orgánica al menos parcialmente como reflujo a la columna de separación y/o al reactor.

30

35 Preferiblemente se suministra la mezcla de agua/alcohol gaseosa desde la cabeza de la columna de separación y los vapores desprendidos de reacción a un procesamiento conjunto, usándose un condensador y un separador de fases comunes.

40 En una forma de realización preferida se guían en una columna de refuerzo en contra de la fase orgánica los vapores desprendidos desde el reactor, para obtener una fase orgánica enriquecida en alcohol, y se separa la fase orgánica enriquecida en alcohol en una columna de separación con vapor de alcohol, para obtener la fase orgánica deshidratada. El vapor de alcohol se genera de manera adecuada mediante un calentador, que está conectado en comunicación de fluido con la cola de la columna de separación. La mezcla de agua/alcohol gaseosa de la columna de separación se conduce de manera adecuada a la zona inferior de la columna de refuerzo. En la cabeza de la columna de refuerzo se extrae una mezcla de agua/alcohol gaseosa. Se condensa al menos parcialmente la mezcla de agua/alcohol gaseosa, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica, y se conduce la fase orgánica al menos parcialmente como reflujo a la columna de refuerzo y/o la columna de separación. La forma de realización permite una integración térmica óptima del procedimiento. Para hacer funcionar el calentador de la columna de separación es suficiente vapor de una etapa de vapor inferior que para calentar la suspensión de reacción.

45

50 La columna de refuerzo está dispuesta de manera preferible directamente en el reactor. En la zona inferior de la columna de refuerzo se acumula una fase orgánica enriquecida en alcohol. Para ello está colocado en la zona inferior de la columna de manera adecuada un suelo de acumulación, por ejemplo, un suelo de chimeneas con chimeneas cubiertas distribuidas uniformemente. El suelo de acumulación presenta, por ejemplo, una pendiente hacia dentro y una fase de extracción central y tubuladuras de extracción. Desde el suelo de acumulación de la columna se conduce la fase orgánica enriquecida en alcohol acumulada a la columna de separación. La derivación del alcohol de recirculación puede tener lugar mediante gravitación o usando una bomba, preferiblemente mediante gravitación.

55

La columna de separación está situada preferiblemente fuera del reactor y conectada en comunicación de fluido con la extracción de la columna de refuerzo. Alternativamente, la columna de separación y columna de refuerzo también

pueden encontrarse como columna de rectificación de una sola pieza, alimentándose lateralmente los vapores desprendidos de reacción a la zona central de la columna.

5 Mediante la deshidratación se libera la fase orgánica de trazas de agua, que han quedado en la fase orgánica tras la separación de fases o están disueltas en la fase orgánica según su solubilidad termodinámica. El contenido en agua en la fase orgánica deshidratada es por regla general menor que la solubilidad de agua en el alcohol, pero asciende preferiblemente a menos de 1000 ppm, en particular menos de 100 ppm. La deshidratación de la fase orgánica tiene la ventaja de que el contenido en agua en la mezcla de reacción se mantiene reducido, de modo que el equilibrio de reacción puede desplazarse al lado de producto y, en el caso de que se utilicen catalizadores de esterificación sensibles a la hidrólisis, puede impedirse la hidrólisis del catalizador.

10 Según la invención, la fase orgánica deshidratada se conduce al menos parcialmente a la cubeta de dispersión. A este respecto, la fase orgánica deshidratada puede conducirse directamente a la cubeta de dispersión o alternativamente conducirse en primera a un recipiente de reserva calentado y/o aislado, almacenarse en el mismo y conducirse desde allí a la cubeta de dispersión.

