

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 503**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/56**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2015 PCT/EP2015/067337**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2016 WO16016285**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2015 E 15750272 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3174845**

54 Título: **Procedimiento para procesar un éster bruto, que contiene producto de hidrólisis del catalizador de esterificación en forma de partículas en suspensión**

30 Prioridad:

**01.08.2014 EP 14179461**

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

**17.02.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MAKARCZYK, PIOTR;  
BREITSCHIEDL, BORIS;  
ROESSLER-FEIGEL, BEATRICE y  
MUELHEIMS, KERSTIN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 806 503 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 procesar un éster bruto, que contiene producto de hidrólisis del catalizador de esterificación en forma de partículas en suspensión

**Trasfondo de la invención**

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para procesar un éster bruto de una reacción de esterificación, que está catalizada con un catalizador de esterificación que contiene metal, conteniendo el éster bruto productos de hidrólisis del catalizador de esterificación en forma de partículas en suspensión.

**Estado de la técnica**

- 10 Los ésteres de ácido ftálico, ácido adípico, ácido sebácico o ácido maleico se usan ampliamente en gomas laca, como componentes de pinturas y en particular como plastificantes para plásticos.

Se conoce preparar ésteres de ácido carboxílico haciendo reaccionar ácidos carboxílicos con alcoholes. Esta reacción puede llevarse a cabo de manera autocatalítica o catalítica, por ejemplo, por los ácidos de Brønsted o Lewis. Con frecuencia se usan compuestos metálicos como catalizadores, tal como los alcoholatos, carboxilatos y compuestos quelantes de titanio, circonio, estaño, zinc y aluminio.

- 15 Aunque las propiedades catalíticas de estos catalizadores que contienen metales son satisfactorias, la eliminación de los residuos de catalizador de los productos de esterificación causa dificultades. Para la limpieza, los ésteres brutos por regla general se mezclan en primer lugar con hidróxidos alcalinos para neutralizar el ácido no reaccionado o reaccionado de manera incompleta (ésteres parciales) y los alcoholes libres se eliminan por destilación en vapor de agua. Después de una breve destilación al vacío para secar el producto, los residuos del catalizador se eliminan por filtración. Puesto que los residuos del catalizador por regla general son de consistencia viscosa y gelatinosa, generalmente la filtración solo es posible con la ayuda de agentes auxiliares de filtrado, tales como, por ejemplo, carbón activado, harina de madera o tierra de diatomeas. No obstante, una filtración de este tipo todavía está asociada con serias desventajas: se requieren largos tiempos de filtración y se reduce el rendimiento del éster, porque grandes cantidades de producto se mantienen en la torta de filtro.
- 20
- 25 En el documento WO 2010/076193 A1 se conoce un procedimiento para procesar un éster bruto a partir de una reacción de esterificación, que se ha catalizado con un catalizador de esterificación que contiene metal. El procesamiento se realiza a) al mezclarse el éster bruto a una temperatura T de más de 100 °C bajo una presión p que es igual o mayor que la presión de vapor del agua a la temperatura T, con una base acuosa, b) al descomprimirse la mezcla de éster-base y evaporarse agua, c) al mezclarse con agua la fase líquida obtenida formando una emulsión de agua en aceite, d) al separarse por destilación agua de la emulsión y e) al filtrarse el éster.
- 30

- Por el documento DE 194 53 59 se deduce un procedimiento para procesar plastificantes brutos, que presenta las siguientes etapas consecutivas: (i) el ácido residual en el plastificante bruto se neutraliza con sustancias alcalinas (por ejemplo, sosa cáustica al 25 %); (ii) los alcoholes libres en el plastificante bruto se eliminan por destilación en vapor de agua; (iii) el producto se enfría a temperaturas que se encuentran por debajo del punto de ebullición del agua a la respectiva presión; (iv) se añade al menos el 0,5 por ciento en peso de agua, con respecto al producto que va a procesarse; (v) la mezcla de agua y producto que va a procesarse se agita enérgicamente al menos 15 minutos a temperaturas que se encuentran por debajo de la temperatura de ebullición del agua a la respectiva presión; (vi) el agua añadida se elimina por destilación al vacío; (vii) se filtra el plastificante. Cuando la sosa cáustica se agrega bajo las condiciones indicadas, una parte sustancial del agua suministrada con la lejía acuosa se evapora inmediatamente, de manera que se precipita hidróxido de sodio sólido. El hidróxido de sodio sólido reacciona mucho más lentamente que el NaOH disuelto. Además, la precipitación da como resultado depósitos en tuberías y recipientes, que hacen que sean necesarias limpiezas frecuentes.
- 35
- 40

- El documento DE 23 30 435 describe un procedimiento para procesar ésteres brutos, en el que el éster bruto, que está caliente de 140 a 250 °C, se neutraliza simultáneamente a una presión reducida con soluciones acuosas de hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo y se somete a destilación en vapor de agua mediante la mezcla con agua a presión reducida, a continuación se seca y los componentes sólidos formados se eliminan por filtración. La presión y la velocidad de la adición de agua deberían regularse de manera que el agua añadida se evapore rápidamente.
- 45

- Bajo las condiciones de procedimiento, en las que el agua añadida se evapora inmediatamente, el hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo sólido puede precipitar, lo cual da como resultado las desventajas descritas anteriormente. Puesto que el hidróxido sólido reacciona mucho más lentamente, a veces se requieren excesos de base altos para una neutralización completa.
- 50

El documento EP 1 300 388 revela un procedimiento para preparar ésteres de ácido carboxílico, eliminándose el

5 exceso de alcohol después de la reacción de esterificación, neutralizándose el éster bruto así obtenido añadiendo una base y filtrándose a continuación. El alcohol se separa por al menos una destilación en vapor de agua y la adición de base se realiza durante una destilación en vapor de agua. La lejía debería inyectarse en el fondo de la mezcla de reacción. El agua se evapora debido a la alta temperatura. Debido a las bajas velocidades de dosificación de la lejía, las reacciones secundarias, tales como, por ejemplo, la saponificación de los ésteres, deberían mantenerse bajas. Sin embargo, esto tiene la desventaja de largos tiempos de neutralización o bajos rendimientos.

10 El documento US 5.434.294 describe un procedimiento para la preparación catalizada por titanato de ésteres plastificantes. El producto se trata con una base acuosa y luego se filtra con la ayuda de un agente auxiliar de filtrado como tierra descolorante, hidrotalcita o silicato de magnesio. La presentación de un éster bruto insuficientemente saturado en agua, mediante lo cual los productos de hidrólisis del catalizador de esterificación en partículas en suspensión forman aglomerados estables, no se conoce.

15 El documento WO 97/11048 ilustra la preparación de ésteres mixtos de ácido ftálico. La reacción de un semiéster de ácido ftálico con un éter monometílico de polietilenglicol se cataliza con tetraisopropilo de titanio. Cuando la reacción ha terminado, se agrega solución de bicarbonato de sodio gota a gota. Después de enfriar, se agrega el 2 % de agua, se separan por destilación compuestos volátiles, como agua y disolventes, en el vacío y se filtran.

20 El documento DE 197 21 347 revela un procedimiento para preparar plastificantes de ésteres, en el que en primer lugar se deja reaccionar entre sí una mezcla de ácido o anhídrido de ácido y alcohol entre 100 y 160 °C eliminando agua formada dado el caso, se termina la reacción añadiendo el catalizador y elevando la temperatura hasta 250 °C, la mezcla de reacción se hace reaccionar con una solución acuosa de hidróxido alcalino o alcalinotérreo, luego se separa el exceso de alcohol, el éster bruto residual se seca y se filtra. El tratamiento alcalino debería realizarse de manera conveniente inmediatamente a continuación de la etapa de esterificación sin enfriar previamente la mezcla de reacción.

