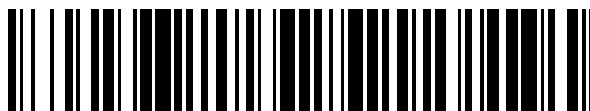


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 276**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/08** (2006.01)

**C07C 69/82** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2015 PCT/EP2015/071579**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16046121**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2015 E 15771553 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 3197861**

54 Título: **Procedimiento para la producción de diésteres del ácido tereftálico**

30 Prioridad:

**24.09.2014 EP 14186134**

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

**19.12.2018**

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 2 694 276 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 del ácido tereftálico

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

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

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

Para desplazar el equilibrio a favor del éster (y/o del éster completo en los ácidos polibásicos), se utiliza generalmente un solvente, con cuya ayuda se elimina el agua de reacción de la mezcla. Si una de las materias primas (alcohol o ácido carboxílico) tiene un punto de ebullición inferior que el éster formado y forma con el agua una laguna de miscibilidad, puede usarse un educto como solvente y, tras separar el agua, devolverse de nuevo a la mezcla. En la esterificación de ácidos carboxílicos alifáticos superiores, ácidos carboxílicos aromáticos o ácidos  
15 carboxílicos di- o polibásicos, el alcohol utilizado es generalmente el solvente.

Si el alcohol utilizado sirve como solvente, se procede habitualmente de tal forma que se condensa el vapor del reactor al menos parcialmente, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica, consistente esencialmente en el alcohol usado para la esterificación, y se recicla la fase orgánica al menos parcialmente al  
20 reactor.

La EP-A 1 186 593 describe un procedimiento para la producción de ésteres de ácido carboxílico mediante reacción de ácidos di- o policarboxílicos o sus anhídridos con alcoholes, donde el agua de reacción se extrae por destilación azeotrópica con el alcohol. La cantidad de líquido extraída de la reacción mediante la destilación azeotrópica se rellena de nuevo completa o parcialmente con el alcohol.

- 25 La WO 2010/076192 A1 & US20110251420 propone eliminar los componentes de bajo punto de ebullición de la fase orgánica a reciclar, para evitar su acumulación en el sistema del reactor.

La US 7,276,621 B2 describe un procedimiento para la esterificación catalizada por titanato del ácido tereftálico con 2-etilhexanol. Un gas inerte se hace pasar a través de la mezcla de reacción para reforzar la extracción de agua.

También la JP 4956945 B2 describe un procedimiento para la esterificación del ácido tereftálico con 2-etilhexanol. El ácido tereftálico se introduce además como suspensión de manera continua o discontinua en el sistema de reacción. La dosificación se lleva a cabo además a la misma velocidad a la que el ácido tereftálico se transforma en el producto.  
30

La US 7,799,942 B2 describe un procedimiento para producir diésteres del ácido tereftálico en un reactor a presión atmosférica empleando una columna de destilación situada sobre el reactor. Además, la mezcla de reacción es  
35 atravesada por un gas inerte.

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

La solubilidad del ácido tereftálico en alcoholes superiores es baja. Por ejemplo, el ácido tereftálico es soluble en 2-etilhexanol a 180°C sólo en menos del 0.65% en peso. La reacción del ácido tereftálico con alcoholes superiores discurre sólo a través de la parte del ácido tereftálico, que existe disuelto en el alcohol. Para lograr altas conversiones es imprescindible garantizar un mezclado constante de la mezcla heterogénea de ácido tereftálico y alcohol y un aporte de calor efectivo al sistema de reacción. Además, es importante mantener bajo el contenido de agua en la mezcla de reacción para poder desplazar el equilibrio de reacción hacia el lado del producto y, si se utilizan catalizadores de esterificación sensibles a la hidrólisis, evitar la hidrólisis del catalizador. La dosificación de  
40 ácido tereftálico sólido en el reactor con alcohol en ebullición, por ejemplo, a través de un transportador de tornillo, en el cual el polvo en el extremo libre del tornillo cae en caída libre dentro del reactor, es posible sólo con dificultades, debido al riesgo de aglutinación del ácido tereftálico. Para reactores altos de gran volumen, el montaje de un depósito para ácido tereftálico por encima del reactor se asocia a menudo con dificultades estructurales.  
45

La invención se basa, por tanto, en el objeto de proporcionar un procedimiento para la producción de diésteres del ácido tereftálico, que permita una entrada fácil del ácido tereftálico en el reactor, asegure un mezclado efectivo de la mezcla de reacción y un aporte de calor efectivo al sistema de reacción, así como obtenga una conversión completa del ácido tereftálico. Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento, que pueda llevarse a cabo mediante pequeñas modificaciones en los reactores existentes para reacciones de esterificación.