15 El calentamiento previo de la fase orgánica deshidratada en el recipiente de reserva presenta la ventaja de que se evitan pérdidas de energía por enfriamiento, puede usarse para el calentamiento vapor de poca presión y la solubilidad del ácido tereftálico en alcohol caliente es claramente mayor que en frío. Preferiblemente, la fase orgánica deshidratada se temple en el recipiente de reserva hasta una temperatura por debajo del punto de ebullición del alcohol, en particular hasta una temperatura de desde 50°C hasta 10°C por debajo del punto de ebullición del alcohol. El aporte de calor al recipiente de reserva puede tener lugar de cualquiera manera, por ejemplo, mediante una camisa de calentamiento dispuesta por fuera y/o espirales de calentamiento internas, que pueden calentarse por medio de un medio de calentamiento, o un calentamiento eléctrico o mediante bombeo a través de un intercambiador de calor externo.

20 La derivación de la fase orgánica desde el dispositivo de rectificación, así como del recipiente de reserva a la cubeta de dispersión, puede tener lugar mediante gravitación o usando un dispositivo de transporte, por ejemplo, una bomba centrífuga, de émbolo, helicoidal, de rodete o de tubo flexible.

25 La fase orgánica conducida, dado el caso tras el almacenamiento en el recipiente de reserva calentado, a la cubeta de dispersión está disponible para la suspensión de ácido tereftálico en la cubeta de dispersión. La dosificación del ácido tereftálico como suspensión previa puede tener lugar de manera distribuida en el tiempo a lo largo de la duración de la reacción. De este modo se prescinde de la necesidad de manejar suspensiones previas concentradas. Esto tiene la ventaja de que la suspensión suministrada al reactor presenta un contenido en sólidos reducido y por consiguiente puede transportarse bien. Además, mediante el uso de alcohol de recirculación es igualmente reducida la concentración de sólidos en el reactor, con lo que puede utilizarse de manera óptima el volumen de reacción. Una ventaja adicional es que en caso de avería del dispositivo de transporte se producen menos problemas por sedimentación.

30 En el procedimiento según la invención se utilizan preferiblemente alcoholes alifáticos lineales, ramificados o cíclicos con de 8 a 14 átomos de C, o alcoholes aromáticos. Los alcoholes son monooles y pueden ser terciarios, secundarios o primarios.

35 Los alcoholes utilizados pueden proceder de diferentes fuentes. Sustancias utilizadas adecuadas son, por ejemplo, alcoholes grasos, alcoholes del proceso de Alfol o alcoholes o mezclas de alcoholes, que se obtuvieron mediante la hidrogenación de aldehídos saturados o insaturados, en particular aquellos cuya síntesis incluye una etapa de hidroformilación.

40 Alcoholes alifáticos, que se utilizan en el procedimiento según la invención, son, por ejemplo, octanoles, tales como n-octanol, 2-etilhexanol, nonanoles, alcoholes decílicos o tridecanoles producidos mediante hidroformilación o condensación de aldol y posterior hidrogenación. Los alcoholes pueden utilizarse como compuesto puro, como mezcla de compuestos isoméricos o como mezcla de compuestos con un número de C diferente. Un ejemplo de una mezcla de alcoholes de este tipo es una mezcla de alcoholes C₉/C₁₁.

45 Alcoholes aromáticos, que pueden utilizarse en el procedimiento según la invención, son, por ejemplo, fenol, alcohol bencílico, 1-naftol, 2-naftol, 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-alkilfenol, por ejemplo, m-, o- o p-metilfenol o m-, o- o p-etilfenol, m-, o- o p-halogenofenol, por ejemplo, m-, o- o p-clorofenol o m-, o- o p-bromofenol. Además pueden utilizarse alcohol p-nitrobencílico, alcohol m-, o- o p-alkilbencílico, por ejemplo, alcohol m-, o- o p-metilbencílico o alcohol m-, o- o p-etilbencílico, alcohol m-, o- o p-halogenobencílico, 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.

55 Alcoholes especialmente preferidos son 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, mezclas isoméricas de isononanol, mezclas isoméricas de decanol y mezclas de alcoholes C₉/C₁₁.