25 El documento US 2006/0270868 A1 describe un procedimiento para purificar un éster bruto de una reacción de esterificación, que se ha catalizado con un catalizador de esterificación, y un tratamiento con una solución acuosa básica de sal de metal alcalino con un contenido de agua en el intervalo del 0,7 al 1,4 % en peso con respecto al peso del éster bruto. Preferentemente, se utiliza un catalizador de titanio, lo cual da como resultado una mejora en la capacidad de filtración y la pureza de los ésteres preparados.

30 Los procedimientos conocidos para procesar un éster bruto que contiene un producto de hidrólisis del catalizador de esterificación en partículas en suspensión aún necesitan mejoras y a menudo tienen la desventaja de que los residuos del catalizador de esterificación son difíciles de separar, de largos tiempos de procedimiento, de obstrucciones y fallos de las unidades de filtro y parámetros de procedimiento difíciles de regular.

35 La presente invención se basa en el objetivo de indicar un procedimiento para procesar una mezcla de éster bruto, que da como resultado ésteres con un bajo índice de acidez con alto rendimiento de manera fácilmente reproducible y en los que los residuos sólidos del catalizador se aglomeran en poco tiempo y se producen de forma que se puede filtrar fácilmente.

### Resumen de la invención

El objetivo se resuelve sorprendentemente mediante un procedimiento para procesar un éster bruto, que contiene producto de hidrólisis del catalizador de esterificación en forma de partículas en suspensión, en el que

- 40 a) se mezcla el éster bruto en una caldera emulsionante con del 1 al 10 % en peso de agua y el agua se emulsiona en el éster bruto obteniendo una suspoemulsión,  
b) la suspoemulsión se transfiere desde la caldera emulsionante a una caldera aglomerante con el éster bruto insuficientemente saturado en agua cargado inicialmente, de manera que en la mezcla de la suspoemulsión y del éster bruto cargado inicialmente se ajusta un contenido de agua por debajo del límite de solubilidad del agua en el éster bruto, mediante lo cual los productos de hidrólisis del catalizador de esterificación en partículas en suspensión  
45 forman aglomerados estables, y  
c) los aglomerados formados se eliminan por filtración.

El procedimiento de acuerdo con la invención comprende varias etapas: una emulsión (etapa a)), una aglomeración (etapa b)) y una filtración (etapa c)).

50 El procedimiento puede llevarse a cabo continuamente, llevándose a cabo las etapas individuales en aparatos operados que funcionan continuamente conectados en serie. Como alternativa, el procedimiento puede llevarse a cabo de manera discontinua.

### Descripción detallada de la invención

El procedimiento de acuerdo con la invención se basa en un éster bruto, que contiene producto de hidrólisis del catalizador de esterificación en forma de partículas en suspensión. Este éster bruto se obtiene generalmente al mezclarse el producto de esterificación de una reacción de esterificación, que está catalizada con un catalizador de esterificación que contiene metal, con una base acuosa y evaporarse a continuación el agua de la mezcla de producto de esterificación-base. Al agregar una base acuosa, el catalizador de esterificación utilizado para la síntesis se desactiva y precipita por hidrólisis. Simultáneamente, el ácido o el éster parcial del ácido que no se ha convertido durante la reacción de esterificación se transforma en sales. La cantidad añadida de base acuosa está calculada de manera que es suficiente para neutralizar completamente los componentes ácidos del éster bruto. En la práctica, se utiliza un exceso de base más o menos grande. La cantidad total de los componentes ácidos del éster bruto se determina convenientemente por el índice de acidez SZ en mg KOH/g.

En una forma de realización preferente, el éster bruto presenta un índice de acidez de menos de 0,1 mg de KOH/g de éster bruto antes de la neutralización. Se ha descubierto que una filtración continua de los aglomerados formados es muy difícil o incluso imposible con un mayor índice de acidez, puesto que el medio filtrante se agrega y se obstruye. Se supone que los índices de acidez más altos después de la neutralización condicionan la presencia de concentraciones más altas de sales de ésteres parciales, que actúan como emulsionantes. Las sales de ésteres parciales se acumulan presumiblemente en la fase acuosa y dificultan la formación de aglomerados definidos. Además, las sales de ésteres parciales que quedan en los aglomerados después de la eliminación de la fase acuosa visible pueden modificar las propiedades de los aglomerados, de manera que ya no se puedan filtrar satisfactoriamente.

Preferentemente, se introducen del 100 al 300 % de equivalentes de neutralización con la base acuosa, 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 fracción ficticia de una molécula base, que puede unir un protón. En otras palabras, se usa un exceso de base de hasta el 200 %, preferentemente en el intervalo del 30 al 120 %.

Como base acuosa se consideran soluciones de hidróxidos, carbonatos, carbonatos de hidrógeno de metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Generalmente, resultan preferentes las soluciones acuosas de hidróxido de metal alcalino. Resulta especialmente preferente la solución acuosa de hidróxido de sodio debido a su fácil disponibilidad.

La concentración de la base acuosa no es crítica en sí, pero el uso de soluciones alcalinas concentradas en el punto de introducción de la base puede dar como resultado la hidrólisis de los ésteres. Por otra parte, la concentración de la base acuosa no debería ser demasiado baja, puesto que el agua introducida con la base acuosa debe eliminarse nuevamente en la etapa siguiente. Por eso, resultan preferentes las bases acuosas de concentración moderada a baja, por ejemplo, aquellas con una concentración del 0,5 al 25 % en peso, en particular del 1 al 10 % en peso. Resulta especialmente preferente la solución acuosa de hidróxido de sodio con una concentración del 1 al 5 % en peso.

Preferentemente, el producto de esterificación bruto se mezcla a una temperatura T de más de 100 °C bajo una presión p que es igual o mayor que la presión de vapor del agua a la temperatura T, con la base acuosa. Se ha comprobado que se logra una neutralización suficientemente rápida y completa si la base acuosa se agrega a una temperatura T de más de 100 °C bajo una presión p que es igual o mayor que la presión de vapor del agua a la temperatura T. El producto de esterificación bruto, que está presente después de la reacción de esterificación o después de la separación del exceso de alcohol, generalmente presenta una temperatura elevada. Dado el caso, puede enfriarse, pero solo siempre que su temperatura aún ascienda a más de 100 °C. La adición de la base acuosa se realiza bajo condiciones de presión bajo las cuales el agua no se evapora espontáneamente. Por eso, la base para la reacción de neutralización está a disposición completamente en forma disuelta y líquida. Esto acelera la reacción y permite una conversión completa. Si la base acuosa se añadiera a una presión más baja, el agua se evaporaría y la base disuelta se precipitaría como sólido. La base sólida no estaría a disposición para la neutralización o solo a una velocidad de reacción significativamente menor.

Por regla general, el producto de esterificación bruto presenta una temperatura T de 120 a 185 °C. La presión de vapor  $p_{vap}$  asociada de agua puede deducirse de la tabla a continuación o de obras de consulta conocidas por el experto. El experto conoce que la presión de vapor de los disolventes está influenciada por sustancias disueltas o fenómenos de mezcla. Estas influencias pueden dejarse de lado en la presente. Para los fines de la presente invención, se desconecta la presión de vapor del agua pura.

Tabla: Presión de vapor del agua

T [°C]	$p_{vap}$ [bar]
105	1,208
110	1,432
115	1,690

(continuación)

T [°C]	p <sub>vap</sub> [bar]
120	1,985
125	2,320
130	2,700
135	3,128
140	3,613
145	4,154
150	4,758
160	6,179
170	7,917
180	10,026
190	12,549
200	15,547

Por regla general, la presión  $p$  a la que se agrega la base acuosa es mayor que la presión de vapor  $p_{vap}$  a la temperatura  $T$ . Preferentemente, la presión  $p$  asciende al menos 1,1 veces de  $p_{vap}$ , en particular al menos 1,25 veces de  $p_{vap}$ . Las presiones de más de 25 bar son técnicamente complejas de realizar y, por eso, no resultan preferentes.