El objeto se resuelve con un procedimiento para producir un diéster del ácido tereftálico haciendo reaccionar el ácido tereftálico con al menos un alcohol, donde

- a) se suspende el ácido tereftálico en el alcohol en un tanque de dispersión, obteniéndose una suspensión preliminar,
- 10 b) se hace pasar la suspensión preliminar del tanque de dispersión a un reactor y se transforma en presencia de un catalizador de esterificación, obteniéndose una suspensión de reacción,
- c) se extrae una corriente de la suspensión de reacción del reactor, preferentemente del punto más bajo del reactor, se hace pasar a través de un intercambiador de calor situado fuera del reactor, preferentemente en contra de la dirección de la gravedad, y se calienta y se recicla la suspensión de reacción calentada al reactor, y
- 15 d) el agua de reacción se separa por destilación como azeótropo de alcohol-agua con el vapor, el vapor se condensa al menos parcialmente, el condensado se separa en una fase acuosa y una fase orgánica, y la fase orgánica se recicla al menos parcialmente al reactor.

El procedimiento conforme a la invención puede llevarse a cabo de manera discontinua o continua, pero se realiza preferentemente de manera discontinua.

El procedimiento evita los problemas asociados con la dosificación del ácido tereftálico sólido en el reactor, como una aglomeración del ácido tereftálico y la obstrucción del transportador de tornillo u otro órgano de transporte. El procedimiento prevé la preparación de una suspensión preliminar en un tanque de dispersión. El ácido tereftálico no se dosifica en el reactor como sólido sino en forma de una suspensión.

25 Para preparar la suspensión preliminar se suspende ácido tereftálico en polvo en el tanque de dispersión en una cantidad parcial del alcohol. Para esto se usa un dispositivo de mezcla adecuado. Así puede mezclarse una cantidad del ácido tereftálico con alcohol con un agitador. Alternativamente, pueden utilizarse bombas de dispersión. Además, puede, por ejemplo, suspenderse toda la cantidad de ácido tereftálico en un paso o suspenderse en el transcurso del procedimiento el ácido tereftálico en porciones. Para la suspensión en porciones, el ácido tereftálico puede, por ejemplo, dosificarse con la ayuda de un transportador de tornillo en el tanque de dispersión.

Sin embargo, la mezcla también se puede hacer en una cámara cerrada mediante la interacción de un rotor giratorio y un estator, donde continuamente sólo se mezcla en cada caso una cantidad incremental de los componentes, y la suspensión sale posteriormente de la cámara.

35 Como alcohol para preparar la suspensión preliminar puede emplearse alcohol fresco y/o alcohol reciclado, es decir, la fase orgánica, que se obtiene después de la condensación del vapor y la separación de fases del condensado.

El tanque de dispersión consiste por lo general en materiales metálicos, prefiriéndose el acero inoxidable. El tanque de dispersión puede estar conectado del lado del gas con el reactor.

40 Empleando una bomba o por gravedad se conduce la suspensión preliminar al reactor. Como bombas se pueden emplear, en principio, todas las bombas de alimentación conocidas por el experto, que éste considere como apropiadas, en vista de las propiedades de la suspensión preliminar a transportar. Preferiblemente, se puede usar como bomba de alimentación una bomba centrífuga, de pistón, de tornillo, neumática o peristáltica. La adición de la suspensión preliminar al reactor puede realizarse en porciones o continuamente. Preferentemente se lleva a cabo la adición continuamente. La suspensión preliminar puede dosificarse, en principio, en cualquier punto del reactor, pero preferentemente se agrega la suspensión preliminar en la región superior del reactor, particularmente por encima del nivel de líquido en el reactor. De este modo puede evitarse sustancialmente el flujo de retorno en contra de la dirección de dosificación.

El reactor puede ser cualquier reactor, que sea apropiado para la ejecución de reacciones químicas en fase líquida. Como reactores son apropiados los reactores sin mezcla posterior, como los reactores tubulares o recipientes de tiempo de residencia provistos de accesorios, aunque preferentemente los reactores con mezcla posterior, como tanques agitados, reactores de bucle, reactores de bucle de chorro o reactores de boquilla de chorro.

Opcionalmente, pueden combinarse también varios reactores en un aparato multietapa. Tales reactores son, por ejemplo, reactores de bucle con platos de tamiz incorporados, recipientes en cascada, reactores tubulares con alimentación intermedia o columnas agitadas.

