



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 330 233**

51 Int. Cl.:  
**C07C 67/303** (2006.01)  
**C07C 69/75** (2006.01)  
**C08K 5/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05110309 .1**  
96 Fecha de presentación : **03.11.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1676828**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.07.2006**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos alicíclicos o sus derivados.**

30 Prioridad: **31.12.2004 DE 10 2004 063 637**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.12.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.12.2009**

73 Titular/es: **Evonik Oxeno GmbH**  
**Paul-Baumann-Strasse 1**  
**45772 Marl, DE**

72 Inventor/es: **Grass, Michael;**  
**Reeken, Burkhard;**  
**Tuchlenski, Axel;**  
**Kaizik, Alfred y**  
**Büschken, Wilfried**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 330 233 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).

# ES 2 330 233 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos alicíclicos o sus derivados.

5 El invento se refiere a la preparación de ácidos carboxílicos alicíclicos mediante hidrogenación selectiva de los correspondientes (derivados de) ácidos carboxílicos aromáticos en por lo menos tres reactores conectados unos tras de otros, siendo hechos trabajar por lo menos los dos primeros en un modo de funcionamiento de bucle.

10 Los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos, tales como por ejemplo los ésteres del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, se emplean como componentes de aceites lubricantes y como agentes auxiliares en el tratamiento de metales. Además, ellos encuentran utilización como agentes plastificantes para poliolefinas y para PVC (= polímeros de poli(cloruro de vinilo)).

15 Para la plastificación de un PVC se utilizan predominantemente ésteres del ácido ftálico, tales como por ejemplo los ésteres dibutílico, dioctílico, dinonílico o didecílico del ácido ftálico. Puesto que en los últimos tiempos se discute controvertidamente en grado creciente acerca de la utilización de estos ftalatos, se pudo restringir su empleo en materiales sintéticos. Ciertos ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos, algunos de los cuales ya se han descrito en la bibliografía como agentes plastificantes para materiales sintéticos, podrían encontrar utilización entonces como sustancias sustitutivas apropiadas.

20 En la mayor parte de los casos, la vía más rentable para la preparación de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos es la hidrogenación en el núcleo de los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos, por ejemplo de los ftalatos antes mencionados. Para esto ya se han conocido algunos procedimientos:

25 En los documentos de patentes de los EE.UU. US 5.286.898 y US 5.319.129 se describen unos procedimientos, con los cuales se puede hidrogenar el tereftalato de dimetilo en presencia de catalizadores de Pd soportados, los cuales están dopados con Ni, Pt y/o Ru, a unas temperaturas mayores o iguales que 140°C y a una presión comprendida entre 50 y 170 bares, para formar el correspondiente hexahidro-tereftalato de dimetilo.

30 El documento US 3.027.398 divulga la hidrogenación de tereftalato de dimetilo en presencia de catalizadores de Ru soportados a 110 hasta 140°C y a 35 hasta 105 bares.

35 En el documento de patente alemana DE 28 23 165 se hidrogenan ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos en presencia de catalizadores de Ni, Ru, Rh y/o Pd soportados, para dar los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos a 70 hasta 250°C y a 30 hasta 200 bares. En tal caso, se emplea un soporte macroporoso con un tamaño medio de poros de 70 nm y una superficie específica según BET de aproximadamente 30 m<sup>2</sup>/g.

40 Otros catalizadores de rutenio con soporte para la preparación de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos, mediante hidrogenación de ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos, se reivindican en los documentos de derechos de protección de solicitudes de patentes internacionales WO 99/32427, WO 00/78704, así como DE 102 25 565.2 y DE 102 32 868.4.

45 En el documento WO 2004/046078 se describe la hidrogenación de ácidos benceno-policarboxílicos o de sus derivados en presencia de un catalizador, que tiene el metal catalizador activo aplicado sobre un soporte, teniendo el soporte uno o varios materiales con mesoporos ordenados.

50 La hidrogenación de los ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos se efectúa en el documento US 3.027.398 por tandas (de un modo discontinuo), y en los documentos US 5.286.898, US 5.319.129, DE 28 23 165, WO 99/32427 y WO 00/78704 de un modo continuo en un reactor tubular sin o con devolución (modo de funcionamiento de bucle) de la fracción de salida de la hidrogenación.

55 En los documentos DE 102 32 868.4 y DE 102 25 565.2 la hidrogenación de los ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos para dar los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos se lleva a cabo en dos reactores conectados uno tras de otro, siendo hecho trabajar el primero en un modo de funcionamiento de bucle (con devolución parcial de la fracción de salida del reactor) y siendo hecho trabajar el segundo en paso directo. El primer reactor de bucle puede ser reemplazado también por varios pequeños reactores de bucle conectados en serie o en paralelo, teniendo estos reactores un circuito común.

60 Puesto que los procedimientos conocidos a escala técnica todavía no satisfacen plenamente en lo que se refiere al rendimiento de espacio y tiempo y/o a la selectividad, subsistía la misión de desarrollar un procedimiento de hidrogenación, que no tenga una o varias de estas desventajas y proporcione un producto de hidrogenación que como de encontró, por fin, que en el caso de la hidrogenación de ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos para formar los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos, se puede aumentar el rendimiento de espacio y tiempo y/o se puede mejorar la calidad de los productos, es decir que se obtiene una menor cantidad de productos secundarios, cuando la hidrogenación se lleva a cabo en por lo menos tres unidades de hidrogenación conectadas unas tras de otras, siendo hechas trabajar por lo menos las dos primeras unidades de hidrogenación en un modo de funcionamiento de bucle, es decir con devolución de una parte de la respectiva fracción de salida de la hidrogenación, y siendo diverso el período de tiempo de permanencia de las unidades de hidrogenación conectadas unas tras de otras, y siendo éste en el primer reactor más bajo que en el segundo reactor.

## ES 2 330 233 T3

Como una unidad de hidrogenación se entiende, aquí y en el texto que sigue, un reactor de hidrogenación o varios reactores conectados unos tras de otros, o varios reactores que están conectados en paralelo entre sí, o un conjunto de reactores, que se compone de reactores conectados en paralelo y unos tras de otros, es decir un reactor o una disposición de reactores, que en el procedimiento conforme al invento puede ejercer la función de un reactor.

5

Es objeto del presente invento, por lo tanto, un procedimiento para la preparación continua de ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos por hidrogenación catalítica de los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos en presencia de catalizadores sólidos dispuestos en un lecho fijo, con un gas que contiene hidrógeno, el cual está caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo en por lo menos tres unidades de hidrogenación conectadas unas tras de otras, porque por lo menos las dos primeras unidades de hidrogenación se hacen trabajar en un modo de funcionamiento de bucle y porque por lo menos dos unidades de hidrogenación, conectadas en serie y que se hacen trabajar en un modo de funcionamiento de bucle, se hacen trabajar con diferentes períodos de tiempo de permanencia, siendo más bajo el período de tiempo de permanencia en una de las unidades de hidrogenación que se hace trabajar en un modo de funcionamiento de bucle, que en una unidad de hidrogenación directamente subsiguiente, que se hace trabajar en un modo de funcionamiento de bucle.