5 La adición de la base acuosa puede realizarse de cualquier manera adecuada. Preferentemente, se realiza debajo de la superficie líquida del producto de esterificación bruto. Para ello son apropiadas, por ejemplo, lanzas o boquillas, que están previstas en el fondo del recipiente o en la pared del recipiente. La mezcla se entremezcla entonces enérgicamente, por ejemplo, utilizando un agitador o una bomba de circulación.

10 Si se lleva a cabo continuamente, la adición de la base se lleva a cabo de manera conveniente al inyectarse la base acuosa en una corriente del producto de esterificación bruto. Para la mezcla homogénea de la base acuosa, la corriente mezclada se pasa a través de al menos un mezclador. En este sentido, pueden considerarse mezcladores dinámicos o mezcladores estáticos o combinaciones de los mismos. Resultan preferentes los mezcladores estáticos. Los mezcladores estáticos se pueden subdividir, en cuanto a la mecánica de las corrientes, en mezcladores de turbulencia y laminares. En el caso de los mezcladores de turbulencia, pueden considerarse tanto los sistemas de mezcla libres que generan turbulencia como aquellos con componentes incorporados. Entre los mezcladores estáticos adecuados  
15 se incluyen mezcladores multiflujo, mezcladores helicoidales, mezcladores vorticiales, mezcladores de rejilla, mezcladores Sulzer SMX, mezcladores Sulzer SMV y mezcladores Kenics. En una forma de realización adecuada, el mezclador estático es un tubo con un obturador que se contrae en la sección transversal. El salto de presión detrás del obturador genera una turbulencia, que da como resultado una mezcla suficiente.

20 Después de agregar la base, se elimina el agua introducida con la base acuosa. Para ello, el producto de esterificación bruto mezclado con la base acuosa se descomprime convenientemente, por ejemplo, a una presión inferior a 800 mbar, en particular inferior a 250 mbar, por ejemplo, en el intervalo de 50 a 150 mbar. De esta manera, el agua introducida con la base acuosa puede eliminarse sin carga térmica excesiva en el éster bruto. Como consecuencia de la descompresión, la mezcla se separa en una fase líquida y una fase de vapor. Con la fase de vapor, que se decanta, el agua introducida con la base acuosa se elimina nuevamente. Además del agua introducida con la base acuosa, una parte del alcohol residual comúnmente también se evapora durante este tratamiento. Los vapores desprendidos que  
25 contienen agua y alcohol pueden recogerse y condensarse y desecharse o reutilizarse.

Después de la descompresión, la fase líquida generalmente presenta una temperatura de 130 a 200 °C. Para ello, la fase líquida puede calentarse cuando sea necesario.

30 El tipo de depósito de descompresión no es crítico. Por ejemplo, la mezcla puede descomprimirse en un tanque de agitación, en el que se realiza un tratamiento adicional de la fase líquida.

Para completar la evaporación del agua, resulta preferente mover mecánicamente la fase líquida obtenida durante la descompresión durante un tiempo de permanencia de, por ejemplo, 5 minutos a 1 hora, en particular de 10 a 40 minutos, bajo presión reducida. Para ello son apropiados agitadores de distintos tipos, tales como, por ejemplo, un agitador de paletas cruzadas.

5 El producto de hidrólisis del catalizador de esterificación en partículas en suspensión contenido en el éster bruto como sustancia sólida precipitada comprende fundamentalmente productos de descomposición del catalizador y sales de ácido no reaccionado o ésteres parciales de ácidos polibásicos, en forma finamente dividida y difícil de filtrar. Por eso, el procedimiento de acuerdo con la invención prevé medidas en las cuales las partículas finas se aglomeran para formar partículas más grandes que pueden separarse fácilmente.

10 Para ello, en la etapa a), la fase líquida se mezcla con agua en una caldera emulsionante formando una suspoemulsión. El agua se distribuye como fase dispersa en forma de gotículas finas en la fase orgánica líquida. Se supone que las partículas de sustancias sólidas finas se acumulan en la interfaz entre las gotículas de agua y la fase orgánica circundante y/o en las gotículas de agua. En el contexto de la presente invención, la mezcla ternaria que se forma se denomina suspoemulsión; por ello se entiende una emulsión que comprende una suspensión acuosa dispersa en una fase oleosa continua.

15 Para que se forme una fase de agua propia, la cantidad de agua agregada debe ser mayor que lo que corresponde a la solubilidad del agua en la fase orgánica. La solubilidad en agua en la fase orgánica depende, entre otras cosas, del contenido de alcohol sin reaccionar, puesto que el alcohol actúa como solubilizante. Cuanto mayor es el contenido de alcohol, más agua debe agregarse en la etapa a). En el caso de contenidos habituales de alcohol residual del 1 al 3 % en peso, son adecuadas generalmente cantidades del 1 al 10 % en peso de agua, preferentemente del 2 al 6 % en peso de agua, con respecto al peso del éster bruto.

20 El proceso de emulsión puede llevarse a cabo con un agitador adecuado, sistema agitador-estator u homogeneizador en una caldera emulsionante. En este sentido, la fase acuosa líquida se descompone en finas gotas de agua. Los agitadores adecuados, que también se denominan órganos agitadores, están seleccionados de agitadores radiales, en particular agitadores de paletas cruzadas, agitadores de bastidor, agitadores de paletas planas, agitadores de ancla, agitadores helicoidales, agitadores multietapa de impulsos de contracorriente (MIG), agitadores de disco, agitadores de palas oblicuas, agitadores de propulsor, agitadores de impulsor, agitadores de turbina, agitadores en espiral, agitadores de media luna y combinaciones de los mismos. Como agitadores con alta potencia de agitación específica son apropiados, por ejemplo, los agitadores de disco. Como alternativa, puede usarse una tobera mezcladora, especialmente si el procedimiento se lleva a cabo continuamente, en la cual se agrega agua directamente a la corriente de éster bruto a través de una válvula de dispersión. En una forma de realización, para el entremezclado también puede estar previsto un recipiente con un circuito de bombeo con una bomba de circulación.

30 Se ha descubierto que para una emulsificación óptima son críticas la entrada de potencia específica de volumen y/o la velocidad periférica. En una forma de realización preferente, el agua añadida se emulsiona en la etapa a) con al menos un mezclador con un número de Reynolds de más de  $10^4$  con una entrada de potencia específica de volumen en el intervalo de 0,25 a 2,2 kW/m<sup>3</sup>, preferentemente de 0,6 a 2,0 kW/m<sup>3</sup>, en el éster bruto. Las entradas de potencia más bajas que las indicadas dan como resultado suspoemulsiones bastas inestables, que coagulan rápidamente. Las entradas de potencia superiores a las indicadas dan como resultado suspoemulsiones altamente dispersas, que forman aglomerados a muy pequeña escala en la etapa b), los cuales son difíciles de filtrar, o en los cuales no se forman aglomerados, puesto que el tamaño de gotícula de la suspoemulsión es menor o comparable al tamaño de partícula primario de los productos de hidrólisis del catalizador de esterificación.

40 La entrada de potencia de un mezclador en un sistema multifásico es una variable conocida por el experto. En el contexto de la presente invención, la entrada de potencia para sistemas de rotor-estator ejemplares así como para agitadores se determina experimentalmente como se describe a continuación.

45 Para un sistema de agitación rotor-estator, en un depósito de agitación adiabático se carga inicialmente una cantidad inicial de un sistema que va a agitarse con una o varias fases y una densidad y el sistema de agitación rotor-estator se dispone en el depósito de agitación. Se mide la temperatura inicial del sistema que va a agitarse, se inicia el sistema de agitación rotor-estator y se mide el cambio de temperatura con la introducción de fuerzas de cizallamiento en el sistema que va a agitarse a través del sistema de agitación rotor-estator durante un tiempo de agitación t a una velocidad de giro n del sistema de agitación rotor-estator. Además, se mide la temperatura final del sistema que va a agitarse. Con los datos determinados, se calcula la entrada de potencia específica en el sistema que va a agitarse. Los siguientes cálculos se llevan a cabo en el ejemplo de agua como sistema que va a agitarse.