5 Preferentemente se usa un reactor de tanque agitado. Los reactores de tanque agitado consisten por lo general en materiales metálicos, prefiriéndose el acero inoxidable.

Se prefiere particularmente el empleo de sistemas de reacción existentes, que se usan, por ejemplo, para la esterificación del anhídrido ftálico, y pueden utilizarse mediante pequeñas modificaciones para la esterificación del ácido tereftálico. Las modificaciones necesarias se refieren, particularmente, al montaje de un tanque de dispersión.

10 En el reactor se ponen en contacto la suspensión preliminar y el catalizador de esterificación, obteniéndose una suspensión de reacción. En un modo de operación del procedimiento, además, i) la suspensión preliminar se guía al reactor no cargado, ii) la suspensión preliminar se calienta hasta la ebullición y iii) se agrega el catalizador de esterificación. Opcionalmente puede invertirse el orden de los pasos ii) y iii).

15 En un modo de operación preferido del procedimiento, sin embargo, el catalizador de esterificación se precarga en el reactor en una cantidad parcial de alcohol, por ejemplo, del 15-50% de la cantidad total del alcohol, preferentemente del 25-40%. La mezcla catalizador/alcohol puede calentarse primero hasta la ebullición e iniciarse posteriormente la adición de la suspensión preliminar. Alternativamente se agrega la suspensión preliminar a la mezcla catalizador/alcohol y posteriormente se calienta. Opcionalmente, el calentamiento de la mezcla catalizador/alcohol y la adición de la suspensión preliminar se pueden llevar a cabo en paralelo.

20 Durante la reacción, la suspensión de reacción en el reactor presenta una temperatura cercana al punto de ebullición de la mezcla de reacción, por ejemplo, una temperatura de 150°C a 250°C, preferiblemente de 185°C a 220°C. El punto de ebullición de la suspensión de reacción depende de la relación de ácido tereftálico a alcohol y aumenta en el curso de la reacción.

El aporte de calor al sistema de reacción se lleva a cabo conforme a la invención haciendo pasar la suspensión de reacción a través de un intercambiador de calor montado fuera del reactor.

25 La suspensión de reacción se extrae además del reactor empleando una bomba y se pasa a través del intercambiador de calor. Alternativamente, el transporte de la suspensión de reacción a través del intercambiador de calor se lleva a cabo por circulación natural. Preferentemente se pasa la suspensión de reacción a través del intercambiador de calor en contra de la dirección de la gravedad. La bomba está conectada de manera conductora de fluidos al intercambiador de calor. La suspensión de reacción se extrae del reactor preferentemente por el punto más bajo. Además, el reactor está configurado de tal forma que la suspensión de reacción se extraiga por el punto geodéticamente más bajo del reactor y no haya espacios muertos, originados por los puntos localmente más bajos. La bomba para extraer la suspensión de reacción puede estar dispuesta, en principio, en diferentes posiciones fuera del reactor. Por ejemplo, la bomba se dispone en el punto geodéticamente más bajo del circuito que consiste en reactor, bomba y líneas de conexión.

35 Como bomba son adecuadas, en principio, todas las bombas de alimentación conocidas por el experto, que éste considere como apropiadas para llevar a cabo el procedimiento conforme a la invención, considerando las propiedades de la suspensión de reacción a transportar. Preferiblemente, se puede usar como bomba de alimentación una bomba centrífuga, de pistón, de tornillo, neumática o peristáltica. Se prefiere de manera totalmente especial una bomba centrífuga axial o radial. El intercambiador de calor está conectado de manera conductora de fluidos con el reactor para el retorno de la suspensión de reacción calentada al reactor.

Retirando la suspensión de reacción por el punto más bajo del reactor puede impedirse la sedimentación del ácido tereftálico. El ácido tereftálico se extrae de la zona inferior del reactor como suspensión en alcohol y se pasa a través del intercambiador de calor. Tras devolverlo al reactor, el ácido tereftálico está todavía suspendido en alcohol y está disponible para la transformación.

45 El retorno de la suspensión de reacción del intercambiador de calor al reactor puede realizarse, en principio, por cualquier punto del reactor, sin embargo, el retorno se lleva a cabo convenientemente por la zona superior del reactor, por ejemplo, a la altura del nivel de líquido de la suspensión de reacción o en el rango de la altura del nivel líquido de la suspensión del reactor hasta un 30% por debajo. El flujo volumétrico, que se guía a través del dispositivo de calentamiento, se selecciona, por ejemplo, de tal forma que se lleve a cabo una recirculación de todo el contenido del reactor en un periodo de 1 a 60 minutos, preferentemente de 1 a 10 minutos. Mediante la constante recirculación del contenido del reactor se asegura una mezcla efectiva de la suspensión de reacción.