El alcohol que debe hacerse reaccionar, que sirve como medio de arrastre, puede utilizarse en un exceso estequiométrico. Preferiblemente se selecciona la cantidad de alcohol utilizado de tal manera 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.

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

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención el catalizador de esterificación es soluble en el alcohol.

10 De manera adecuada, el catalizador de esterificación se selecciona entre ácidos de Lewis, tales como alcoholatos, carboxilatos y compuestos quelantes de titanio, circonio, hafnio, estaño, aluminio y cinc; trifluoruro de boro, éteratos de trifluoruro de boro; ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico; ácidos sulfónicos, tales como ácido metanosulfónico y ácido toluenosulfónico, y fluidos iónicos.

15 De manera adecuada, el catalizador de esterificación se selecciona entre alcoholatos, carboxilatos y compuestos quelantes de titanio, circonio, hafnio, estaño, aluminio y cinc. Son adecuados titanatos de tetraalquilo, tales como titanato de tetrametilo, titanato de tetraetilo, titanato de tetra-n-propilo, titanato de tetra-isopropilo, titanato de tetra-n-butilo, titanato de tetra-isobutilo, titanato de tetra-sec-butilo, titanato de tetraoctilo, titanato de tetra-(2-etilhexilo); titanato de dialquilo ((RO)₂TiO, en la que R representa, por ejemplo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo), tal como titanato de isopropil-n-butilo; quelatos de acetilacetato de titanio, tales 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(etilacetato), titanato de tri-isopropoxi-bis(acetilacetato); tetraalquilatos de circonio, tales como tetraetilato de circonio, tetrabutolato de circonio, tetrapropilato de circonio, carboxilatos de circonio, tales como diacetato de circonio; quelatos de acetilacetato de circonio, tales como tetra(acetilacetato) de circonio, acetilacetato de tributocirconio, (bis-acetilacetato) de dibutocirconio; trisalquilatos de aluminio, tales como triisopropilato de aluminio, trisbutolato de aluminio; quelatos de acetilacetato de aluminio, tales como tris(acetilacetato) de aluminio y tris(etilacetilacetato) de aluminio. En particular se utilizan n-butiltitanato de isopropilo, ortotitanato de tetra(isopropilo), ortotitanato de tetra(butilo) o mezclas de los mismos.

25 Fluidos iónicos adecuados (líquidos iónicos) son, por ejemplo, triflato del ácido metilimidazoliobutanosulfónico e hidrogenosulfato de 1-etil-3-metil-imidazolio.

30 La concentración de catalizador depende del tipo del catalizador. En el caso de los compuestos de titanio utilizados preferiblemente esta asciende a del 0,001 al 1,0% en moles con respecto a la cantidad de ácido tereftálico, en particular desde el 0,01 hasta el 0,2% en moles.

35 Las temperaturas de reacción se encuentran por regla general entre 100°C y 250°C. Las temperaturas óptimas dependen de las sustancias utilizadas, el avance de la reacción y la concentración de catalizador. Pueden determinarse fácilmente para cada caso individual mediante ensayos. Temperaturas superiores aumentan las velocidades de reacción y favorecen reacciones secundarias tales como, por ejemplo, la formación de olefinas o la formación de subproductos de color. Para la eliminación del agua de reacción es necesario que el alcohol pueda destilarse de la mezcla de reacción. La temperatura deseada o el intervalo de temperatura deseado puede ajustarse mediante la presión en el reactor. Por tanto, en el caso de alcoholes de bajo punto de ebullición puede realizarse la reacción a una presión excesiva y en el caso de alcoholes de mayor punto de ebullición realizarse a una presión reducida. Por ejemplo, durante la reacción de ácido tereftálico con 2-etilhexanol en un intervalo de temperatura de 40 desde 180°C hasta 220°C se trabaja en el intervalo de presión de desde 300 mbar hasta 2 bar.