15

Si, dentro del marco del presente invento, se habla de períodos de tiempo de permanencia, entonces por este concepto se han de entender unos períodos de tiempo medios de permanencia (valor recíproco de  $LHSV =$  en español  $VEHL =$  velocidad espacial horaria del líquido). Éstos son definidos como el cociente del volumen de reacción dado o respectivamente del volumen aparente del catalizador (que se han de establecer iguales en el caso de sistemas de reacción heterogéneos) y la corriente volumétrica total (sin corriente de reciclado) del material empleado (= del educto (= producto de partida) que se ha de hidrogenar).

20

El procedimiento conforme al invento tiene la ventaja de que mediante una sencilla conexión de uno tras de otro de por lo menos dos reactores de bucle, se puede aumentar el rendimiento de espacio y tiempo en comparación con el procedimiento descrito en el estado de la técnica. Por medio de la utilización de por lo menos dos reactores de bucle, es posible además un modo de funcionamiento más estable y más flexible. Así, en el caso de que falle uno de los reactores de bucle, en un caso de emergencia se puede seguir realizando ulteriormente la hidrogenación, mediando orillamiento de este reactor. Mediante la utilización de los por lo menos dos reactores de bucle, se garantiza por lo tanto también una más alta seguridad frente a fallos. Además se consigue un mantenimiento más sencillo del sistema de reactores y una más alta duración en estado útil de los catalizadores.

25

30

El procedimiento conforme al invento se describe seguidamente a modo de ejemplo, sin que el invento tenga que estar restringido a las formas de realización dadas a modo de ejemplo. Si, en lo que sigue, se indican unos intervalos, unas fórmulas generales o unas clases de compuestos, entonces éstos o éstas deben de abarcar no solamente los correspondientes intervalos o conjuntos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y conjuntos parciales de compuestos, que se pueden obtener por supresión de valores (intervalos) o compuestos individuales.

35

El procedimiento conforme al invento, destinado a la preparación continua de ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos mediante hidrogenación catalítica de los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos en presencia de catalizadores sólidos dispuestos en un lecho fijo, con un gas que contiene hidrógeno, se distingue por los hechos de que la hidrogenación se lleva a cabo en por lo menos tres unidades de hidrogenación conectadas unas tras de otras, de que por lo menos las dos primeras unidades de hidrogenación se hacen trabajar en un modo de funcionamiento de bucle, y de que por lo menos dos unidades de hidrogenación conectadas en serie y que se hacen trabajar en un modo de funcionamiento de bucle, se hacen funcionar con diferentes períodos de tiempo de permanencia, siendo el período de tiempo de permanencia en una de las unidades de hidrogenación que se hacen trabajar en un modo de funcionamiento de bucle, más bajo que en una unidad de hidrogenación que se hace trabajar en un modo de funcionamiento de bucle, que le sigue directamente. Puede ser ventajoso que todas las unidades de hidrogenación se hagan trabajar en un modo de funcionamiento de bucle. Puede ser asimismo ventajoso, que la última unidad de hidrogenación se haga trabajar en paso directo.

40

45

50

La relación de los períodos de tiempo de permanencia en los reactores de bucle conectados en serie unos tras de otros, es de manera preferida de desde 0,01 hasta menor que 1, de manera más preferida de 0,1 a 0,9 y de manera especialmente preferida de 0,2 a 0,5. Los períodos de tiempo de permanencia se ajustan preferiblemente de tal manera que en el primero de los reactores de bucle conectados unos tras de otros se consiga un grado de conversión de 40 a 90%, de manera preferida de 60 a 90%, y que en el segundo reactor de bucle se consiga un grado de conversión de 2 a 60%, de manera preferida de 2 a 40%, referido a la concentración de partida del compuesto que se ha de hidrogenar a la entrada en el respectivo reactor.

55

60

Mediante la utilización de dos reactores de bucle conectados en serie con diverso período de tiempo de permanencia y con un modo de funcionamiento en el intervalo de los grados de conversión especialmente preferidos, en el caso de la hidrogenación de ftalatos de di-iso-nonilo y ftalatos de didecilo (ftalatos de di-iso-decilo) se consigue un aprovechamiento óptimo del volumen de catalizador.

65

Se entiende, sin necesidad de más explicaciones, que pueden estar presentes más de dos reactores de bucle conectados en serie en el procedimiento conforme al invento. También es posible en el procedimiento conforme al invento, en el caso de la presencia de más de dos reactores de bucle conectados unos tras de otros, que uno o varios de estos

## ES 2 330 233 T3

reactores se hagan funcionar de tal manera que no se hagan funcionar con diferentes períodos de tiempo de permanencia unos reactores de bucle conectados unos tras de otros, en los cuales el reactor delantero se hace trabajar con un período de tiempo de permanencia más bajo que el subsiguiente reactor, siempre y cuando que estén presentes por lo menos dos reactores de bucle conectados en serie, en los cuales el reactor delantero se haga trabajar con un período de tiempo de permanencia más bajo que el subsiguiente reactor.

En el procedimiento conforme al invento, un éster de ácido carboxílico aromático o una mezcla de ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, se puede hidrogenar en la fase líquida o una fase mixta líquida/gaseosa de un modo continuo, en presencia de un catalizador dispuesto en un lecho fijo, en por lo menos tres unidades de hidrogenación conectadas unas tras de otras, con hidrógeno, para dar el o los correspondiente(s) ácido(s) carboxílico(s) alicíclico(s). Una variante del procedimiento conforme al invento con tres unidades de hidrogenación se representa como un esquema de bloques en la Fig. 1. Se ha de resaltar que la variante aquí representada sirve oportunamente también para procedimientos con más de tres unidades de hidrogenación.

En la forma de realización del invento, que se representa en la Fig. 1, las dos primeras unidades de hidrogenación se hacen trabajar en un modo de funcionamiento de bucle y la tercera unidad de hidrogenación se hace trabajar en paso directo. Son posibles otras formas de realización, en las cuales todas las tres unidades de hidrogenación se hacen trabajar en un modo de funcionamiento de bucle, o en las cuales están presentes más de tres unidades de hidrogenación. Si la hidrogenación se lleva a cabo en una instalación de hidrogenación con más de tres unidades de hidrogenación, se realiza de acuerdo con el invento que las dos primeras unidades de hidrogenación se hacen trabajar en un modo de funcionamiento de bucle y que las siguientes unidades de hidrogenación se pueden hacer trabajar facultativamente en un modo de funcionamiento de bucle o en paso directo.

En la variante representada en la Fig. 1 del procedimiento conforme al invento, cada uno de los reactores individuales se alimenta con un gas para hidrogenación. Con el fin de reducir al mínimo el consumo de hidrógeno y las pérdidas por descarga debidas a las corrientes de gases de salida, puede ser conveniente utilizar el gas de salida de una unidad de hidrogenación como gas para hidrogenación para otra unidad de hidrogenación. Por ejemplo, en un procedimiento tal como se representa en la Fig. 1, el gas de salida (6), procedente de la primera unidad de hidrogenación (3), se puede alimentar en lugar del gas para hidrogenación (1b) en la segunda unidad de hidrogenación (11) y el gas de salida (14) de la segunda unidad de hidrogenación (11) se puede alimentar en lugar del gas para hidrogenación (1c) en la tercera unidad de hidrogenación (18). En este caso, la fase líquida de educto/producto y el gas para hidrogenación circulan en el mismo orden de sucesión a través de los reactores. Asimismo puede ser conveniente hacer circular el gas para hidrogenación y la fase de educto/producto en dirección opuesta a través de los reactores. En este caso, un gas para hidrogenación de nueva aportación se introduce en el último reactor y un gas de salida procedente del primer reactor se saca de él. Además, dos o más reactores pueden poseer un sistema común de gases para hidrogenación y otros reactores se pueden alimentar, por separado de esto, con un gas para hidrogenación. En el caso de la utilización del gas de salida de un reactor como gas para hidrogenación de otro reactor, en caso de que se desee, la pérdida de presión se puede compensar mediante una compresión intermedia.