Preferentemente se lleva la corriente de la suspensión de reacción en contra de la dirección de la gravedad, o sea de abajo hacia arriba, a través del intercambiador de calor situado fuera del reactor. Mediante la dirección

predeterminada de la corriente en contra de la gravedad se evita una sedimentación del ácido tereftálico en el intercambiador de calor.

5 La suspensión de reacción se calienta pasando a través de un intercambiador de calor a una temperatura, a la que en la superficie de la mezcla de reacción surge una corriente de vapor suficientemente grande como para descargar el agua de reacción, por ejemplo, a una temperatura de 150 a 250°C, preferentemente de 180 a 220°C.

10 Opcionalmente, la mezcla de la suspensión de reacción puede reforzarse dosificando un gas inerte en el reactor, especialmente en el punto más bajo del reactor, y/o el flujo de la suspensión de reacción. La dosificación del gas inerte contribuye, particularmente en caso de un mal funcionamiento de la bomba para la extracción de la suspensión de reacción, por ejemplo, en caso de fallo de la bomba, a evitar una sedimentación del ácido tereftálico en el fondo del reactor y/o en las tuberías. La dosificación del gas inerte se lleva a cabo preferentemente por el lado de succión de la bomba. Alternativamente, la dosificación puede realizarse por el lado de presión de la bomba. Esto permite mantener la circulación a través del intercambiador de calor. Los gases inertes son todos gases que, en las condiciones de reacción, no tengan reactividad con los constituyentes de la suspensión de reacción, en particular nitrógeno o argón. Preferentemente se dosifica el gas inerte en una cantidad de 0,01 a 5 unidades de volumen del gas inerte por unidad de volumen de la suspensión de reacción por hora.

Durante la reacción, un azeótropo de alcohol-agua se elimina por destilación con el vapor, el vapor se condensa al menos parcialmente, el condensado se separa en una fase acuosa y una fase orgánica y la fase orgánica se recicla al menos parcialmente al reactor.

20 Para la condensación y/o condensación parcial del vapor pueden emplearse todos los condensadores apropiados. Estos pueden enfriarse con cualquier refrigerante. Se prefieren los condensadores con enfriamiento por aire y/o enfriamiento por agua, donde se prefiere especialmente el enfriamiento por aire.

25 El condensado obtenido se somete a una separación de fases en una fase acuosa y una fase orgánica. Habitualmente, el condensado se hace pasar para este fin por un separador de fases (decantador) donde se descompone por sedimentación mecánica en dos fases, que se pueden retirar por separado. La fase acuosa se separa y, si es apropiado, después del tratamiento se puede descartar o usar como agua de extracción en el tratamiento posterior del éster.

30 La fase orgánica se conduce preferentemente a través de una columna (llamada columna de alcohol reciclado) de vuelta al reactor, en el que en contracorriente a la fase orgánica reciclada se hace circular al menos una parte del vapor. La columna de alcohol reciclado puede ser, por ejemplo, una columna de platos, empaquetada o de relleno. Generalmente es suficiente un bajo número de etapas de separación. Resulta apropiada, por ejemplo, una columna con de 2 a 10 etapas de separación teóricas. La columna se coloca preferentemente en la cabeza del reactor, o sea, conectada directamente al reactor. Convenientemente, la fase orgánica se introduce por la cabeza o por la zona superior de la columna de alcohol reciclado. El condensado efluente de la columna regresa al reactor. El retorno de la fase orgánica a través de la columna presenta la ventaja de que la fase orgánica reciclada se precalienta y se libera de las trazas de agua, que hayan permanecido en la fase orgánica tras la separación de fases y/o estén disueltas en la fase orgánica según su solubilidad termodinámica. El contenido de agua en la fase orgánica reciclada es inferior a la solubilidad máxima del agua en el alcohol, preferentemente de menos del 3% en peso, particularmente de menos del 0,5% en peso.

40 En el procedimiento conforme a la invención se emplean preferentemente alcoholes alifáticos lineales, ramificados o cíclicos con de 4 a 18 átomos de carbono, particularmente de 8 a 14 átomos de carbono, o alcoholes aromáticos. Los alcoholes son monooles y/o polioles y pueden ser terciarios, secundarios o primarios.