La entrada de potencia se calcula según la fórmula 1:

50 
$$\text{Fórmula 1: } P = [(mW_{\text{transversal}} \cdot c_p W_{\text{transversal}} \cdot \Delta T) + (\Delta m W \cdot \Delta H_{\text{transversal}})] / t,$$

siendo P la entrada de potencia en vatios,  $mW_{\text{transversal}}$  la cantidad promedio de agua en kg,  $c_p W_{\text{transversal}}$  la capacidad térmica promedio del agua en kJ/(kg·K),  $\Delta T$  la diferencia entre la temperatura inicial y final del agua en °C,  $\Delta m W$  la diferencia entre la cantidad de agua inicial y final en kg,  $\Delta H_{\text{transversal}}$  la entalpía de vaporización promedio de agua en kJ/kg y t el tiempo de agitación en s.

## ES 2 806 503 T3

Para sistemas con órganos agitadores (sistemas agitadores) a una velocidad de giro dada  $n$  en  $\text{min}^{-1}$  en el producto de reacción el par motor  $M$  se mide en  $\text{N}\cdot\text{cm}$ .

La potencia se calcula utilizando la siguiente fórmula 2 como sigue:

$$\text{Fórmula 2: } P=M^2\pi n,$$

5 siendo  $M$  el par motor en  $\text{N}\cdot\text{m}$  y  $n$  la velocidad de giro en  $\text{s}^{-1}$ .

Como alternativa, la potencia de un agitador puede determinarse a través del consumo de corriente del accionamiento del agitador, incluyendo la potencia determinada de esta manera las pérdidas de energía impulsora y/o las pérdidas por fricción, en particular debido a la fricción en rodamientos y juntas.

10 Con la entrada de potencia  $P$  determinada en la fórmula 1 y/o fórmula 2, el índice de potencia de Newton adimensional  $Ne$  se calcula según la fórmula 3:

$$\text{Fórmula 3: } Ne=P/(\rho W n^3 d_2^5),$$

siendo  $P$  la entrada de potencia específica de volumen en vatios,  $\rho W$  la densidad del agua en  $\text{kg}/\text{m}^3$ ,  $n$  la velocidad del agitador en  $\text{s}^{-1}$  y  $d_2$  el diámetro del órgano agitador en  $\text{m}$ .

15 En un área de flujo turbulento en sistemas agitadores, el número  $Ne$  es casi constante. El número de Reynolds adimensional se determina con la siguiente fórmula 4.

$$\text{Fórmula 4: } Re=n d_2^2 (\rho/\eta),$$

siendo  $n$  la velocidad del agitador en  $\text{s}^{-1}$ ,  $d_2$  el diámetro del órgano agitador en  $\text{m}$ ,  $\rho$  la densidad del sistema que va a agitarse en  $\text{kg}/\text{m}^3$  y  $\eta$  la viscosidad dinámica del sistema que va a agitarse en  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ .

20 Para sistemas de flujo en los que se utilizan agitadores, puede suponerse un flujo turbulento en el intervalo de números de Reynolds mayor que 1000.

Con la fórmula 5 a continuación, el número de Newton determinado para el agua con la fórmula 3 se transfiere a un sistema que va a agitarse específico con una densidad específica, teniéndose en cuenta el volumen del sistema y determinándose la entrada de potencia específica de volumen  $Ps$ :

$$\text{Fórmula 5: } Ps=Ne(\rho_s n^3 d_2^5)/V,$$

25 siendo  $Ps$  la entrada de potencia específica de volumen en  $\text{vatios}/\text{m}^3$ ,  $Ne$  el índice de potencia de Newton adimensional,  $\rho_s$  la densidad específica del sistema que va a agitarse específico en  $\text{kg}/\text{m}^3$  y  $d_2$  el diámetro del órgano agitador en  $\text{m}$  y  $V$  el volumen en  $\text{m}^3$  del líquido que va a agitarse.

La entrada de potencia específica de volumen  $Ps$  en vatios se calcula con referencia al volumen del sistema que va a agitarse.

30 En una forma de realización preferente, el agua añadida se emulsiona en la etapa a) con al menos un agitador a una velocidad periférica en el intervalo de 2,8 a 6,2  $\text{m}/\text{s}$ , preferentemente en el intervalo de 3,3 a 5,6  $\text{m}/\text{s}$ , más preferentemente en el intervalo de 3,8 a 5,1  $\text{m}/\text{s}$  en el éster bruto.

35 En una forma de realización preferente, la caldera emulsionante presenta una forma básica cilíndrica, que está cerrada con un fondo y preferentemente con una tapa. Las formas del fondo y de la tapa están seleccionadas de fondos abovedados, fondos semielípticos, fondos de arco carpanel, fondos planos, fondos cónicos, moldes para fondos y tapas según el estándar ASME (*American Society of Mechanical Engineers*, Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos) y combinaciones de los mismos.

40 En una forma de realización preferente, la caldera emulsionante presenta un nivel de esbeltez  $H/D$  en un intervalo de 1 a 6, preferentemente en el intervalo de 2 a 4. En el contexto de la presente invención, por nivel de esbeltez  $H/D$  de un recipiente se entiende la relación entre la altura total del recipiente  $H$  (incluyendo el fondo y la tapa) y el diámetro del recipiente  $D$ .

En una forma de realización preferente, la caldera emulsionante presenta deflectores dispuestos en la pared interior del recipiente, en particular en un número de 3 a 12, preferentemente de 4 a 8, en el lado de presión y de succión.

En el contexto de la presente invención, por deflectores, también conocidos como placas de desviación, se entienden componentes incorporados que rompen el flujo en tanques de agitación. Los deflectores evitan una rotación conjunta del medio movido por un agitador en el tanque de agitación. Los deflectores están instalados, por ejemplo, en la pared interior del recipiente o en el piso dentro del tanque de agitación.

5 En una forma de realización preferente, la caldera emulsionante presenta deflectores dispuestos en la pared interior del recipiente con una relación de anchura del deflector respecto al diámetro del recipiente en el intervalo de 0,05 a 0,5, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 0,35. En el contexto de la presente invención, por anchura del deflector se entiende la anchura del deflector en la dirección que se adentra en el recipiente desde la pared interior del recipiente.

10 En una forma de realización preferente, el recipiente emulsionante presenta deflectores dispuestos en la pared interior del recipiente con una longitud del deflector en el intervalo entre la mitad del diámetro de la caldera emulsionante hasta un máximo de la altura de la caldera emulsionante.

En una forma de realización preferente, la caldera emulsionante presenta un grado de llenado definido por la relación del nivel de llenado de líquido  $H_F$  con respecto a la altura total del recipiente  $H$  en un intervalo de 0,5 a 0,9, preferentemente en un intervalo de 0,6 a 0,8.

15 Las gotículas de agua de la suspoemulsión así obtenida generalmente presentan un tamaño promedio de partícula de más de 10 a menos de 2000 nm, en particular de 200 a 1000 nm, que se puede determinar, por ejemplo, por métodos de difracción láser.

La etapa a) se realiza convenientemente a una presión aproximadamente normal.

20 Para la etapa b), se carga inicialmente éster bruto insuficientemente saturado en agua en una caldera aglomerante. "Insuficientemente saturado en agua" significa que el éster bruto presenta un contenido de agua que es menor que la solubilidad del agua en el éster bruto bajo las condiciones en la caldera aglomerante. El éster bruto insuficientemente saturado en agua es capaz de disolver agua sin que se forme una fase acuosa discreta. El éster bruto insuficientemente saturado en agua cargado inicialmente, en particular si el procedimiento se lleva a cabo continua o semicontinua, puede contener aglomerados de productos de hidrólisis de catalizadores de esterificación.