De manera preferida, las cantidades de gases de salida o respectivamente las corrientes gaseosas se ajustan de tal manera que en todos los reactores se presente una buena dinámica de fluidos, es decir una pequeña circulación por las paredes y una alta superficie de interfase para el intercambio de sustancias.

Se emplean unas cantidades de venenos de catalizador tales como por ejemplo monóxido de carbono o sulfuro de hidrógeno. La utilización de gases inertes es opcional, de manera preferida se emplea hidrógeno en un grado de pureza mayor que 95%, en particular mayor que 98%. Unas partes de gases inertes pueden ser por ejemplo nitrógeno o metano. De manera preferida, en las unidades para hidrogenación está presente tanta cantidad de hidrógeno, que éste se presenta en un exceso, en particular en un exceso de 200%, de manera preferida en un exceso de 5 a 100% y de manera especialmente preferida en un exceso de 10 a 50%, referido a la cantidad estequiométrica, que se necesita para conseguir el grado de conversión que es posible o respectivamente deseado en la unidad de hidrogenación. Sin el ajuste de un exceso suficiente de hidrógeno, la hidrogenación de los enlaces aromáticos se consigue solamente de una manera incompleta, lo cual conduce a pérdidas de rendimiento.

De acuerdo con el procedimiento conforme al invento se pueden convertir químicamente ciertos ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, tales como ésteres de ácidos mono-, di- o policarboxílicos aromáticos, particularmente sus ésteres alquílicos, en los correspondientes compuestos de ácidos carboxílicos alicíclicos. En tal caso, como derivados de ácidos di- o policarboxílicos aromáticos, se pueden hidrogenar con el procedimiento conforme al invento tanto ésteres completos como también ésteres parciales. Como un éster completo se entiende un compuesto en el que están esterificados todos los grupos de ácidos. Los ésteres parciales son unos compuestos con por lo menos un grupo de ácido libre (o eventualmente con un grupo de anhídrido) y por lo menos un grupo de éster. Si en el procedimiento conforme al invento se emplean ésteres de ácidos policarboxílicos, entonces éstos contienen preferiblemente 2, 3 ó 4 funciones de éster.

En el procedimiento conforme al invento se pueden emplear como ésteres de ácidos di- o policarboxílicos aromáticos de manera preferida ciertos ésteres de ácidos benceno-, difenil-, naftaleno, difenil-óxido- o antraceno-policarboxílicos. Los ésteres de ácidos di- o policarboxílicos alicíclicos, obtenidos mediante el procedimiento conforme al invento, se componen de uno o varios anillos de C<sub>6</sub>, eventualmente unidos mediante un enlace C-C o condensados.

## ES 2 330 233 T3

En una forma preferida de realización, el presente invento se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de los ésteres de ácidos 1,2-, 1,3- o 1,4-benceno-dicarboxílicos, y/o de los ésteres de ácidos 1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,5-benceno-tricarboxílicos, es decir que se obtienen los isómeros de los ésteres de ácidos 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexano-dicarboxílicos o de los ésteres de ácidos 1,2,3-, 1,3,5- o 1,2,4-ciclohexano-tricarboxílicos.

5

En el procedimiento conforme al invento se pueden emplear, por ejemplo, ciertos ésteres de los siguientes ácidos carboxílicos aromáticos: ácido 1,2-naftaleno-dicarboxílico, ácido 1,3-naftaleno-dicarboxílico, ácido 1,4-naftaleno-dicarboxílico, ácido 1,5-naftaleno-dicarboxílico, ácido 1,6-naftaleno-dicarboxílico, ácido 1,7-naftaleno-dicarboxílico, ácido 1,8-naftaleno-dicarboxílico, ácido ftálico (ácido benceno-1,2-dicarboxílico), ácido isoftálico (ácido benceno-1,3-dicarboxílico), ácido tereftálico (ácido benceno-1,4-dicarboxílico), ácido benceno-1,2,3-tricarboxílico, ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico (ácido trimelítico), ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (ácido trimésico) y ácido benceno-1,2,3,4-tetracarboxílico. Además, se pueden emplear unos ésteres, que resultan a partir de los mencionados ácidos mediante sustitución de uno o varios de los átomos de hidrógeno que están unidos al núcleo aromático, por grupos alquilo, cicloalquilo o alcoxilquilo.

15

Como ésteres de ácidos monocarboxílicos aromáticos se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento ciertos ésteres de, p.ej., ácido benzoico, ácido 1-naftoico o ácido 2-naftoico. Además, se pueden emplear los ésteres de ácidos monocarboxílicos, que resultan a partir de los mencionados ácidos monocarboxílicos mediante sustitución de uno o varios de los átomos de hidrógeno que están unidos al núcleo aromático, por grupos alquilo, cicloalquilo o alcoxilquilo.

20

En el procedimiento conforme al invento se emplean los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos de los ácidos carboxílicos aromáticos antes mencionados. El componente alcohólico de los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos empleados de manera preferente, se compone de manera preferente a base de grupos alquilo, cicloalquilo o alcoxilquilo ramificados o lineales (no ramificados) con 1 a 25 átomos de carbono, de manera preferida con 3 a 15, de manera especialmente preferida con 8 a 13 átomos de C y de manera muy especialmente preferida con 9 ó 10 átomos de C.

25

Los grupos alcoxilquilo con 1 a 25 átomos de carbono, de manera preferida con 3 a 15, de manera especialmente preferida con 8 a 13 átomos de C y de manera muy especialmente preferida con 9 ó 10 átomos de C. El componente alcohólico puede tener uno o varios grupos hidroxilo. Si en una molécula están presentes más de un grupo carboxilo, entonces los componentes alcohólicos en una molécula de un éster de ácido policarboxílico aromático empleado pueden ser iguales o diferentes, es decir, que éstos pueden poseer unos isómeros o unas longitudes de cadenas iguales o diferentes. Evidentemente, se pueden emplear también isómeros en lo que se refiere al modelo de sustituciones del sistema aromático en forma de una mezcla, p.ej. de una mezcla de ésteres de ácido ftálico y de ésteres de ácido tereftálico.