Los alcoholes utilizados pueden proceder de diferentes fuentes. Materiales de partida adecuados son, por ejemplo, alcoholes grasos, alcoholes del proceso de Alfol o alcoholes o mezclas de alcoholes obtenidos por hidrogenación de aldehídos saturados o insaturados, en particular aquellos cuya síntesis comprende una etapa de hidroformilación.

45 Son alcoholes alifáticos, que se utilizan en el procedimiento conforme a la invención, por ejemplo, n-butanol, isobutanol, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, como n-octanol, 2-etilhexanol, nonanoles, alcoholes decílicos o tridecanoles fabricados 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. Un ejemplo de una de estas mezclas de alcoholes es una mezcla de alcoholes C<sub>9</sub>/C<sub>11</sub>.

Alcoholes aromáticos, que pueden utilizarse en el procedimiento conforme a la invención, son, por ejemplo, fenol, alcohol bencílico, 1-naftol, 2-naftol, 1,2-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxibenceno, 1,4-dihidroxibenceno, 1,4-naftohidroquinona, 2,4,6-trinitrofenol, alcohol feniletílico primario, alcohol feniletílico secundario, alcohol fenilpropílico, alcohol o-tolílico, alcohol p-tolílico, alcohol cúmico, p-nitrofenol, m-, o- o p-alquilfenol, por ejemplo, m-,

o- o p-metilfenol o m-, o- o p-etilfenol, m-, o- o p-halofenol, por ejemplo, m-, o- o p-clorofenol o m-, o- o p-bromofenol. Además, pueden usarse alcohol p-nitrobencílico, alcohol m-, o- o p-alkilbencílico, por ejemplo, alcohol m-, o- o p-metilbencílico o alcohol m-, o- o p-etilbencílico, alcohol m-, o- o p-halobencílico, por ejemplo, alcohol m-, o- o p-clorobencílico o alcohol m-, o- o p-bromobencílico, 2-etoxifenol, 3-etoxifenol, 4-etoxifenol, 2-propoxifenol, 3-propoxifenol, 4-propoxifenol, alcohol 2-etoxibencílico, alcohol 3-etoxibencílico, alcohol 4-etoxibencílico, alcohol 2-propoxibencílico, alcohol 3-propoxibencílico o alcohol 4-propoxibencílico.

Los polioles que se pueden usar en el procedimiento conforme a la invención son, por ejemplo, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, dietilenglicol, 2,2,4-trimetilpentano-1,5-diol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, 1,4-dimetilciclohexano, 1,6-dimetilciclohexano, glicerina, trimetilolpropano, eritrita, pentaeritrita y sorbita.

Son alcoholes particularmente preferidos: 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, mezclas isoméricas de isononanol, mezclas isoméricas de decanol y mezclas de alcoholes C<sub>9</sub>/C<sub>11</sub>.

El alcohol a transformar, que sirve como solvente, puede usarse en exceso estequiométrico. Preferentemente, la cantidad de alcohol usado se selecciona de tal manera que en el producto bruto de la reacción haya del 10 a 35% en peso de alcohol, relativo a la conversión total teórica del ácido tereftálico.

La esterificación conforme a la invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador de esterificación.

En un modo de operación preferido del procedimiento conforme a la invención, el catalizador de esterificación es soluble en el alcohol.

Adecuadamente, el catalizador de esterificación se selecciona entre ácidos de Lewis, como alcoholatos, carboxilatos y compuestos de quelato de titanio, circonio, hafnio, estaño, aluminio y zinc; trifluoruro de boro, éteratos de trifluoruro de boro; ácidos minerales, como ácido sulfúrico, ácido fosfórico; ácidos sulfónicos, como ácido metanosulfónico y ácido toluenosulfónico, y fluidos iónicos.