25 La suspoemulsión de la caldera emulsionante se transfiere, por ejemplo, se trasvasa por bomba, luego hacia la caldera aglomerante con el éster bruto insuficientemente saturado en agua cargado inicialmente. Las cantidades relativas del éster bruto cargado inicialmente y la suspoemulsión y el grado de subsaturación de agua del éster cargado inicialmente se eligen de manera que en la mezcla de la suspoemulsión y del éster bruto cargado inicialmente se ajuste un contenido de agua por debajo del límite de solubilidad del agua en el éster bruto. Al quedarse por debajo del límite de solubilidad del agua en la mezcla, el agua ya no puede existir como fase propia. De repente, se extrae agua de las gotículas de agua y los productos de hidrólisis del catalizador de esterificación en partículas en suspensión en las gotículas de agua o adionados alrededor de las gotículas de agua se conglomeran y forman aglomerados estables, que forman partículas gruesas fácilmente separables.

35 La solubilidad del agua en el éster bruto depende de distintos factores, pero en particular del contenido de alcohol sin reaccionar y de la temperatura. Dependiendo de la concentración, el alcohol puede actuar como solubilizante. La solubilidad del agua depende del contenido de alcohol asociado. Por eso, puede ajustarse una solubilidad deseada de agua en el éster bruto añadiendo alcohol (no esterificado). Las temperaturas más altas favorecen asimismo la solubilidad del agua. Por eso, la temperatura del éster bruto cargado inicialmente asciende preferentemente de 60 a 80 °C, en particular de 65 a 75 °C.

40 La transferencia de la suspoemulsión a la suspensión que contiene aglomerados debe realizarse rápidamente y en un solo paso. Para mantener la insaturación en agua del éster bruto cargado inicialmente en la caldera aglomerante si el procedimiento se lleva a cabo continua o semicontinua, el agua disuelta debe extraerse continuamente de la caldera aglomerante, preferentemente al separarse por destilación continuamente agua. Preferentemente, se evita la ebullición nuclear. Para ello, la suspensión puede guiarse por un evaporador, por ejemplo, un evaporador molecular por gravedad. Como alternativa, la suspensión puede moverse mecánicamente, por ejemplo, agitarse, bajo presión reducida. La agitación puede realizarse en la caldera aglomerante, convenientemente en condiciones de bajo cizallamiento. Una entrada excesiva de energía de cizallamiento podría partir los aglomerados aún lábiles de los residuos sólidos del catalizador nuevamente para formar partículas indeseadas finamente divididas. En una forma de realización preferente, la suspoemulsión se mezcla en la caldera aglomerante con al menos un mezclador con una entrada de potencia específica de volumen de menos de 0,2 kW/m<sup>3</sup>.

45 Preferentemente, el agua se separa por destilación a una temperatura de 60 a menos de 100 °C y a una presión de menos de 500 mbar. Si se desea, el agua disuelta también puede separarse por destilación en varias etapas en recipientes de agitación sucesivos, utilizándose en la segunda u otra etapa una presión más baja y/o una temperatura más alta que en la etapa anterior. La transferencia desde un mezclador agitador al mezclador agitador subsiguiente



se realiza preferentemente en condiciones de bajo cizallamiento, por ejemplo, mediante desbordamiento libre y no mediante transvase por bomba. Si la eliminación del agua disuelta se lleva a cabo en varios pasos, puede ser recomendable devolver los ésteres brutos del último paso (es decir, los ésteres brutos con el contenido de agua más bajo) a la caldera aglomerante para favorecer la insaturación de agua del éster bruto cargado inicialmente en la caldera aglomerante.

Además del agua contenida en la suspoemulsión, una parte del alcohol residual comúnmente también se separa por destilación durante este tratamiento. Los vapores desprendidos que contienen agua y alcohol pueden recogerse y condensarse y desecharse o reutilizarse.

Después de este tratamiento, la sustancia sólida está presente en una forma que se puede filtrar fácilmente; no se cuela ningún porcentaje fino durante la filtración en la etapa c). No es necesaria la utilización de agentes auxiliares de filtrado; su uso no resulta preferente.

El éster bruto con aglomerados suspendidos en él puede decantarse de la caldera aglomerante y alimentarse a una unidad de filtración. Para filtrar el éster son apropiados todos los filtros adecuados tales como filtros-prensa de cámara, filtros de banda, filtros de bujía o filtros de bandeja. Los filtros de bandeja con eyección centrífuga de la torta son particularmente apropiados para el llevar a cabo el procedimiento de manera continua. La sustancia sólida separada generalmente se desecha.

Preferentemente, la filtración de la suspensión que contiene aglomerados se realiza en ausencia de agua libre. Los aglomerados son hidrófilos; al entrar en contacto con el agua, se descomponen nuevamente en sustancias sólidas nanoparticuladas no filtrables. El agua libre puede producirse, por ejemplo, si la suspensión contiene agua disuelta. Al bajar la temperatura en la etapa de filtración, por ejemplo, en contacto con dispositivos de filtración fríos, la solubilidad en agua en el éster bruto se reduce y se produce agua libre. Si se usan filtros semicontinuos, estos deben secarse cuidadosamente después de la limpieza con agua o vapor para que no entre agua libre en el proceso de filtración.

La sustancia sólida puede absorber agua bajo una humedad ambiental relativa alta, mediante lo cual los aglomerados se descomponen y se convierten en una pasta acuosa que es muy difícil o imposible de filtrar. Por eso, en una forma de realización preferente, la etapa c) se lleva a cabo con exclusión de humedad, en particular en un entorno con aire seco y/o gas inerte.

En una forma de realización preferente, el filtrado de la etapa c) se somete a un tratamiento de despojamiento como fase líquida de la suspensión, seleccionado de un flujo a través con vapor, en particular vapor de agua, con un gas inerte, en particular con nitrógeno, CO<sub>2</sub>, helio, neón, argón así como mezclas de los mismos.

El éster bruto utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención procede de un procedimiento de esterificación habitual. Dichos procedimientos son conocidos por el experto y se describen en muchas publicaciones de patentes. A este respecto, al menos un ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico se hace reaccionar con un alcohol o mezcla de alcohol. Con frecuencia, el alcohol sirve simultáneamente como agente de arrastre para el agua de reacción que se produce durante la reacción y, por eso, se utiliza en exceso. Preferentemente, antes de la etapa a), la cantidad principal del alcohol sin reaccionar en este caso todavía presente se elimina del éster bruto. El contenido de alcohol del éster bruto utilizado en la etapa a) asciende generalmente a menos del 5 % en peso, por ejemplo, del 1 al 3 % en peso.

En el procedimiento de esterificación, se utilizan ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácidos carboxílicos como componente ácido. En el caso de los ácidos carboxílicos polibásicos, también pueden utilizarse compuestos parcialmente anhídros. Del mismo modo, es posible usar mezclas de ácidos carboxílicos y anhídridos. Los ácidos pueden ser alifáticos, incluyendo carbocíclicos, heterocíclicos, saturados o insaturados, así como aromáticos, incluyendo heteroaromáticos.

Entre los ácidos carboxílicos adecuados se incluyen ácidos monocarboxílicos alifáticos con al menos 5 átomos de carbono, en particular de 5 a 20 átomos de carbono, tales como ácido n-pentanoico, ácido 2-metilbutírico, ácido 3-metilbutírico, ácido 2-metilpentanoico, ácido 2-etilbutírico, ácido n-heptanoico, ácidos isoheptanoicos, ácido 2-metilhexanoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido n-octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácidos isooctanoicos, ácido n-nonanoico, ácido 2-metiloctanoico, ácidos isononanoicos, ácido n-decanoico, ácidos isodecanoicos, ácido 2-metilundecanoico, ácido isoundecanoico, ácido triciclohexanocarboxílico y ácido isotridecanoico.

Además, son apropiados ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> alifáticos o sus anhídridos, tales como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, ácido succínico, anhídrido de ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido trimetiladípico, ácido azelaico, ácido decanodioico, ácido dodecanodioico, ácido brasilico. Ejemplos de compuestos carbocíclicos son: anhídrido hexahidroftálico (anhídrido de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico), ácido hexahidroftálico (ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico), ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, anhídrido de ácido ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico, anhídrido

de ácido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido 4-metilciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, anhídrido de ácido 4-metilciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico.