35

En el procedimiento conforme al invento, como ésteres de un ácido di- o policarboxílico aromático se pueden emplear, por ejemplo, los siguientes compuestos: éster monometílico de ácido tereftálico, éster dimetílico de ácido tereftálico, éster dietílico de ácido tereftálico, éster di-n-propílico de ácido tereftálico, éster dibutílico de ácido tereftálico, éster di-iso-butílico de ácido tereftálico, éster di-terc.-butílico de ácido tereftálico, éster monoglicólico de ácido tereftálico, éster diglicólico de ácido tereftálico, éster di-iso-heptílico de ácido tereftálico, éster n-octílico de ácido tereftálico, éster di-iso-octílico de ácido tereftálico, éster di-(2-etil-hexílico) de ácido tereftálico, éster di-n-nonílico de ácido tereftálico, éster di-iso-nonílico de ácido tereftálico, éster di-n-decílico de ácido tereftálico, éster di-iso-decílico de ácido tereftálico, éster di-(propil-heptílico) de ácido tereftálico, éster di-n-undecílico de ácido tereftálico, éster di-iso-dodecílico de ácido tereftálico, éster di-tridecílico de ácido tereftálico, éster di-n-octadecílico de ácido tereftálico, éster di-iso-octadecílico de ácido tereftálico, éster di-n-eicosílico de ácido tereftálico, éster mono-ciclohexílico de ácido tereftálico, éster monometílico de ácido ftálico, éster dimetílico de ácido ftálico, éster di-n-propílico de ácido ftálico, éster di-n-butílico de ácido ftálico, éster di-iso-butílico de ácido ftálico, éster di-terc.-butílico de ácido ftálico, éster monoglicólico de ácido ftálico, éster diglicólico de ácido ftálico, éster di-iso-heptílico de ácido ftálico, éster di-n-octílico de ácido ftálico, éster di-iso-octílico de ácido ftálico, éster di-(etil-hexílico) de ácido ftálico, éster di-n-nonílico de ácido ftálico, éster di-iso-nonílico de ácido ftálico, éster di-n-decílico de ácido ftálico, éster di-(2-propil-heptílico) de ácido ftálico, éster di-iso-decílico de ácido ftálico, éster di-n-undecílico de ácido ftálico, éster di-iso-undecílico de ácido ftálico, éster di-tridecílico de ácido ftálico, éster di-n-octadecílico de ácido ftálico, éster di-iso-octadecílico de ácido ftálico, éster di-n-eicosílico de ácido ftálico, éster mono-ciclohexílico de ácido ftálico, éster di-ciclohexílico de ácido ftálico, éster monometílico de ácido isoftálico, éster dimetílico de ácido isoftálico, éster dietílico de ácido isoftálico, éster di-n-propílico de ácido isoftálico, éster di-iso-heptílico de ácido isoftálico, éster di-n-octílico de ácido isoftálico, éster di-iso-octílico de ácido tereftálico, éster di-(2-etil-hexílico) de ácido isoftálico, éster di-n-nonílico de ácido isoftálico, éster di-iso-nonílico de ácido isoftálico, éster di-n-decílico de ácido isoftálico, éster di-iso-decílico de ácido isoftálico, éster di-(propil-heptílico) de ácido isoftálico, éster di-n-undecílico de ácido isoftálico, éster di-iso-dodecílico de ácido isoftálico, éster di-n-dodecílico de ácido isoftálico, éster di-tridecílico de ácido isoftálico, éster di-n-octadecílico de ácido isoftálico, éster di-iso-octadecílico de ácido isoftálico, éster di-n-eicosílico de ácido isoftálico, éster mono-ciclohexílico de ácido isoftálico.

60

En el procedimiento conforme al invento, como ésteres de los ácidos monocarboxílicos se pueden emplear p.ej. benzoatos de dioles, tales como por ejemplo dibenzoato de glicol, dibenzoato de di(etilenglicol), dibenzoato de tri(etilenglicol) o dibenzoato de di(propilenglicol), pero también ciertos ésteres alquílicos de ácido benzoico tales como p.ej. benzoato de decilo o de iso-decilo, benzoato de nonilo o de iso-nonilo, benzoato de octilo o de iso-octilo, benzoato de (2-etil-hexilo) o benzoato de tridecilo o de iso-tridecilo.

65

## ES 2 330 233 T3

En el procedimiento conforme al invento se pueden emplear también mezclas de dos o más ésteres de ácidos carboxílicos. Tales mezclas se pueden obtener por ejemplo por las siguientes vías:

- a) un ácido di- o policarboxílico se esterifica parcialmente con un alcohol, de manera tal que se presenten unos juntos a otros ésteres completos y parciales.
- b) una mezcla de por lo menos dos ácidos carboxílicos se esterifica con un alcohol, resultando una mezcla de por lo menos dos ésteres completos.
- c) un ácido di- o policarboxílico se reúne con una mezcla de alcoholes, pudiendo resultar una correspondiente mezcla de los ésteres completos.
- d) un ácido di- o policarboxílico se esterifica parcialmente con una mezcla de alcoholes.
- e) una mezcla de por lo menos dos ácidos carboxílicos se esterifica parcialmente con una mezcla de alcoholes.
- f) una mezcla de por lo menos dos ácidos di- o policarboxílicos se esterifica parcialmente con una mezcla de alcoholes.

En el caso de estas reacciones, en lugar de los ácidos policarboxílicos, se pueden emplear también los correspondientes anhídridos.

A gran escala técnica, se preparan unos ésteres aromáticos, en particular los ésteres completos, por la vía c), frecuentemente a partir de mezclas de alcoholes. Correspondientes mezclas de alcoholes son, por ejemplo:

mezclas de alcoholes de C<sub>5</sub>, preparadas a partir de butenos lineales por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación;

mezclas de alcoholes de C<sub>5</sub>, preparadas a partir de iso-buteno o de mezclas de butenos, que contienen butenos lineales e iso-buteno, por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación;

mezclas de alcoholes de C<sub>6</sub>, preparadas a partir de un penteno o de una mezcla de dos o más pentenos, por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación;

mezclas de alcoholes de C<sub>7</sub>, preparadas a partir de trietileno o dipropeno o de un isómero de hexeno o de otra mezcla de isómeros de hexeno, por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación;

mezclas de alcoholes de C<sub>8</sub>, tales como 2-etil-hexanol (2 isómeros), preparadas por condensación aldólica de n-butiraldehído y subsiguiente hidrogenación;

mezclas de alcoholes de C<sub>9</sub>, preparadas a partir de olefinas de C<sub>4</sub> por dimerización, hidroformilación e hidrogenación. En este caso, para la preparación de los alcoholes de C<sub>9</sub> se puede partir de iso-buteno o de una mezcla de butenos lineales o de mezclas de butenos lineales e iso-buteno. Las olefinas de C<sub>4</sub> pueden ser dimerizadas con ayuda de diferentes catalizadores, tales como por ejemplo ácidos protónicos, zeolitas, compuestos de níquel orgánicos-metálicos o catalizadores sólidos que contienen níquel. La hidroformilación de las mezclas de olefinas de C<sub>8</sub> puede efectuarse con ayuda de catalizadores de rodio o de cobalto. Existe por lo tanto un gran número de mezclas técnicas de alcoholes de C<sub>9</sub>.

Mezclas de alcoholes de C<sub>10</sub>, preparadas a partir de tripropileno por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación; 2-propil-heptanol (2 isómeros), preparadas por condensación aldólica de valeraldehído y subsiguiente hidrogenación;

mezclas de alcoholes de C<sub>10</sub>, preparadas a partir de una mezcla de por lo menos dos aldehídos de C<sub>5</sub> por condensación aldólica y subsiguiente hidrogenación;

mezclas de alcoholes de C<sub>13</sub>, preparadas a partir de dihexeno, hexatileno, tetrapropileno o tributeno se obtienen a partir de olefinas o respectivamente mezclas de olefinas que resultan por ejemplo en los casos de una síntesis de Fischer-Tropsch, en los casos de unas deshidrogenaciones de hidrocarburos, de unas reacciones de metátesis, en el caso del procedimiento con un polígas u otros procesos técnicos. Además de esto, se pueden emplear también mezclas de olefinas con unas olefinas que tienen diversos números de C, para la preparación de mezclas de alcoholes.