Apropiadamente, el catalizador de esterificación se selecciona entre alcoholatos, carboxilatos y compuestos de quelato de titanio, circonio, hafnio, estaño, aluminio y zinc. Sirven titanatos de tetraalquilo, como los titanatos de tetrametilo, tetraetilo, tetra-n-propilo, tetra-isopropilo, tetra-n-butilo, tetra-isobutilo, tetrasec-butilo, tetraoctilo, tetra-(2-etilhexilo); de dialquilo ((RO)<sub>2</sub>TiO, donde R representa, por ejemplo, iso-propilo, n-butilo, iso-butil), como titanato de isopropil-n-butilo; quelatos de acetilacetato de titanio, como titanato de di-isopropoxi-bis(acetilo), titanato de di-isopropoxi-bis(etilacetilacetato), titanato de acetato de di-n-butil-bis(acetilo), titanato de acetoacetato de di-n-butil-bis(etilo), titanato de acetato de tri-isopropóxido-bis(acetilo); tetraalquilatos de circonio, como tetraetilato de circonio, tetrabutilato de circonio, tetrabutirato de circonio, tetrapropilato de circonio, carboxilatos de circonio, como diacetato de circonio; acetato de circonio-acetilo, como tetra(acetilacetato) de circonio, acetilacetato de tributoxicirconio, (acetato de bis-acetilo) de dibutoxicirconio; trisalquilatos de aluminio, como triisopropilato de aluminio, trisbutilato de aluminio; quelatos de acetilacetato de aluminio, como tris(acetato de acetilo) de aluminio y tris(acetato de etilacetilo) de aluminio. Particularmente se utilizan titanato de isopropil-n-butilo, ortotitanato de tetra(isopropilo) u ortotitanato de tetra(butilo) o mezclas de estos.

Son fluidos iónicos (ionic liquids) adecuados, por ejemplo, triflato del ácido butanosulfónico de metilimidazolio e hidrógenosulfato de 1-etil-3-metil-imidazolio.

La concentración del catalizador depende del tipo de catalizador. En los compuestos de titanio utilizados preferentemente, asciende a del 0,001 al 1,0% molar, relativo a la cantidad de ácido tereftálico, particularmente del 0,01 al 0,2% molar.

Las temperaturas de reacción se hallan entre 150°C y 250°C. Las temperaturas óptimas dependen de las materias primas, el progreso de la reacción y la concentración del catalizador. Se pueden determinar fácilmente mediante experimentos para cada caso individual. Las temperaturas mayores elevan las velocidades de reacción y favorecen las reacciones secundarias, como, por ejemplo, la formación de olefinas o la formación de subproductos coloreados. Para la extracción 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. Con alcoholes de bajo punto de ebullición, por tanto, la transformación se puede llevar a cabo a sobrepresión y con alcoholes de alto punto de ebullición, a presión reducida. Por ejemplo, en la reacción del ácido tereftálico con 2-etilhexanol, se trabaja en un Intervalo de temperatura de 180°C a 220°C en el rango de presión de 300 mbar a 2 bar.

Convenientemente, el reactor y el tanque de dispersión operan esencialmente a la misma presión, particularmente a aproximadamente presión ambiental. Opcionalmente, el reactor y el tanque de dispersión pueden operar también a diferentes presiones.

El procedimiento conforme a la invención se ejecuta preferentemente hasta que el ácido tereftálico esté esencialmente completamente transformado. La determinación de la conversión puede realizarse determinando el índice de acidez de la suspensión de reacción. El índice de acidez se determina neutralizando una muestra de la suspensión de reacción con hidróxido de tetrabutilamonio. A través de la masa de hidróxido de tetrabutilamonio consumida en la neutralización puede determinarse la cantidad de hidróxido de tetrabutilamonio consumido y estequiométricamente se determina la cantidad de grupos ácido libres del ácido tereftálico no convertido. Partiendo de la cantidad conocida del ácido tereftálico usado puede determinarse la conversión. Otras posibilidades para la determinación de la conversión son las mediciones de HPLC y la medición de la turbidez de la suspensión de reacción mediante mediciones de la turbidez en línea. En el procedimiento conforme a la invención, se logra preferentemente una conversión superior al 99%.

Tras concluir la reacción, la mezcla de reacción, que consiste esencialmente en el éster deseado y alcohol excedente, contiene, además del catalizador y/o sus derivados, pequeñas concentraciones de ácido(s) carboxílico(s) de éster y/o ácido carboxílico no reaccionado.

Para el tratamiento de estas mezclas brutas de ésteres, se mezcla el tereftalato de di-(C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-alquilo) bruto con una base acuosa, se evapora agua de la mezcla obtenida, se mezcla la fase líquida obtenida con agua para formar una emulsión agua-en-aceite, se destila agua de la emulsión y se filtra el tereftalato de di-(C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-alquilo).

En primer lugar se desactiva y se precipita el catalizador de esterificación añadiendo una base acuosa. Al mismo tiempo se transforman en sales los ácidos no transformados en la reacción de esterificación y/o ésteres parciales de los ácidos.

La adición de la base acuosa se puede llevar a cabo de cualquier manera adecuada. Preferiblemente, se lleva a cabo por debajo de la superficie líquida del éster bruto. Para ello sirven, por ejemplo, lanzas o boquillas, que se prevén en el fondo del contenedor o en la pared del contenedor. La mezcla se mezcla a continuación intensivamente, por ejemplo, por medio de un agitador o una bomba de recirculación.