Ejemplos adecuados de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus anhídridos son: ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, o ácidos naftalenodicarboxílicos y sus anhídridos.

- 5 Ejemplos adecuados de ácidos tricarboxílicos aromáticos o sus anhídridos son ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico o ácido trimésico; ejemplos de un ácido tetracarboxílico aromático adecuado o su anhídrido son ácido piromelítico y anhídrido de ácido piromelítico.

Más preferentemente, como componente de ácido carboxílico se utiliza anhídrido de ácido ftálico o ácido adípico.

- 10 Se utilizan preferentemente alcoholes alifáticos ramificados o lineales con 4 a 13 átomos de C. Los alcoholes son monovalentes y pueden ser secundarios o primarios.

Los alcoholes utilizados pueden provenir de diversas fuentes. Materias primas adecuadas son, por ejemplo, alcoholes grasos, alcoholes del procedimiento ALFOL o alcoholes o mezclas de alcohol que se han obtenido por hidrogenación de aldehídos saturados o insaturados, en particular aquellos cuya síntesis incluye una etapa de hidroformilación.

- 15 Los alcoholes que se utilizan en el procedimiento de esterificación son, por ejemplo, n-butanol, isobutanol, n-octanol(1), n-octanol(2), 2-etilhexanol, nonanoles, decilalcoholes o tridecanoles producidos por hidroformilación o condensación aldólica y posterior hidrogenación. Los alcoholes pueden utilizarse como compuesto puro, como mezcla de compuestos isoméricos o como mezcla de compuestos con diferente número de C. Por ejemplo, se utilizan mezclas de alcohol C<sub>9</sub>/C<sub>11</sub>.

- 20 Los alcoholes de uso preferente son mezclas de octanoles, nonanoles o tridecanoles isoméricos, pudiendo obtenerse el último de los correspondientes oligómeros de buteno, en particular oligómeros de butenos lineales, por hidroformilación y posterior hidrogenación. En principio, la preparación de los oligómeros de buteno puede llevarse a cabo según tres procedimientos. La oligomerización catalizada por ácido, en la que técnicamente se utilizan, por ejemplo, zeolitas o ácido fosfórico sobre soportes, proporciona los oligómeros más ramificados. Cuando se utilizan butenos lineales, por ejemplo, se produce una fracción C<sub>8</sub>, que consta fundamentalmente de dimetilhexenos (documento WO 92/13818). Un procedimiento asimismo desempeñado en todo el mundo es la oligomerización con complejos solubles de Ni, conocido como procedimiento DIMERSOL (B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, páginas 261-263, editorial Chemie 1996). Además, la oligomerización se desempeña en catalizadores de lecho fijo de níquel, tal como, por ejemplo, el proceso OCTOL (*Hydrocarbon Process.*, Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect. 1), páginas 31-33).

- 30 Materias primas incluso más preferentes para la esterificación de acuerdo con la invención son mezclas de nonanoles isoméricos o mezclas de tridecanoles isoméricos, que se preparan por oligomerización de butenos lineales para formar olefinas C<sub>8</sub> y olefinas C<sub>12</sub> después del proceso Octol, con posterior hidroformilación e hidrogenación.

- 35 Además, son apropiados monoéter de alquilenglicol, en particular monoéter de etilenglicol, por ejemplo, monoéter de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> de etilenglicol, tal como monometiléter de etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol, propiléter de etilenglicol, monobutiléter de etilenglicol (2-butoxietanol) y sus mezclas; y monoéter de polialquilenglicol, en particular monoéter de polietilenglicol, tal como monometiléter de polietilenglicol.

Alcoholes especialmente preferentes son 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, mezclas de isómeros de isononanol, mezclas de isómeros de decanol y mezclas de alcohol C<sub>9</sub>/C<sub>11</sub> así como monobutiléter de etilenglicol.

- 40 De manera adecuada, el catalizador de esterificación está seleccionado entre alcoholatos, carboxilatos y compuestos quelantes de titanio, circonio, estaño, aluminio y zinc. Son apropiados titanatos de tetraalquilo, tales como titanato de tetrametilo, titanato de tetraetilo, titanato de tetra-n-propilo, titanato de tetraisopropilo, 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)<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>, donde R representa, por ejemplo, isopropilo, n-butilo, isobutilo), 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(acetilacetato de etilo), titanato de di-n-butil-bis(acetilacetato), titanato de di-n-butil-bis(acetoacetato de etilo), titanato de tri-isopropóxido-bis(acetilacetato); tetraalquilatos de circonio, tales como tetraetilato de circonio, tetrabutolato de circonio, tetrabutirato 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 tributoxicirconio, (bis-acetilacetato) de dibutoxicirconio; trisalquilatos de aluminio, tales como triisopropilato de aluminio, trisbutilato de aluminio; quelatos de acetilacetato de aluminio, tales como tris(acetilacetato) de aluminio y tris(acetilacetato de etilo) de aluminio. En particular, se utilizan titanato de isopropil n-butilo, ortotitanato de tetra(isopropilo) u ortotitanato de tetra(butilo).

La concentración de catalizador asciende generalmente del 0,005 al 1,0 % en peso, con respecto a la mezcla de reacción, en particular del 0,01 al 0,3 % en peso.

5 El alcohol que va a hacerse reaccionar, el cual sirve como agente de arrastre, puede utilizarse en exceso estequiométrico, preferentemente del 30 al 200 %, más preferentemente del 50 al 100 % de la cantidad estequiométrica necesaria.

El procedimiento de acuerdo con la invención presenta las siguientes ventajas:

- El procedimiento de acuerdo con la invención garantiza condiciones de aglomeración estables, que posibilitan un desarrollo del procedimiento sin interferencias.
- El procedimiento de acuerdo con la invención posibilita la formación de aglomerados fácilmente filtrables y evita una obstrucción inmediata de los tejidos filtrantes.
- La pérdida de presión a través de la torta de filtro aumenta más lentamente, mediante lo cual pueden prolongarse las longitudes del ciclo de filtración y los filtros pueden cargarse más.
- Al cargar inicialmente el éster bruto insuficientemente saturado en agua en la caldera aglomerante, se logra una conversión rápida y estable de las gotas de agua que contienen productos de hidrólisis del catalizador de esterificación, monoésteres neutralizados y exceso de base en los aglomerados, y se evita una coagulación de la emulsión.
- Al especificar una entrada de potencia específica en la caldera emulsionante, se logra una conversión más efectiva de los productos de hidrólisis del catalizador de esterificación en partículas en suspensión a la fase acuosa, y el tamaño de las gotas de agua y, por lo tanto, el tamaño de los aglomerados puede verse influenciado y adaptarse/controlarse.

25 Los ésteres así preparados a partir de ácidos policarboxílicos, tal como, por ejemplo, ácido ftálico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido maleico, y a partir de alcoholes, se usan ampliamente en gomas laca, como componentes de pinturas y en particular como plastificantes para plásticos. Ésteres especiales, que pueden procesarse según el procedimiento de acuerdo con la invención, son plastificantes para PVC, tales como ftalatos de dioctilo, ftalatos de diisononilo, ftalatos de diisodécilo y ftalatos de dipropilheptilo; plastificantes, por ejemplo, para utilizar en butiral de polivinilo, tales como adipato de dibutilglicol, azelato de dioctilo, adipato de dioctilo, sebacato de dibutilo, di(2-etilhexil)sebacato y sebacato de dioctilo, y ftalato de dibutilglicol.

### Figuras y ejemplos

La invención se explica con más detalle mediante los dibujos 1 y 2 adjuntos así como los siguientes ejemplos 1 a 4.

- 30 fig. 1A: muestra esquemáticamente una sección longitudinal a través de una forma de realización ejemplar de una caldera emulsionante para llevar a cabo la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención,
- fig. 1A: muestra esquemáticamente una sección transversal a través de una forma de realización ejemplar de una caldera emulsionante para llevar a cabo la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención,
- 35 fig. 2: muestra a modo de ejemplo la relación entre la temperatura y el contenido de agua del éster bruto así como la solubilidad del agua en el éster bruto.