Convenientemente, el reactor y la cubeta de dispersión se hacen funcionar esencialmente a la misma presión, en particular aproximadamente la presión ambiental. Dado el caso, el reactor y la cubeta de dispersión también pueden hacerse funcionar a diferentes presiones.

45 Preferiblemente, el procedimiento según la invención se realiza hasta que el ácido tereftálico ha reaccionado esencialmente de manera completa. La determinación de la reacción puede tener lugar a través de la determinación del índice de acidez de la suspensión de reacción. El índice de acidez se determina mediante la neutralización de una muestra de la suspensión de reacción con hidróxido de tetrabutilamonio. A través de la masa, consumida durante la neutralización, de hidróxido de tetrabutilamonio puede determinarse la cantidad de sustancia del hidróxido de tetrabutilamonio consumido y a través de consideraciones estequiométricas la cantidad de sustancia de grupos ácido 50 libres de ácido tereftálico sin reaccionar. Partiendo de la cantidad de sustancia conocida del ácido tereftálico utilizado puede determinarse así la conversión. Posibilidades adicionales para determinar la conversión las representan mediciones de HPLC y la medición de la turbidez de la suspensión de reacción mediante mediciones de turbidez en línea. En el procedimiento según la invención se alcanza preferiblemente una conversión de más del 99%.

55 Tras finalizar la reacción, la mezcla de reacción, que está compuesta esencialmente por el éster deseado y alcohol en exceso, contiene además del catalizador y/o sus productos derivados cantidades reducidas de ácido(s) estercarboxílico(s) y/o ácido carboxílico sin reaccionar.

Para el procesamiento de estas mezclas brutas de éster se mezcla el diéster de ácido tereftálico bruto con una base acuosa, de la mezcla obtenida se evapora el agua, se mezcla la fase líquida obtenida con agua formándose una emulsión de agua en aceite, se destila agua de la emulsión y se filtra el diéster de ácido tereftálico.

5 En primer lugar se desactiva y se hace precipitar el catalizador de esterificación mediante la adición de una base acuosa. Al mismo tiempo se convierten los ácidos sin reaccionar durante la reacción de esterificación o ésteres parciales del ácido en sales.

10 La adición de la base acuosa puede tener lugar de cualquier manera adecuada. Tiene lugar preferiblemente por debajo de la superficie de líquido del éster bruto. Para ello son adecuadas, por ejemplo, lanzas o boquillas, que están previstas en un suelo de recipiente o la pared de recipiente. La mezcla se mezcla entonces de manera intensa, por ejemplo, por medio de agitadores o de una bomba de circulación.

15 La cantidad añadida de base acuosa está dimensionada de tal manera que es suficiente para la neutralización completa de los componentes ácidos del éster bruto. En la práctica se utiliza un exceso más o menos grande de base. La cantidad total de los componentes ácidos del éster bruto se detecta convenientemente mediante el índice de acidez (en mg de KOH/g). Preferiblemente, con la base acuosa se introduce del 100 al 300% de equivalentes de neutralización, con respecto al índice de acidez del éster bruto, en particular del 130 al 220%. A este respecto, por equivalente de neutralización se entiende la cantidad de base, que puede unirse al mismo número de protones, que 1 mg de KOH. Con otras palabras, se usa un exceso de base de hasta el 200%, preferiblemente del 30 al 120%.

20 Como base acuosa se tienen en cuenta disoluciones de hidróxidos, carbonatos, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Se prefieren en general disoluciones acuosas de hidróxidos de metales alcalinos. Se prefiere especialmente la disolución acuosa de hidróxido de sodio debido a su fácil disponibilidad.