La cantidad añadida de base acuosa es tal que sea suficiente para neutralizar completamente 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 adecuadamente mediante el índice de acidez (en mg KOH/g). Preferentemente, se introducen del 100 al 300% de equivalentes de neutralización con la base acuosa, relativo al índice de acidez del éster bruto, particularmente del 130 al 220%. Por equivalente de neutralización se entiende además la cantidad de base que puede ligar el mismo número de protones que 1 mg de KOH. En otras palabras, se usa un exceso de base de hasta un 200%, preferentemente del 30 al 120%.

Como bases acuosas entran en consideración las disoluciones de hidróxidos, carbonatos, hidocarbonatos de metales alcalinos y metales alcalino-térreos. Se prefieren generalmente las soluciones acuosas de hidróxido de metal alcalino. Se prefiere especialmente la solución acuosa de hidróxido sódico debido a su fácil disponibilidad.

La concentración de la base acuosa no es crítica per se, sin embargo, puede conducir a la hidrólisis del éster cuando se utilizan soluciones alcalinas concentradas en el punto de introducción de la base. Por otro lado, la concentración de la base acuosa no debería ser demasiado baja, ya que el agua introducida con la base acuosa tiene que eliminarse nuevamente en el siguiente paso. Por lo tanto, se prefieren las bases acuosas de concentración moderada a baja, por ejemplo, aquellas de una concentración del 0,5 a 25% en peso, en particular del 1 a 10% en peso. Se prefiere especialmente una solución acuosa de hidróxido sódico con una concentración del 1 a 5% en peso.

A menudo, el sólido precipitado, que consiste esencialmente en productos de degradación del catalizador y sales de ácidos no reaccionados y/o ésteres parciales de ácidos polibásicos, se encuentra en forma finamente dividida, difícil de filtrar. Convenientemente, las finas partículas se aglomeran en partículas mayores fácilmente separables.

Para ello se añade la fase líquida para formar una emulsión agua-en-aceite con agua. El agua se distribuye en la fase orgánica líquida como fase dispersa en forma de finas gotitas. Las finas partículas sólidas migran a la superficie límite entre las gotas de agua y la fase orgánica circundante. En la subsiguiente evaporación del agua, las partículas finas se aglomeran y forman partículas gruesas, fácilmente separables.

Para que se forme una fase acuosa separada, la cantidad de agua añadida tiene que ser mayor que la correspondiente a la solubilidad del agua en la fase orgánica. La solubilidad del agua en la fase orgánica depende, entre otros, del contenido en alcohol no reaccionado, pues el alcohol actúa como solubilizante. Cuanto mayor sea el contenido en alcohol, tanta más agua se tiene que agregar para formar la emulsión. Para contenidos en alcohol residual convencionales del 20 al 30% en peso son apropiadas en general concentraciones de 10 a 80 g de agua, preferentemente de 30 a 60 g, relativo a 1 kg de éster bruto.

5 La fase acuosa se divide en gotitas finas con un agitador u homogeneizador adecuado o bombeando la emulsión empleando una bomba de circulación. Las gotitas de agua generadas tienen preferentemente un tamaño medio de gota de menos de 1000  $\mu$ m. Como agitadores con alta potencia de agitación específica sirven, por ejemplo, los agitadores de disco. Alternativamente puede utilizarse, especialmente en procedimiento continuo, una boquilla de mezcla, en que a través de una válvula de dispersión se añade agua directamente a la corriente de éster bruto.

La formación de emulsión se lleva a cabo convenientemente a aproximadamente presión normal.

De la emulsión así producida se destila de nuevo el agua en el siguiente paso.

10 Tras este tratamiento, el sólido se encuentra en buena forma filtrable, ningún fino atraviesa durante la filtración. Para filtrar el éster sirven todos los filtros apropiados como prensas de filtro de cámara, filtros de banda, filtros de vela o filtros de disco. Para el proceso continuo sirven especialmente los filtros de platos con descarga de torta centrífuga. El sólido separado se desecha.

Tras la filtración puede someterse al éster a diferentes postratamientos, como a un arrastre con vapor o similares.

La invención se describe más detalladamente mediante la Figura adjunta.

La Figura 1 muestra una disposición apropiada para la ejecución del procedimiento conforme a la invención.