En las figuras 1A y 1B se usan las siguientes referencias:

- 1 Caldera emulsionante
- 2 Primer deflector
- 2' Segundo deflector
- 2" Tercer deflector
- 2''' Cuarto deflector
- 3 Agitador
- 4 Disco agitador
- 5 Pala agitadora

40 La fig. 1 representa a modo de ejemplo la estructura de una caldera emulsionante 1 para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. La caldera emulsionante consta de un recipiente en el que está dispuesto un agitador 3. A modo de ejemplo, el agitador 3 está diseñado como un agitador de disco con un disco agitador 4 en el que están dispuestas seis palas agitadoras 5. Cuatro deflectores 2, 2', 2'', 2''' están dispuestos en la pared del recipiente. Como accionamiento para el agitador 3 puede utilizarse un motor con 75 kW con el fin de alcanzar una potencia específica en el eje del agitador en el intervalo de 1 a 3,5 kW/m<sup>2</sup>. La velocidad del agitador puede ajustarse en particular en el intervalo de 80 a 140 rpm. Las dimensiones dadas son ejemplos del nivel de esbeltez H/D reivindicado de acuerdo con la invención y de los deflectores dispuestos en la pared del recipiente.

La figura 2 se describe detalladamente en el ejemplo 3 a continuación.

**Ejemplo 1**

Se procesó continuamente una corriente de 20 000 kg/h de ftalato de diisononilo bruto (DINP) con un índice de acidez de aproximadamente 0,05 mg de KOH/g y un contenido de alcohol del 2,0 % en peso.

5 La corriente de DINP con una temperatura de aproximadamente 150 °C se mezcló a una presión de 6 bar con 100 kg/h de solución acuosa de hidróxido de sodio al 2 % (correspondientemente a un exceso de aproximadamente el 200 %, con respecto al índice de acidez del éster bruto). La corriente mezclada pasó a través de una sección de mezcla. Luego, la corriente se descomprimió a aproximadamente 100 mbar en un mezclador agitador. El tiempo de permanencia en el mezclador agitador ascendió a aproximadamente 0,5 h, durante el cual la mezcla se agitó con un agitador de paletas cruzadas de tres pasos a 160 °C.

15 La mezcla se trasvasó por bomba a una caldera emulsionante, como está representado en la fig. 1, y se enfrió, a este respecto, a aproximadamente 80 °C. En la caldera emulsionante predominó la presión ambiente. El agitador utilizado fue un agitador de disco con 4 deflectores con una potencia específica en el eje en el intervalo de 1 a 3,5 kW/m<sup>3</sup> a una velocidad de 80 a 140 rpm. Se agregaron 800 kg/h de agua (correspondientemente al 4 % en peso, con respecto al flujo de éster bruto). El tiempo de permanencia en la caldera emulsionante ascendió aproximadamente a 0,5 h, durante el cual la mezcla se entremezcló enérgicamente con un agitador de disco (entrada de potencia específica: 3 W/l) a 85 rpm.

20 La suspoemulsión se transfirió con una temperatura de 80 °C a una caldera aglomerante, en la que se encontraba ftalato de diisononilo seco cargado inicialmente de una producción previa. En la caldera aglomerante predominó una presión de aproximadamente 150 mbar. El tiempo de permanencia en la caldera aglomerante ascendió aproximadamente a 0,5 h, durante el cual la mezcla se agitó con un agitador de paletas cruzadas de tres pasos con baja potencia de agitación de menos de 0,1 W/l. Se decantaron los vapores desprendidos que contenían agua y alcohol. Se ajustó un contenido de agua estacionaria del 0,12 % en peso. Este valor está por debajo del límite de solubilidad a la temperatura dada y al contenido de alcohol dado.

25 La suspoemulsión se transfirió a una caldera aglomerante adicional a una temperatura de 90 °C. En el mezclador agitador adicional predominó una presión de aproximadamente 100 mbar. El tiempo de permanencia en el mezclador agitador adicional ascendió a aproximadamente 0,5 h, durante el cual la mezcla se agitó con un agitador de paletas cruzadas de tres pasos con baja potencia de agitación de menos de 0,1 W/l. Se decantaron los vapores desprendidos que contenían agua y alcohol.

30 El producto se alimentó continuamente a un filtro a través de un recipiente intermedio y se filtró ahí a través de un tejido de teflón con un tamaño de poro de 10 µm.

Se obtuvo un producto claro completamente libre de residuos de catalizador con un índice de acidez de 0,01 mg KOH/g, un contenido de alcohol del 1,3 % en peso y un contenido de agua del 0,1 % en peso. El contenido de alcohol pudo reducirse a menos del 0,01 % en peso mediante despojamiento con vapor de agua.

**Ejemplo 2**

Variación de la velocidad del agitador en la caldera emulsionante.

Se repitió el ejemplo 1, habiéndose variado la entrada de potencia específica del volumen y la velocidad periférica del agitador en la caldera emulsionante al haberse modificado gradualmente la velocidad del agitador en la caldera emulsionante entre 55 y 120 rpm, como está representado en la tabla 1 a continuación.

40 Tabla 1: Parámetros de la caldera emulsionante y comportamiento de aglomeración

Revoluciones [rpm]	Velocidad periférica [m/s]	Entrada de potencia específica de volumen [kW/m <sup>3</sup> ]	Observación*
114	5,8	2,18	(+)
120	6,2	2,54	(-) Muestra turbia
114	5,8	2,18	(+) Muestra ligeramente turbia
110	5,6	1,96	(+)

(continuación)

Revoluciones [rpm]	Velocidad periférica [m/s]	Entrada de potencia específica de volumen [kW/m <sup>3</sup> ]	Observación*
100	5,1	1,47	(+)
85	4,4	0,90	(+)
75	3,8	0,62	(+)
65	3,3	0,40	(+) Muestra turbia
55	2,8	0,24	(+) Muestra turbia
*(+): Formación de aglomerado (-): No hubo ninguna formación de aglomerado			

El aumento del número de revoluciones a 120 rpm dio como resultado que no se formaron más aglomerados. El producto obtenido presenta una mayor resistencia de filtro en comparación con el ejemplo 1. Con ello, se obstruye el filtro en muy poco tiempo y debe detenerse el procesamiento. La disminución del número de revoluciones por debajo de 70 rpm dio como resultado un éster turbio; la turbidez indica la presencia de un producto de hidrólisis del catalizador de esterificación no aglomerado. Además, los aglomerados eran visibles y el producto era filtrable.

### Ejemplo 3

Variación de la temperatura en la caldera aglomerante

Se repitió el ejemplo 1, habiéndose variado la temperatura en la caldera aglomerante en el intervalo entre 60 y 80 °C en pasos de 5K. Debido a la variación de temperatura, también cambió el contenido de agua, puesto que se decanta menos vapor de agua a una presión constante de aproximadamente 150 mbar a una temperatura más baja. En cada uno de los niveles de temperatura, se tomaron muestras de la caldera y se analizaron con respecto al agua y al contenido de alcohol. El contenido de alcohol se encontraba entre aproximadamente el 1,6 y el 2 % en peso para todas las muestras. El contenido de agua está representado en la figura 2 como una línea curva continua. En la figura 2 está marcada además la curva de solubilidad del agua en el éster bruto (suponiendo un contenido de alcohol del 2 % en peso, representado como una línea de tendencia discontinua a través de los puntos de rombo en blanco). El agua está presente como fase discreta por encima de la curva de solubilidad. El producto pudo filtrarse continuamente hasta una temperatura de 65 °C y un contenido de agua del 0,27 % en peso, y los aglomerados formados eran visibles. No obstante, si la muestra con los aglomerados se enfría a temperatura ambiente, el agua libre se precipita de la solución y los aglomerados se descomponen en un plazo de segundos, formándose un precipitado blanco acuoso en el fondo del frasco de muestra.

