

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 652**

51 Int. Cl.:

C07C 67/54 (2006.01)

C07C 67/303 (2006.01)

C07C 69/80 (2006.01)

C07C 69/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2020** **PCT/EP2020/054583**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2020** **WO20173818**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2020** **E 20705371 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024** **EP 3931175**

54 Título: **Procedimiento para el procesamiento de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico y su aplicación para la fabricación de ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico**

30 Prioridad:

25.02.2019 EP 19159145

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

16.12.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MAKARCZYK, PIOTR;
BREITSCHIEDL, BORIS;
SZARKA, ZSOLT JOZSEF y
JUDAT, SONJA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 992 652 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 el procesamiento de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico y su aplicación para la fabricación de ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico

Antecedentes de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico y para la fabricación de ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico, mediante hidrogenación de los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico purificados.

Estado de la técnica

- 10 Mientras en el pasado se usaron ésteres de ácido bencenopolicarboxílico con el mayor alcance como plastificantes en plásticos, como por ejemplo PVC, se busca reemplazar estos de manera creciente, puesto que en particular los plastificantes de ftalato están bajo sospecha de ser dañinos para la salud. Esto es válido sobre todo para plásticos que se utilizan en ámbitos sensibles de aplicación, como juguetes para niños, empaques para alimentos o artículos médicos. Puesto que los ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico, contrario a sus análogos aromáticos no hidrogenados, no son cuestionados desde el punto de vista
- 15 toxicológico, son adecuados de modo particular como plastificantes alternativos para estas aplicaciones sensibles. Con ello, los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico sirven actualmente también como pasos intermedios importantes para la fabricación de ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico. Existe además la necesidad por procedimientos novedosos que hagan posible el suministro de ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico con un bajo contenido de productos secundarios, como éteres.

- 20 La fabricación de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico ocurre frecuentemente como esterificación directa de ácidos carboxílicos con alcoholes, con excepción de agua en presencia de un catalizador de esterificación. Los catalizadores adecuados de esterificación son ácidos de Brönsted, como ácido sulfúrico, ácido alfa-naftalenosulfónico, ácido fosfórico, ácido metanosulfónico, y ácido toluenosulfónico, así como ácidos de Lewis, como alcoholatos, carboxilatos y compuestos de quelato de titanio, zirconio, titanio, aluminio y zinc. Durante el
- 25 uso de ácidos de Brönsted como catalizadores, la temperaturas de reacción de la esterificación está limitada hacia arriba. De este modo, durante la esterificación con ácido sulfúrico, no deberían superarse por regla general temperaturas alrededor de 140 °C, para evitar la coloración del producto. En dado caso, es posible ejecutar la esterificación a temperaturas hasta 165 °C, para alcanzar una calidad aceptable del producto, en donde sin embargo como reacción secundaria aumenta la deshidratación del alcohol, catalizada por ácido.
- 30 Aparte de la esterificación, con el aumento de la temperatura ocurre también la formación de éteres simétricos y finalmente, con eliminación de agua, hasta alquenos.

- Durante la elevación de la temperatura a aproximadamente 175 °C a 200 °C crece de manera notable incluso la velocidad de reacción, aunque no se evitan daños en la calidad, causado por el aumento de reacciones secundarias, como por ejemplo la formación de éteres. El uso de catalizadores neutros, como por ejemplo de
- 35 titanatos o zirconatos, tiene como ventaja unas menores descomposición de alcohol y formación de éter. Sin embargo, debido a la menor actividad, en comparación con los ácidos de Brönsted, por regla general tienen que aplicarse mayores temperaturas de esterificación de por ejemplo más de 180 °C. Por ello, principalmente estos catalizadores son usados en la fabricación de los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico de cadena larga. Debido al mayor punto de ebullición de los alcoholes de cadena larga, es posible alcanzar temperaturas de esterificación mayores que 200 °C, sin que exista necesidad de ejecutar la reacción bajo presión elevada.
- 40 De este modo, reaccionan rápidamente por ejemplo titanatos de alcoholes de cadena corta, como isopropóxido de titanio, con alcoholes superiores libres en una reacción de transesterificación hasta dar los correspondientes ortotitanatos, por ejemplo con isononanol (trimetil-3,5,5-hexanol) hasta dar tetraisononiltitanato, en donde se separa por destilación el isopropanol que se libera. El ácido de Lewis formado al respecto transfiere el radical isononanol con formación de éster con un grupo carboxi del ácido carboxílico usado y reacciona con isononanol libre de vuelta hasta dar el tetraisononiltitanato. A temperaturas de por ejemplo más de 200 °C sin embargo,
- 45 también con catalizadores neutros como los titanatos, aumenta la deshidratación del alcohol así como las otras reacciones secundarias, como la formación de éteres y alquenos. Alternativamente, la fabricación de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico puede ocurrir por reacción de los correspondientes anhídridos de ácido carboxílico con alcoholes. Si la esterificación es diseñada en dos pasos, al menos en el primer paso de esterificación para la formación del monoéster, puede renunciarse al uso de un catalizador de esterificación.
- 50