25 La concentración de la base acuosa no es en sí crítica, pero puede en el caso de la utilización de disoluciones alcalinas concentradas producirse en el punto de introducción de la base la hidrólisis de los ésteres. Por otro lado, la concentración de la base acuosa no debe ser demasiado reducida, dado que el agua introducida con la base acuosa tiene que volver a eliminarse en la siguiente etapa. Por tanto, se prefieren bases acuosas de concentración moderada a reducida, por ejemplo, aquellas de una concentración de desde el 0,5 hasta el 25% en peso, en particular del 1 al 10% en peso. Se prefiere especialmente la disolución acuosa de hidróxido de sodio con una concentración de desde el 1 hasta el 5% en peso.

30 A menudo, el sólido precipitado, que está compuesto esencialmente por productos de descomposición de catalizador y sales de ácido sin reaccionar o ésteres parciales de ácidos polibásicos, se encuentra en forma finamente dividida, difícil de filtrar. Convenientemente, las partículas finas se aglomeran para dar partículas más grandes, fáciles de separar.

35 Para ello se mezcla con agua la fase líquida formándose 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 sólidas finas se mueven por la superficie de límite entre las gotas de agua y la fase orgánica circundante. Durante la evaporación posterior del agua se aglomeran las partículas finas y forman partículas gruesas, que pueden separarse fácilmente.

40 Para que se configura una fase acuosa propia, la cantidad de agua añadida tiene que ser mayor que lo que le corresponde a la solubilidad del agua en la fase orgánica. La solubilidad del agua en la fase orgánica depende entre otros del contenido de alcohol sin reaccionar, dado que el alcohol actúa como solubilizante. Cuando mayor sea el contenido en alcohol, más agua tiene que añadirse para la formación de la emulsión. En el caso de contenidos en alcohol residual habituales de desde el 20 hasta el 30% en peso son adecuadas en general cantidades de desde 10 hasta 80 g de agua, preferiblemente de 30 a 50 g, con respecto a 1 kg de éster bruto.

45 La fase acuosa se divide en gotas finas con un agitador u homogeneizador adecuado o mediante el bombeo de la emulsión usando una bomba de circulación. Las gotas de agua generadas presentan preferiblemente un tamaño de gota medio de menos de 1000 μm . Como agitador con una potencia de agitación específica alta son adecuados, por ejemplo, agitadores de disco. Alternativamente, especialmente en el caso de una gestión de procedimiento continuo puede usarse una boquilla de mezclado, en la cual a través de una válvula de dispersión se añade agua directamente a la corriente de éster bruto.

La formación de emulsión tiene lugar convenientemente a una presión aproximadamente normal.

A partir de la emulsión así generada se destila de nuevo el agua en la etapa siguiente.

50 Tras este tratamiento, el sólido se encuentra en una forma que puede filtrarse bien; ningún porcentaje de finos pasa durante la filtración. Para la filtración del éster son adecuados todos los filtros adecuados, tal como prensas de filtro de cámaras, filtros pasobanda, filtros de bujías o filtros de placas. Para la gestión de procedimiento continua son especialmente adecuados filtros de placas con un lanzamiento de torta centrífugo. El sólido separado se desecha.

55 Tras la filtración puede someterse el éster a diferentes tratamientos posteriores, tal como una separación por vapor o similares.

La invención se explicará más detalladamente mediante la figura adjunta.

La figura 1 muestra una instalación adecuada para la realización del procedimiento según la invención.