Ejemplo comparativo

La disminución de la temperatura en la caldera aglomerante en el procedimiento del ejemplo 3 a menos de 65 °C con un contenido de agua de más del 0,5 % en peso resultó en una falla del proceso de aglomeración. El producto presenta una mayor resistencia de filtro en comparación con el ejemplo 1. Con ello, se obstruye el filtro en muy poco tiempo y debe detenerse el procesamiento. Como es evidente por la figura 2, a una temperatura inferior a 65 °C y un contenido de agua del 0,5 % en peso, se ha superado el límite de solubilidad del agua en el éster bruto y el agua está presente como fase discreta. En estas condiciones, no se forman aglomerados estables.

### Ejemplo 4

Se repitió el ejemplo 1, habiéndose variado el índice de acidez SZ del ftalato de diisoonilo bruto (DINP) en el intervalo de 0,045 a 0,1 mg KOH por g de solución en la caldera aglomerante. A este respecto, la cantidad de sosa cáustica se adaptó de manera que el éster bruto se neutralizara por completo (exceso del 200 %). El producto pudo filtrarse continuamente hasta un SZ de 0,09. Con un SZ de 0,1, el producto presenta una mayor resistencia de filtro en comparación con el ejemplo 1. Con ello, se obstruye el filtro en muy poco tiempo y debe detenerse el procesamiento.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para procesar un éster bruto, que contiene producto de hidrólisis del catalizador de esterificación en forma de partículas en suspensión, en el que
  - a) se mezcla el éster bruto en una caldera emulsionante con del 1 al 10 % en peso de agua y el agua se emulsiona en el éster bruto obteniendo una suspoemulsión,
  - b) la suspoemulsión se transfiere desde la caldera emulsionante a una caldera aglomerante con el éster bruto insuficientemente saturado en agua cargado inicialmente, de manera que en la mezcla de la suspoemulsión y del éster bruto cargado inicialmente se ajusta un contenido de agua por debajo del límite de solubilidad del agua en el éster bruto, mediante lo cual los productos de hidrólisis del catalizador de esterificación en partículas en suspensión forman aglomerados estables, y
  - c) los aglomerados formados se eliminan por filtración.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, presentando el éster bruto un índice de acidez de menos de 0,1 mg KOH/g de éster bruto.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, emulsionándose en la etapa a) el agua añadida con al menos un mezclador en un número de Reynolds mayor que  $10^4$  con una entrada de potencia específica de volumen en el intervalo de 0,4 a 2,54 kW/m<sup>3</sup> en el éster bruto.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, emulsionándose en la etapa a) el agua añadida con al menos un agitador a una velocidad periférica en el intervalo de 2,8 a 6,2 m/s, preferentemente en el intervalo de 3,3 a 5,6 m/s, más preferentemente en el intervalo de 3,8 a 5,1 m/s en el éster bruto.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, conteniendo la suspoemulsión obtenida en la etapa a) gotículas de agua distribuidas con un tamaño de partícula promedio de más de 10 a menos de 2000 nm.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, presentando la caldera emulsionante un nivel de esbeltez H/D en un intervalo de 1 a 6, preferentemente en el intervalo de 2 a 4.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, manteniéndose en la etapa b) la insaturación en agua del éster bruto cargado inicialmente en la caldera aglomerante al separarse por destilación continuamente agua.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, mezclándose en la caldera de aglomeración la suspoemulsión con al menos un mezclador con una entrada de potencia específica de volumen de menos de 0,2 kW/m<sup>3</sup>.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, sometándose el filtrado de la etapa c) a un tratamiento de despojamiento.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, estando obtenido el éster bruto que contiene productos de hidrólisis del catalizador de esterificación en partículas en suspensión al mezclarse el producto de esterificación de una reacción de esterificación, que está catalizada con un catalizador de esterificación que contiene metal, con una base acuosa y evaporarse a continuación el agua de la mezcla de producto de esterificación-base.
11. Procedimiento según la reivindicación 10 anterior, agregándose la base acuosa al producto de esterificación a una temperatura T de más de 100 °C bajo una presión p que es igual o mayor que la presión de vapor del agua a la temperatura T.
12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, evaporándose agua de la mezcla de producto de esterificación-base al descomprimirse la mezcla de esterificación producto-base.

40

FIG.1A

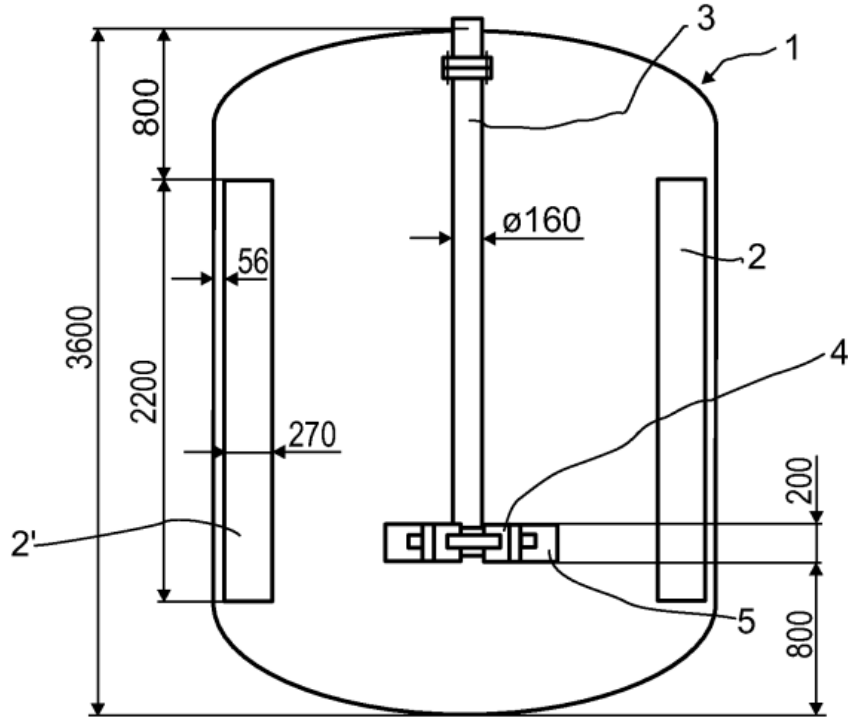


FIG.1B

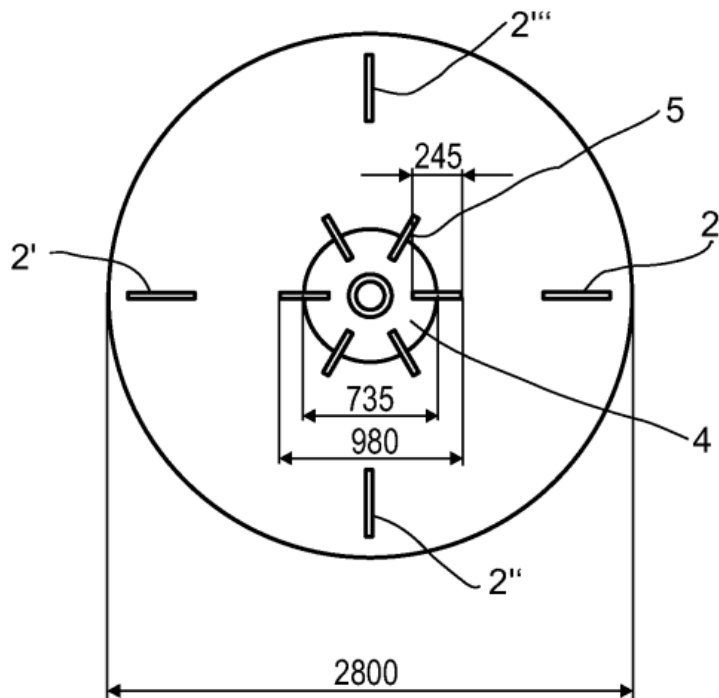


FIG.2