- Se conoce cómo separar de la mezcla de reacción, ya en el curso de la esterificación, contaminantes con punto de ebullición menor que el del alcohol. El documento WO 2010/076192 describe un procedimiento para la fabricación de ésteres de ácido carboxílico, mediante reacción de un ácido carboxílico o de un anhídrido de
- 55 ácido carboxílico con un alcohol, en donde por destilación se separa con el vapor desprendido como azeótropo de alcohol-agua, el agua formada durante la reacción, se condensa al menos parcialmente el vapor desprendido, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica, se retiran al menos parcialmente de la fase orgánica los componentes con menor punto de ebullición que el alcohol (sustancias fácilmente volátiles) y se retorna al menos parcialmente al sistema de reacción la fase orgánica empobrecida

en sustancias fácilmente volátiles. Las sustancias fácilmente volátiles son al respecto principalmente olefinas, que se forman por escisión de agua desde el alcohol usado. Mientras para la mayoría de los alcoholes es posible la separación por destilación y extracción de las sustancias fácilmente volátiles desde la corriente de retorno de alcohol, como contaminante en el producto permanecen los componentes secundarios de mayor peso molecular y con ello menos volátiles, como los éteres.

El producto de esterificación crudo que surge durante la fabricación industrial de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico es sometido usualmente a varios pasos de procesamiento. Entre ellos se cuentan la separación del exceso de alcohol, que ocurre por regla general mediante evaporación, y el catalizador usado para la esterificación. Los catalizadores de ácido de Brönsted son neutralizados mediante adición de bases acuosas, como NaOH o KOH. Así mismo, los catalizadores neutros, como alcóxidos de titanio, alcóxidos de zirconio, etc., son hidrolizados mediante adición de una solución acuosa básica, en donde pueden formarse, dado el caso, sales metálicas y/o alcóxidos metálicos difícilmente solubles. La separación del catalizador desactivado puede ocurrir por extracción, en donde se deja reposar el producto de esterificación crudo tratado con la base acuosa, hasta que por separación mecánica ésta se divide en dos fases (una fase acuosa que contiene al menos una parte del catalizador hidrolizado y una fase orgánica que contiene la mayor parte del producto de esterificación), que pueden ser retiradas por separado. La fase orgánica obtenida después de la separación por extracción es, dado el caso, neutralizada mediante lavado una o varias veces con una solución acuosa ácida y/o con agua. Durante la hidrólisis de catalizadores neutros pueden separarse de la fase líquida de producto las sustancias sólidas formadas, por ejemplo mediante sedimentación y/o filtración. Resulta un éster crudo neutro empobrecido en alcohol, que puede ser sometido al menos a un paso adicional de purificación, con lo cual se libera al producto crudo de humedad residual y alcohol residual. Al respecto, se evaporan los componentes fácilmente volátiles como agua y alcohol, mientras se obtienen los productos de éster difícilmente volátiles, como descarga de fondo o un residuo. Éste paso de procesamiento puede ocurrir por ejemplo en un recipiente bajo vacío, en un dispositivo de arrastre mediante tratamiento con un agente de arrastre, como vapor o nitrógeno, en un evaporador de película descendente, evaporador de capa delgada, en una columna de destilación de vapor al vacío o similares. Los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico así obtenidos pueden ser puestos en contacto, en caso de desearse, con un agente de adsorción sólido, como carbón, gel de sílice o minerales de arcilla, por ejemplo para alcanzar un mejoramiento adicional del índice de color.

En Phthalsäureanhydrid und seine Verwendung, Wissenschaftliche Forschungsberichte, Reihe II: Anwendungstechnik und angewandte Wissenschaft, editorial Dr. Dietrich Steinkopf, Darmstadt, 1972, páginas 79 - 80 y dibujo 16, H. Suter describe un procedimiento de la compañía BASF para la fabricación de plastificantes de ftalato, como di-2-etilhexilftalato (DOP), mediante esterificación de anhídrido ftálico con alcohol. Es una particularidad de este procedimiento que es autocatalítico, es decir, transcurre sin adición de ácidos. El éster crudo neutralizado empobrecido en alcohol es sometido a un tratamiento con vapor bajo presión reducida, en un dispositivo denominado como columna de evaporación, para la disminución de la fracción volátil. Los componentes fácilmente volátiles vapor de agua y alcohol son retirados en la cabeza de la columna, mientras el producto arrastrado de éster es retirado de manera continua de la columna como descarga de fondo. Después de la condensación del vapor desprendido, se separa del alcohol la fase acuosa en un separador de fases y el alcohol es retornado a la síntesis. No se describe la separación de otros componentes secundarios formados durante la esterificación, como alquenos y éteres.