En el procedimiento conforme al invento, se pueden emplear todas las mezclas de ésteres, que se han preparado a partir de ácidos carboxílicos aromáticos y de las mezclas de alcoholes que arriba se han mencionado. Conforme al invento, se emplean de manera preferida ciertos ésteres preparados a partir de ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico o ácido benzoico y de una mezcla de alcoholes isómeros con 6 a 13 átomos de C.

Ejemplos de ftalatos técnicos, que se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento, son los siguientes productos con sus nombres comerciales:

## ES 2 330 233 T3

Vestinol C (ftalato de di-n-butilo) (CAS n° 84-74-2); Vestinol IB (ftalato de di-i-butilo) (CAS n° 84-69-5); Jayflex DINP (CAS n° 68515-48-0); Jayflex DIDP (CAS n° 68515-49-1); Palatinol 9P (68515-45-7), Vestinol 9 (CAS n° 28553-12-0); TOTM (CAS n° 3319-31-1); Linplast 68-TM, Palatinol N (CAS n° 28553-12-0); Jayflex DHP (CAS n° 68515-50-4); Jayflex DIOP (CAS n° 27554-26-3); Jayflex UDP (CAS n° 68515-47-9); Jayflex DIUP (CAS n° 85507-79-5); Jayflex DTDP (CAS n° 68515-47-9); Jayflex L9P (CAS n° 68515-45-7); Jayflex L911P (CAS n° 68515-43-5); Jayflex L11P (CAS n° 3648-20-2); Witamol 110 (CAS n° 68515-51-5); Witamol 118 (ftalato de di-n-alquilo de C<sup>8</sup>-C<sup>10</sup>) (CAS n° 71662-46-9); Unimoll BB (CAS n° 85-68-7); Linplast 1012 BP (CAS n° 90193-92-3); Linplast 13XP (CAS n° 27253-26-5); Linplast 610P (CAS n° 68515-51-5); Linplast 68 FP (CAS n° 68648-93-1); Linplast 812 HP (CAS n° 70693-30-0); Palatinol AH (CAS n° 117-81-7); Palatinol 711 (CAS n° 68515-42-4); Palatinol 911 (CAS n° 68515-43-5); Palatinol 11 (CAS n° 3648-20-2); Palatinol Z (CAS n° 26761-40-0); Palatinol DIPP (CAS n° 84777-06-0); Jayflex 77 (CAS n° 71888-89-6); Palatinol 10 P (CAS n° 533-54-0); Vestinol AH (CAS n° 117-81-7).

Se ha de hacer mención al hecho de que, al realizar la hidrogenación en el núcleo de ésteres de ácidos di- o policarboxílicos aromáticos, a partir de cada uno de los isómeros empleados pueden resultar por lo menos dos productos de hidrogenación estereoisómeros. Las relaciones cuantitativas de los estereoisómeros resultantes en tales casos dependen del catalizador utilizado y de las condiciones de hidrogenación. Todos los productos de hidrogenación con una relación (relaciones) arbitraria(s) de los isómeros entre sí se pueden utilizar sin ninguna separación o después de una separación. Por regla general, los productos de hidrogenación se utilizan sin ninguna separación.

En el procedimiento conforme al invento se emplean unos catalizadores de hidrogenación sólidos, que preferiblemente contienen por lo menos un metal del octavo subgrupo del sistema periódico de los elementos. De manera preferida, como metales activos del octavo subgrupo del sistema periódico de los elementos, se emplean los elementos platino, rodio, paladio, cobalto, níquel o rutenio, o una mezcla de dos o más de ellos, empleándose en particular el rutenio en forma del metal activo.

Junto a los metales ya mencionados, puede estar contenido en los catalizadores adicionalmente por lo menos un metal de los subgrupos primero y/o séptimo del sistema periódico de los elementos. De manera preferida, se emplea(n) renio y/o cobre.

El contenido de los metales activos, es decir de los metales de los subgrupos primero y/o séptimo y/u octavo del sistema periódico de los elementos es de manera preferida de 0,1 a 30% en masa. El contenido de metales nobles, es decir de los metales del octavo subgrupo del sistema periódico de los elementos y de los períodos quinto o sexto, p.ej. paladio, rutenio, calculado como el metal, está situado de manera preferida en el intervalo de 0,1 a 10% en masa, en particular en el intervalo de 0,8 a 5% en masa, de manera muy especialmente preferida entre 1 y 3% en masa.

De manera preferida, los catalizadores empleados son unos catalizadores con soportes. Como soportes se pueden utilizar por ejemplo las siguientes sustancias: carbón activo, carburo de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio, un aluminosilicato, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de magnesio y/u óxido de zinc o sus mezclas. De manera especialmente preferida, se emplea un catalizador que tiene un soporte de dióxido de titanio. Adicionalmente, estos materiales de soporte pueden contener metales alcalinos, metales alcalino-térreos y/o azufre.

En el procedimiento conforme al invento, se emplean de manera preferida los catalizadores de rutenio, que se reivindican en los documentos de patentes DE 102 25 565.2 y DE 102 32 868.4.

En el procedimiento conforme al invento, las unidades de hidrogenación se componen en cada caso preferiblemente de un reactor de hidrogenación. Éste puede ser un reactor tubular, un reactor de haces de tubos o preferiblemente un horno de cuba.

Los reactores individuales pueden ser hechos trabajar de modo adiabático, politrópico o prácticamente isotérmico, es decir con un aumento de temperaturas que típicamente es menor que 10°C. En este caso se hacen funcionar en particular los reactores que se hacen trabajar en un modo de funcionamiento de bucle, de manera preferida casi isotérmicamente, preferiblemente con un aumento de las temperaturas menor que 10°C, de manera especialmente preferida menor que 5°C.

El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en isocorriente de manera preferida en una fase mixta de líquido/gas, en una fase líquida en reactores de tres fases, siendo distribuido el gas de hidrogenación de una manera conocida en la corriente líquida de eductos/productos. Con el interés de obtener una distribución uniforme de los líquidos, una evacuación mejorada de calor de reacción y/o un alto rendimiento de espacio y tiempo, los reactores, que se hacen trabajar en un modo de funcionamiento de bucle, se hacen funcionar preferiblemente con unos altos grados de carga con líquidos, de 10 a 400, de manera preferida de 20 a 200 y de manera especialmente preferida de 40 a 150 m<sup>3</sup> por m<sup>2</sup> de sección transversal del reactor vacío y por hora.

Los grados de cargas con líquidos pueden ser iguales o diferentes en los reactores que se hacen trabajar en el modo de funcionamiento de bucle. De manera preferida, el grado de carga con líquido en el primer reactor es el más grande y disminuye en los subsiguientes reactores que se hacen trabajar en un modo de funcionamiento de bucle. En una instalación de acuerdo con el invento con dos reactores de bucle conectados uno tras de otro, el grado de carga con

## ES 2 330 233 T3

líquido está situada en el primer reactor, de manera preferida, en el intervalo de 20 a 200, en particular en el intervalo de 40 a 150 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>\*h) y en el segundo reactor, de manera preferida, en el intervalo de 20 a 180, en particular en el intervalo de 40 a 140 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>\*h).