5 Según la figura 1 se dosifica a una cubeta de dispersión 7 ácido tereftálico desde el depósito 10 y se dispersa en alcohol usando un agitador 11, obteniéndose una suspensión previa. Inicialmente se dosifica alcohol desde el depósito
9 a la cubeta de dispersión 7. La suspensión previa se conduce con ayuda de una bomba 8 a la zona superior del reactor 1. En el reactor 1 se encuentra una cantidad parcial adicional del alcohol y del catalizador de esterificación. En el punto más profundo del reactor 1 se extrae la suspensión de reacción del reactor usando una bomba 2 y se guía a través del intercambiador de calor 3. La suspensión de reacción calentada en el intercambiador de calor 3 se realimenta en la zona superior del reactor 1 de nuevo al mismo. Los vapores desprendidos atraviesan la columna de refuerzo 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 orgánica. La fase acuosa se desecha, la fase orgánica se conduce como reflujo a la columna de refuerzo 6. Alternativa o adicionalmente, la fase orgánica puede conducirse a la columna de separación 12. En la zona inferior de la columna de refuerzo 6 se acumula una fase orgánica enriquecida en alcohol y se conduce a la columna de separación 12. La columna de separación 12 comprende un calentador de cola, que evapora parcialmente la fase orgánica. Mediante los vapores de alcohol ascendentes se separan trazas de agua de la fase orgánica enriquecida en alcohol. Los vapores de alcohol-agua se extraen por la cabeza y se conducen a la zona inferior de la columna de refuerzo 6 y/o al condensador 4. El líquido de cola de la columna de separación 12 o bien se conduce directamente a través del conducto 14 a la cubeta de dispersión 7 o se almacena de manera intermedia en el recipiente de reserva 13.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un diéster del ácido tereftálico mediante la reacción de ácido tereftálico con al menos un alcohol, en el cual
- a) se suspende en el alcohol ácido tereftálico en una cubeta de dispersión, obteniéndose una suspensión previa,
- 5 b) se conduce la suspensión previa desde la cubeta de dispersión a un reactor y se hace reaccionar en presencia de un catalizador de esterificación, y
- c) se destila agua de reacción como azeótropo de alcohol-agua con los vapores desprendidos, se condensan al menos parcialmente los vapores desprendidos, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica, se deshidrata la fase orgánica y se conduce la fase orgánica deshidratada al menos parcialmente a la cubeta de dispersión,
- 10 y el alcohol se selecciona entre monooles C_8 a C_{14} lineales, ramificados o cíclicos, o monooles aromáticos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la fase orgánica deshidratada presenta un contenido en agua de menos de 1000 ppm.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el cual la fase orgánica se deshidrata mediante separación con vapor de alcohol.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual en una columna de refuerzo se guían a contracorriente de la fase orgánica los vapores desprendidos, para obtener una fase orgánica enriquecida en alcohol, y la fase orgánica enriquecida en alcohol se separa en una columna de separación con vapor de alcohol, para obtener la fase orgánica deshidratada.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la fase orgánica deshidratada se almacena antes de la introducción en la cubeta de dispersión en un recipiente aislado y/o calentado.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el catalizador de esterificación se selecciona entre ácidos de Lewis, ácidos minerales, ácidos sulfónicos y fluidos iónicos.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 7, en el cual el catalizador de esterificación se selecciona entre alcoholatos, carboxilatos y compuestos quelantes de titanio, circonio, estaño, hafnio, aluminio y cinc; trifluoruro de boro, eteratos de trifluoruro de boro; ácido sulfúrico, ácido fosfórico; ácido metanosulfónico y ácido toluenosulfónico.
8. Procedimiento según la reivindicación 1 a 7, en el cual el catalizador de esterificación se selecciona entre intercambiadores iónicos ácidos, zeolitas, óxidos y/o hidróxidos de magnesio, aluminio, cinc, titanio, silicio, estaño, plomo, antimonio, bismuto, molibdeno y manganeso.
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el catalizador de esterificación es soluble en el alcohol.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se utiliza el alcohol en un exceso estequiométrico tal, que el producto de esterificación bruto contiene del 15 al 35% en peso de alcohol.
- 35 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se dosifica un gas inerte para la fluidización al reactor y/o una corriente de la suspensión de reacción.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual para el procesamiento se mezcla el diéster de ácido tereftálico bruto con una base acuosa, se evapora agua de la mezcla obtenida, se mezcla la fase líquida obtenida con agua con la formación de una emulsión de agua en aceite, se destila agua de la emulsión y se filtra el diéster de ácido tereftálico.
- 40 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se calienta la suspensión de reacción bombeándola a través de un intercambiador de calor.