En el documento GB-A 1,302,146 se describe un procedimiento para la purificación de ésteres de alto punto de ebullición, mediante destilación con vapor. La purificación térmica de los ésteres ocurre mediante dos columnas de destilación conectadas en serie.

Como se mencionó al principio, se conoce cómo someter los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico a una hidrogenación mediante reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación, para obtener los correspondientes ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico. De este modo, por ejemplo, el documento EP 0005737 A1 (DE-A 28 23 165) describe la hidrogenación de ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos en catalizadores soportados sobre Ni, Ru, Rh o Pd, hasta dar los correspondientes ésteres cicloalifáticos de ácidos carboxílicos, a temperaturas de 70 a 250 °C y presiones de 30 a 200 bar.

En el documento WO 99/32427 se describe un procedimiento para la hidrogenación de ácidos bencenopolicarboxílicos o sus derivados, como por ejemplo los ésteres, mediante uso de un catalizador que exhibe macroporos. El procedimiento se distingue por un elevado rendimiento espacio-tiempo y una elevada selectividad. Así mismo, en este documento se describe el uso de los derivados de ácidos ciclohexanopolicarboxílicos así obtenidos, como plastificantes en plásticos. Concretamente, se menciona por ejemplo el diisononiléster del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico.

Hubo intentos para suministrar ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico con un bajo contenido de determinados productos secundarios.

El documento WO 2014/053618 describe un procedimiento para la fabricación de ácidos ciclohexanopolicarboxílicos o sus derivados, con una baja proporción de componentes secundarios, en

particular de hexahidroftalida e isononilalcohol. Éste objetivo es logrado mediante hidrogenación de los correspondientes ácidos bencenopolicarboxílicos o sus derivados, en presencia de un catalizador especial en concha y con una velocidad de tubo vacío de máximo 50 m/h.

El documento EP 3214067 A1 se refiere a un procedimiento para la purificación de productos crudos de ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico, como los obtenidos durante la hidrogenación de los correspondientes precursores de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico, en el cual se mantienen tan bajas como es posible la carga térmica que actúa sobre los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico, como también la cantidad de gases de escape y/o aguas residuales (condensados) que surgen durante el procedimiento, que tiene que ser suministrada para la preparación o para la eliminación de residuos. Éste objetivo es logrado mediante un procedimiento, en el cual

i) se prepara un producto crudo que tiene ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico,

ii) el producto crudo preparado en el paso i) es sometido a una purificación térmica en al menos un aparato de intercambio de masa, mediante la introducción de una corriente G1 de gas en el fondo del al menos un aparato de intercambio de masas, para obtener un producto SP de fondo enriquecido en el éster de ácido ciclohexanopolicarboxílico y una corriente AG1 de gas enriquecida en al menos un contaminante,

en donde la corriente G1 de gas contiene un gas o mezcla de gases no condensables bajo las condiciones del procedimiento, así como máximo 30 % en peso de vapor de agua, y en donde la corriente AG1 de gas es sometida a una condensación al menos parcial de los contaminantes allí presentes, para obtener una corriente AG2 de gas empobrecida en los contaminantes, la cual, dado el caso, junto con la parte restante de la corriente AG1 de gas, es introducida de vuelta al fondo del aparato de intercambio de masas.

Los procedimientos conocidos a partir del estado de la técnica para la fabricación de ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico y los ésteres así obtenidos requieren mejoramiento. De este modo, los ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico fabricados con ayuda de este procedimiento exhiben todavía una fracción indeseablemente elevada de productos secundarios. Se encontró que en especial las sustancias con punto de ebullición medio formadas durante la esterificación de los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico, con un punto de ebullición por encima del punto de ebullición de agua y del alcohol usado para la esterificación y por debajo del punto de ebullición de los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico y de los ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico, hasta ahora son eliminados de manera sólo insuficiente y permanecen como componentes secundarios en el producto. Esto es válido en especial para los ésteres formados a partir de los alcoholes usados para la esterificación, mediante sustitución nucleofílica como reacción secundaria, como por ejemplo diisoniléter. La formación de éteres como producto secundario durante la esterificación puede ser limitada sólo de manera parcial. Dependiendo de la calidad de las materias primas usadas y de las condiciones de procesamiento, el contenido de éteres en el producto terminado puede estar en hasta algunos miles de ppm en peso. Además, también pueden formarse éteres durante la hidrogenación de los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico, hasta dar los ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico. Una elevada proporción de productos secundarios puede conducir a que los ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico fabricados mediante procedimientos de acuerdo con el estado de la técnica exhiban propiedades técnicas de aplicación desventajosas durante el uso como plastificantes, como por ejemplo una elevada volatilidad y/o una mala compatibilidad con plásticos, por ejemplo PVC. Por ello, los ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico conocidos a partir del estado de la técnica son poco adecuados para aplicaciones sensibles en las cuales los productos fabricados a partir de plásticos que tienen plastificante entran en contacto con seres humanos, por ejemplo con juguetes para niños, empaques para alimentos o artículos de medicina.