5 El grado de carga del reactor que se hace trabajar en el modo de paso directo es de manera preferida de 2 a 100 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>\*h), en particular de 10 a 80 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>\*h).

10 La hidrogenación puede llevarse a cabo en ausencia o, de manera preferida, en presencia de un disolvente. Como disolventes se pueden emplear todos los líquidos que forman una solución homogénea con el educto y el producto, que se comportan de un modo inerte en las condiciones de hidrogenación y que se pueden separar con facilidad con respecto del producto. El disolvente puede ser también una mezcla de varias sustancias y puede contener eventualmente agua.

15 Por ejemplo, se pueden emplear como disolventes las siguientes sustancias: Éteres lineales o cíclicos, tales como por ejemplo tetrahidrofurano o dioxano, así como alcoholes alifáticos, en los cuales el radical alquilo tiene de 1 a 13 átomos de carbono. Alcoholes utilizables de manera preferida como disolventes, son iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, n-pentanol, 2-etil-hexanol, nonanoles, mezclas técnicas de nonanoles, decanol, mezclas técnicas de decanoles, tridecanoles. La utilización de alcoholes es preferida solamente en el caso de que los derivados de ácidos carboxílicos previstos para la hidrogenación sean ésteres. En el caso del empleo de alcoholes como disolventes, puede ser conveniente utilizar aquel alcohol o aquella mezcla de alcoholes que hubiera resultado al realizar la saponificación del producto. De esta manera se excluiría la formación de productos secundarios mediante transesterificación. Otro disolvente preferido es el propio producto de hidrogenación.

25 Mediante la utilización de un disolvente, se puede limitar la concentración de compuestos aromáticos en la fracción de entrada en el reactor, con lo cual se puede conseguir un mejor control de la temperatura en el reactor. Esto puede tener como consecuencia una minimización de reacciones secundarias y por consiguiente una elevación del rendimiento de productos. De manera preferida, el contenido de compuestos aromáticos en la fracción de entrada en el reactor está situado entre 1 y 70%. El deseado intervalo de concentraciones se puede ajustar, en el caso de aquellos reactores que se hacen trabajar en el modo de funcionamiento de bucle, mediante la relación de circuito (relación cuantitativa de la fracción de salida de la hidrogenación devuelta al educto). Las concentraciones de compuestos aromáticos en la fracción de entrada en el reactor (mezcla del educto de nueva aportación o de la fracción de salida de la hidrogenación del precedente reactor y de la corriente en circuito cerrado) disminuyen desde el primer reactor hasta el último de los reactores. Por ejemplo, en una instalación de acuerdo con la Fig. 1, la concentración de compuestos aromáticos está situada en la fracción de entrada al primer reactor (3) en el intervalo de 70 a 5% en masa, en la fracción de entrada al segundo reactor (11) en el intervalo de 40 a 2% en masa, y en la fracción de entrada al tercer reactor (18) en el intervalo de 20 a 1% en masa.

40 El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo de manera preferida en un intervalo de presiones de 0,3 a 30 MPa, en particular de 1,5 a 20 MPa, de manera muy especialmente preferida de 5 a 20 MPa. La presión puede ser igual o diferente en los reactores individuales. De manera preferida, las presiones son iguales o aproximadamente iguales.

Las temperaturas de hidrogenación son, de manera preferida de 50 a 250°C, de manera más preferida de 80 a 200°C. Las temperaturas de hidrogenación pueden ser iguales o diferentes en reactores individuales.

45 El producto de la hidrogenación, que resulta en el caso de la hidrogenación conforme al invento de un éster de ácido carboxílico aromático, en particular de un éster de ácido di- o policarboxílico aromático o de una mezcla de ácidos di- o policarboxílicos aromáticos de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, tiene de manera preferente un contenido de ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos que está situado por encima de 96% en masa, en particular por encima de 98% en masa, de manera muy especialmente preferida por encima de 99% en masa. Esta mezcla se puede emplear directamente o después de una purificación. La separación de los productos secundarios puede efectuarse por ejemplo mediante destilación o mediante separación de productos volátiles por arrastre con un gas inerte tal como nitrógeno o vapor de agua. De manera preferida, se separan pequeñas cantidades de compuestos de bajo punto de ebullición mediante una separación de productos volátiles por arrastre con vapor de agua en el intervalo de temperaturas de 120°C a 240°C, en particular en el intervalo de 150 a 200°C y a una presión de 5 kPa a 10 kPa. A continuación, se puede secar el producto por disminución de la presión hasta por debajo de 5 kPa.

60 Como productos, con el procedimiento conforme al invento se obtienen unas mezclas, que tienen ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos y de manera especialmente preferida ésteres de ácidos di- o policarboxílicos alicíclicos.

65 Un objeto adicional del presente invento es la utilización de las mezclas de ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos, que se han preparado conforme al invento, como agentes plastificantes en materiales sintéticos. Materiales sintéticos preferidos son PVC, homo- y copolímeros sobre la base de etileno, propileno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, o de alcoholes sin ramificar con uno a diez átomo(s) de carbono, estireno, acrilonitrilo, homo- o copolímeros de olefinas cíclicas.

## ES 2 330 233 T3

Como representantes de los anteriores conjuntos se han de mencionar por ejemplo los siguientes materiales sintéticos:

5 Poliacrilatos con radicales alquilo iguales o diferentes que tienen de 4 a 8 átomos de C, que están unidos al átomo de oxígeno del grupo de éster, en particular con el radical n-butilo, n-hexilo, n-octilo y 2-etil-hexilo y con el radical iso-nonilo, un poli(metacrilato), un poli(metacrilato de metilo), copolímeros de acrilato de metilo y acrilato de butilo, copolímeros de metacrilato de metilo y metacrilato de butilo, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, un polietileno clorado, un caucho de nitrilo, copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno, copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de etileno, propileno y un dieno, copolímeros de estireno y acrilonitrilo, un caucho de acrilonitrilo y  
10 butadieno, elastómeros de estireno y butadieno, copolímeros de metacrilato de metilo, estireno y butadieno, y/o una nitrocelulosa.

Además de esto, los ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos, preparados conforme al invento, se pueden emplear para la modificación de mezclas de materiales sintéticos, por ejemplo de la mezcla de una poliolefina con una poliamida. Unas mezclas a base de materiales sintéticos y de los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos preparados conformes al invento son asimismo objeto del presente invento. Apropriados materiales sintéticos son los compuestos que ya se han mencionado. Tales mezclas contienen de manera preferida por lo menos 5% en masa, de manera especialmente preferida de 10-80% en masa, y de manera muy especialmente preferida 20-70% en masa de los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos.

Unas mezclas de materiales sintéticos, en particular de PVC, que contienen uno o varios de los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos preparados conforme al invento, pueden estar contenidas por ejemplo en los siguientes productos, o respectivamente se pueden utilizar para su producción:

25 Mangueras (tubos flexibles), cables, revestimientos de alambres o hilos eléctricas, cintas aislantes, en la construcción de vehículos y muebles, plastisoles, en revestimientos de suelos, artículos médicos, envases de alimentos, juntas de estanqueidad, láminas, láminas compuestas, planchas, cueros artificiales, juguetes, papeles pintados (revestimientos de paredes), recipientes de envasado, láminas de cinta adhesiva, vestiduras, revestimientos, revestimientos de tejidos, zapatos, una protección de subsuelos, juntas de estanqueidad de costuras, masas de modelado o balones.