15 Según la Figura 1, en un tanque de dispersión 7 se dosifican alcohol del depósito 9 y ácido tereftálico del depósito 10 y se mezclan usando un agitador 11 para la suspensión preliminar. La suspensión preliminar se conduce con la ayuda de una bomba 8 a la zona superior en el reactor 1. En el reactor 1 están otra cantidad parcial del alcohol y el catalizador de esterificación. Preferentemente por el punto más bajo del reactor 1 se extrae la suspensión de reacción del reactor 1 usando una bomba 2, colocada fuera del reactor, y se lleva a través de un intercambiador de calor 3 situado fuera del reactor. La suspensión de reacción calentada en el intercambiador de calor 3 se devuelve de nuevo a la zona superior del reactor 1. El vapor pasa a través de la columna 6 y se condensa 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 devuelve a través de la columna 6 al reactor.

25

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la producción de un diéster del ácido tereftálico mediante reacción del ácido tereftálico con al menos un alcohol, donde
  - 5 a) se suspende ácido tereftálico en un tanque de dispersión en el alcohol, obteniéndose una suspensión preliminar,
  - b) se conduce la suspensión preliminar del tanque de dispersión en un reactor y se transforma en presencia de un catalizador de esterificación, obteniéndose una suspensión de reacción,
  - 10 c) se extrae una corriente de la suspensión de reacción del reactor, se conduce a través de un intercambiador de calor situado fuera del reactor y se calienta y se recicla la suspensión de reacción calentada en el reactor, y
  - d) se destila agua de reacción como azeótropo alcohol-agua con el vapor, se condensa el vapor al menos parcialmente, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica y se recicla la orgánica fase al menos parcialmente en el reactor.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde se extrae la corriente de la suspensión de reacción de la más baja posición del reactor.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, donde la fase orgánica, antes de reciclarla al reactor, se conduce a través de una columna, en la que se conduce a contracorriente de la fase orgánica al menos una parte del vapor.
4. Procedimiento según una de las anteriores reivindicaciones, donde la fase orgánica reciclada en el reactor presenta un contenido en agua menor que la solubilidad del agua en el alcohol.
- 20 5. Procedimiento según una de las anteriores reivindicaciones, donde la fase orgánica reciclada en el reactor presenta un contenido en agua de menos del 3% en peso.
6. Procedimiento según una de las anteriores reivindicaciones, donde el catalizador de esterificación se selecciona entre ácidos de Lewis, ácidos minerales, ácidos sulfónicos y fluidos iónicos.
- 25 7. Procedimiento según Reivindicación 6, donde el catalizador de esterificación se selecciona entre alcoholatos, carboxilatos y compuestos quelatados de titanio, circonio, hafnio, estaño, aluminio y zinc; trifluoruro de boro, eteratos de trifluoruro de boro; ácido sulfúrico, ácido fosfórico; ácido metanosulfónico y ácido toluenosulfónico.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde el catalizador de esterificación se selecciona entre intercambiadores iónicos ácidos, zeolitas, óxidos y/o hidróxidos de magnesio, aluminio, zinc, titanio, silicio, estaño, plomo, antimonio, bismuto, molibdeno y manganeso.
- 30 9. Procedimiento según una de las anteriores reivindicaciones, donde el catalizador de esterificación es soluble en el alcohol.
10. Procedimiento según una de las anteriores reivindicaciones, donde el alcohol se selecciona entre alcoholes C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> alifáticos lineales, ramificados o cíclicos o alcoholes aromáticos.
- 35 11. Procedimiento según una de las anteriores reivindicaciones, donde el alcohol se emplea en tal exceso estequiométrico, que el producto de esterificación bruto contenga del 15 al 35% en peso de alcohol.
12. Procedimiento según una de las anteriores reivindicaciones, donde se dosifica un gas inerte para la fluidización en el reactor y/o en la corriente de la suspensión de reacción.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde el gas inerte se dosifica en una cantidad de 0,1 a 5 unidades de volumen del gas inerte por unidad de volumen de la suspensión de reacción por hora.
- 40 14. Procedimiento según una de las anteriores reivindicaciones, donde para el tratamiento se mezcla el diéster del ácido tereftálico bruto con una base acuosa, se evapora agua de la mezcla obtenida, se mezcla la fase líquida obtenida con agua para formar una emulsión agua-en-aceite, se destila agua de la emulsión y se filtra el diéster del ácido tereftálico.

15. Procedimiento según una de las anteriores reivindicaciones, donde la suspensión de reacción se guía con un flujo volumétrico a través del intercambiador de calor, seleccionado de forma que se lleve a cabo una recirculación completa del contenido del reactor en un periodo de 1 a 10 minutos.

FIG. 1