30 Junto a las utilizaciones arriba mencionadas, los ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos, preparados conforme al invento, se pueden utilizar como componentes de aceites lubricantes, como parte componente de líquidos de refrigeración y de líquidos de tratamiento de metales. Asimismo, ellos se pueden emplear como componentes en pinturas, barnices, tintas y pegamentos.

35 El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo en diferentes formas de realización. Una forma preferida de realización del presente invento se representa a modo de ejemplo como esquema de bloques en la Figura Fig. 1. Este esquema tiene tres reactores o respectivamente unidades de reactores, dos de los/las cuales se hacen trabajar en el modo de funcionamiento de bucle. Se entiende sin necesidad de más explicaciones que el procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo también con más de tres reactores (o respectivamente unidades de reactores), o que todos los tres reactores se pueden hacer trabajar en un modo de funcionamiento de bucle.

40 En la variante del procedimiento conforme al invento según la Fig., 1 se alimentan a la unidad de hidrogenación (3) hidrógeno (1a), un educto (2) y una parte (8) de la fracción de salida líquida de la hidrogenación (7) procedente del reactor (3). La fracción de salida de la hidrogenación (4) procedente de la unidad de hidrogenación (3) es separada en el alambique (5) en un gas de salida (6) y una fase líquida (7). Una parte (9) de la corriente (7) es conducida a la unidad de hidrogenación (11) en común con la parte (16) de la fase líquida (15) que procede de la segunda unidad de hidrogenación (11) y con hidrógeno (1b). La fracción de salida de la hidrogenación (12), procedente de la unidad de hidrogenación (11), es separada en el alambique (13) en un gas de salida (14) y una fase líquida (15). Una parte (17) de la corriente (15) es alimentada en común con hidrógeno (1c) a la unidad de hidrogenación (18). La fracción de salida de la hidrogenación (19) procedente de la unidad de hidrogenación (18) es separada en el alambique (20) en un gas de salida (21) y un producto bruto (22). El producto bruto (22) es utilizado, ya sea como tal o después de una purificación, en una instalación que no se representa.

55 El presente invento se describe de un modo ilustrativo en los siguientes Ejemplos, sin que el invento tenga que estar limitado a la forma de realización indicada en tales Ejemplos.

### Ejemplos

60 El reactor de hidrogenación era un reactor tubular y se hizo trabajar de modo continuo facultativamente en paso directo o en un modo de funcionamiento de bucle. En todos los ensayos, la fase líquida y el gas para hidrogenación circulaban en isocorriente desde arriba hacia abajo.

65 El reactor tubular estaba relleno con 1.350 ml de un catalizador de rutenio (1% Ru/TiO<sub>2</sub>). Este catalizador fue producido a partir del soporte de TiO<sub>2</sub> Aerolyst 7711 y de una solución acuosa de nitrato de rutenio, tal como se ha descrito en el documento DE 102 32 868.4. El catalizador se componía de materiales extrudidos en forma de cordones cilíndricos que tenían el diámetro de círculo de 1,5 mm y una longitud de 4 a 6 mm.

## ES 2 330 233 T3

En ambos ensayos se empleó ftalato de di-iso-nonilo, en notación abreviada DINP, de la entidad Oxeno Olefinchemie GmbH con la denominación de marca Vestinol 9. Como gas para hidrogenación se empleó hidrógeno en un grado de pureza de por encima de 99,9%.

5 En el caso de ambos Ejemplos, la fracción líquida de salida de la hidrogenación de una etapa de hidrogenación es el producto empleado para la siguiente etapa de hidrogenación. Las etapas de hidrogenación individuales se llevaron a cabo consecutivamente en el mismo reactor con el mismo catalizador y con la misma cantidad de catalizador. La fracción de salida de la hidrogenación de la primera etapa se recogió, después de haberse alcanzado el equilibrio casi estacionario, y se utilizó para la segunda etapa. En el Ejemplo 1 se recogió adicionalmente la fracción de salida de la hidrogenación de la segunda etapa como material empleado en la tercera etapa. Para la mejor comparabilidad, la presión, la temperatura de reacción y la cantidad de gas de salida eran iguales en todas las etapas de hidrogenación.

### Ejemplo 1

15 (Conforme al invento)

La hidrogenación se llevó a cabo en tres etapas. En las dos primeras etapas, el reactor se hizo trabajar en un modo de funcionamiento de bucle y en la tercera etapa en paso directo. Los parámetros de funcionamiento y las corrientes másicas del Ejemplo 1 se recopilaron en la Tabla 1.

TABLA 1

	1ª etapa	2ª etapa	3ª etapa
Temperatura (°C)	100	100	100
Presión (MPa)	10	10	10
Gas de salida (Nl/h)	50	50	50
Cantidad en circuito cerrado (l/h)	30	30	0
Fracción de entrada (l/h)	9,54	3,18	1,05
Concentración de DINP en la fracción de entrada (%) (referida al DINP de nueva aportación o a la fracción de salida de la hidrogenación del precedente reactor)	100	59,7	19,9
Fracción de salida de la hidrogenación (l/h)*	9,592	3,197	1,053
Concentración de DINP en la fracción de salida de la hidrogenación (%)	59,7	19,9	<0,05
LHSV (h <sup>-1</sup> ) **	7,06	2,35	0,78
<p>* Volumen de la fracción de salida de la hidrogenación, calculada tomando como fundamento una densidad de 0,975 g/l y despreciando las pérdidas de gas de salida</p> <p>** LHSV = VEHL : litros de DINP de nueva aportación o litros de la fracción de salida de la hidrogenación procedente del anterior reactor, por litro de catalizador y por hora.</p>			

## ES 2 330 233 T3

El producto diana (fracción de salida de la hidrogenación de la tercera etapa) tenía un grado de pureza de por encima de 99,5% en masa. El grado de conversión del DINP era prácticamente cuantitativo.

Tomando en consideración que la fracción de salida de la hidrogenación de una etapa es el material empleado en la siguiente etapa, resultarían, partiendo de 9,54 l/h de DINP de nueva aportación, para una hidrogenación continua, tomando en consideración las diferentes densidades de DINP o respectivamente de DINCH, las siguientes corrientes de entrada (sin corrientes de devolución) a los reactores.

Primer reactor: 9,54 l/h

Segundo reactor: 9,592 l/h

Tercer reactor: 9,643 l/h.

Mediante mantenimiento de los LHSV acreditados en la Tabla 1 resultarían para las corrientes volumétricas que se acaba de mencionar las siguientes cantidades de catalizador:

Primer reactor: 1,35l

Segundo reactor: 4,07l

Tercer reactor: 12,36l.

La cantidad de catalizador (total) en los dos reactores de bucle correspondía por consiguiente a 5,432 l. En el caso de la aportación de 9,54 l/h de DINP de nueva aportación al primer reactor, se estableció a través de los dos reactores de bucle una LHSV total de 1,75 h<sup>-1</sup>.

### Ejemplo 2

(De comparación)

La hidrogenación se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa, el reactor se hizo trabajar en un modo de funcionamiento de bucle, y el segundo reactor se hizo trabajar en paso directo.

Los parámetros de funcionamiento y las corrientes máxicas del Ejemplo 2 se enumeran en la Tabla 2.

TABLA 2

	1 <sup>a</sup> etapa	2 <sup>a</sup> etapa
Temperatura (°C)	100	100
Presión (MPa)	10	10
Gas de salida (Nl/h)	50	50
Cantidad en circuito cerrado (l/h)	30	0
Fracción de entrada (l/h)	1,59	1,05
Concentración de DINP en la fracción de entrada (%) (referido al DINP de nueva aportación o a la fracción de salida de la hidrogenación del precedente reactor)	100	19,9
Fracción de salida de la hidrogenación (l/h)	1,625	1,053
Concentración de DINP en la fracción de salida de la hidrogenación (%)	19,9	<0,05
LHSV (h <sup>-1</sup> )	1,18	0,78

## ES 2 330 233 T3

En el caso de la hidrogenación de un DINP puro hasta un contenido restante de 19,9%, la hidrogenación se efectuó en dos reactores de bucle conectados uno tras de otro (Ejemplo 1) con una LHSV de  $1,75 \text{ h}^{-1}$ , en el caso de la hidrogenación hasta el mismo contenido restante mediante utilización de solamente un reactor de bucle (Ejemplo 2), por el contrario, la LHSV fue de  $1,18 \text{ h}^{-1}$ . Por consiguiente, se mostró que el procedimiento conforme al invento tiene un más alto rendimiento de espacio y tiempo en comparación con un procedimiento habitual.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la preparación continua de ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos mediante hidrogenación catalítica de los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos en presencia de catalizadores sólidos dispuestos en un lecho fijo, con un gas que contiene hidrógeno,

**caracterizado** porque

10 la hidrogenación se lleva a cabo en por lo menos tres unidades de hidrogenación conectadas unas tras de otras, porque por lo menos la dos primeras unidades de hidrogenación se hacen trabajar en un modo de funcionamiento de bucle y porque por lo menos dos unidades de hidrogenación, conectadas en serie y que se hacen trabajar en un modo de funcionamiento de bucle, se hacen trabajar con diferentes períodos de tiempo de permanencia, siendo el período de permanencia en una de las unidades de hidrogenación, que se hacen trabajar en un modo de funcionamiento de bucle,  
15 más bajo que en una unidad de hidrogenación que se hace trabajar en un modo de funcionamiento de bucle, que le sigue directamente.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

20 **caracterizado** porque

todas las unidades de hidrogenación se hacen trabajar en un modo de funcionamiento de bucle.

25 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

**caracterizado** porque

30 la última unidad de hidrogenación se hace trabajar en paso directo.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3,

35 **caracterizado** porque

la hidrogenación se lleva a cabo en un dispositivo, que tiene más de tres unidades de hidrogenación.

40 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3,

**caracterizado** porque

45 la hidrogenación se lleva a cabo en un dispositivo, que tiene tres unidades de hidrogenación.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5,

**caracterizado** porque

50 se utiliza un catalizador, que contiene por lo menos un metal del octavo subgrupo del sistema periódico de los elementos.

55 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6,

**caracterizado** porque

se emplea un catalizador, que contiene rutenio.

60 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7,

**caracterizado** porque

65 se emplea un catalizador, que tiene un soporte de dióxido de titanio.

## ES 2 330 233 T3

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8,

**caracterizado** porque

5 como ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos se emplean ésteres de ácidos mono-, di- o policarboxílicos.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9,

10 **caracterizado** porque

como ésteres de ácidos di- o policarboxílicos aromáticos se emplean ésteres de ácidos benceno-, difenil-, naftaleno, difenil-óxido- o antraceno-di- o policarboxílicos.

15

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9,

**caracterizado** porque

20 como ésteres de ácidos monocarboxílicos aromáticos se emplean ésteres del ácido benzoico, ácido 1-naftoico o ácido 2-naftoico.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10,

25

**caracterizado** porque

en el caso del empleo de ésteres di- o policarboxílicos se emplean los ésteres parciales y/o completos.

30

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 12,

**caracterizado** porque

35 los componentes alcohólicos de los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos empleados tienen grupos alcoxil-quilo, cicloalquilo y/o alquilo ramificados o sin ramificar con 1 a 25 átomos de carbono.

14. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 12 ó 13,

40

**caracterizado** porque

los componentes alcohólicos de los ésteres de ácidos di- y/o policarboxílicos aromáticos empleados son en cada caso iguales o diferentes.

45

15. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 9 a 13,

**caracterizado** porque

50

como un éster de ácido dicarboxílico aromático se emplea ftalato de di-iso-nonilo o ftalato de didecilo.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11,

55

**caracterizado** porque

como un éster de ácido monocarboxílico aromático se emplea benzoato de iso-nonilo o benzoato de decilo.

60

17. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 16,

**caracterizado** porque

65 la relación de los períodos de tiempo de permanencia en los reactores de bucle, que se suceden unos a otros, es desde 0,01 hasta menor que 1.

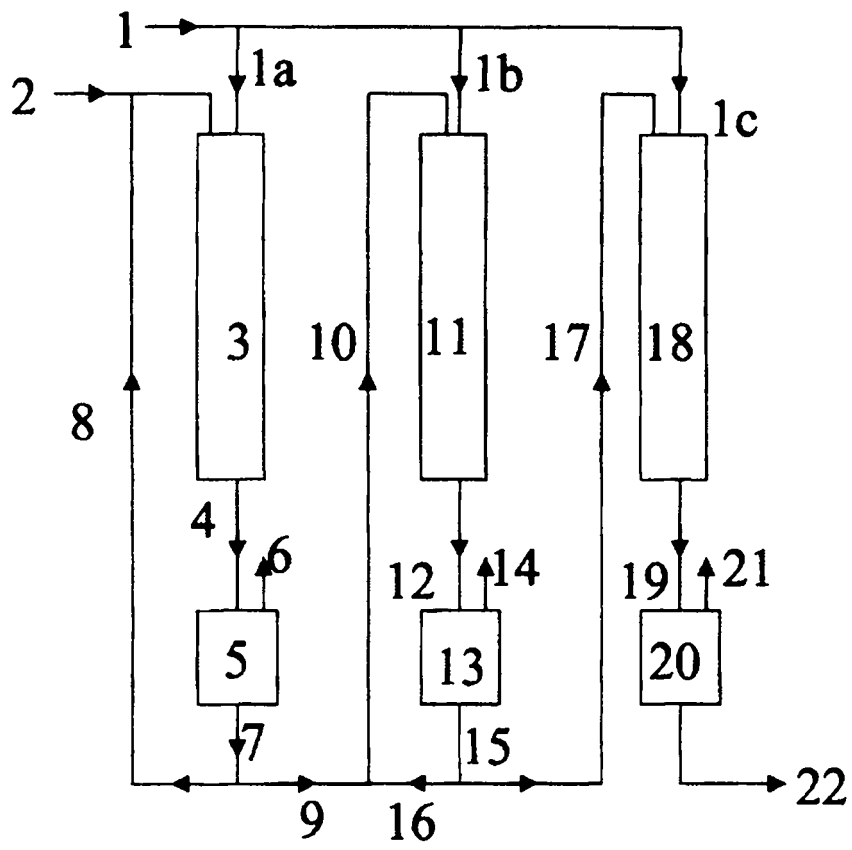


Fig. 1