De este modo existe demanda adicional por un procedimiento que haga posible la fabricación de ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico con una baja proporción de productos secundarios, en especial de sustancias con punto de ebullición medio, y en particular de éteres. En particular, la presente invención basa el objetivo en suministrar un procedimiento para la fabricación de diisoniléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico con un bajo contenido de diisoniléter. El procedimiento debería ser económico y eficiente y evitar de modo particular pasos laboriosos de purificación y/o la pérdida de alcohol de partida.

De modo sorprendente se encontró que es posible, durante el procesamiento del éster crudo de la esterificación de un ácido bencenopolicarboxílico con al menos un alcohol, mediante arrastre del éster crudo con una corriente de gas que tiene vapor de agua, eliminar con el vapor desprendido al menos parcialmente del producto de éster el éter formado como producto secundario. Además, se encontró que mediante la elección de catalizadores adecuados, es posible disminuir o evitar la formación de éteres durante la hidrogenación de los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico hasta dar los ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico.

Resumen de la invención

En la sección anexa de las reivindicaciones se describe la invención. Un primer objeto de la invención es un procedimiento para el procesamiento de un éster crudo de la esterificación de un ácido bencenopolicarboxílico con al menos un monoalcohol C₄-C₁₂, en donde el éster crudo contiene adicionalmente

- al menos un di-(alquil C₄-C₁₂) éter de la eterificación del al menos un monoalcohol C₄-C₁₂,
- dado el caso el al menos un monoalcohol C₄-C₁₂, y
- dado el caso agua,

en el cual se somete el éster crudo a una purificación térmica en al menos un aparato de intercambio de masa mediante la introducción de una corriente de gas, que tiene vapor de agua, en la zona de fondo del aparato de intercambio de masas, para obtener un producto de fondo enriquecido en el al menos un éster de ácido bencenopolicarboxílico y empobrecido en el al menos un di-(alquil C₄-C₁₂)éter y un vapor desprendido enriquecido en el al menos un di-(alquil C₄-C₁₂)éter,

en donde se condensa al menos parcialmente el vapor desprendido, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica, que contiene di-(alquil C₄-C₁₂)éter y monoalcohol C₄-C₁₂, se retorna una parte de la fase orgánica como retorno a la purificación térmica del éster crudo y se descarga otra parte de la fase orgánica.

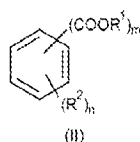
Un segundo objeto de la invención es un procedimiento para el procesamiento de un éster crudo de la esterificación de un ácido bencenopolicarboxílico con al menos un monoalcohol C₄-C₁₂, en donde el éster crudo contiene adicionalmente

- al menos un di-(alquil C₄-C₁₂) éter de la eterificación del al menos un monoalcohol C₄-C₁₂,
- dado el caso el al menos un monoalcohol C₄-C₁₂, y
- dado el caso agua

en el cual se somete el éster crudo a una purificación térmica en al menos un aparato de intercambio de masa mediante la introducción de una corriente de gas, que contiene vapor de agua, en la zona del fondo del aparato de intercambio de masas, para obtener un producto de fondo enriquecido en el al menos un éster de ácido bencenopolicarboxílico y empobrecido en el al menos un di-(alquil C₄-C₁₂)éter y un vapor desprendido enriquecido en el al menos un di-(alquil C₄-C₁₂)éter,

en donde se condensa al menos parcialmente el vapor desprendido, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica, que contiene di-(alquil C₄-C₁₂)éter y monoalcohol C₄-C₁₂, se somete al menos una parte de la fase orgánica a una separación en una fracción enriquecida en di-(alquil C₄-C₁₂)éter y una fracción enriquecida en monoalcohol C₄-C₁₂, y se descarga parcial o completamente la fracción enriquecida en di-(alquil C₄-C₁₂)éter.

La invención permite el suministro de una composición que contiene al menos un éster de ácido bencenopolicarboxílico de la fórmula general (II)



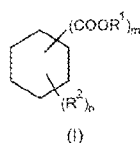
en donde

- m representa 2, 3 o 4,
- n representa 0, 1, 2 o 3,
- R¹ representa, independientemente uno de otro, alquilo C₄-C₁₂ de cadena recta o ramificado, y
- R² representa, independientemente uno de otro, alquilo C₁-C₄ de cadena recta o ramificado,

y 1 a 500 ppm en peso, referido al peso total de la composición, de al menos un éter de la fórmula general R¹-O-R¹.

La invención permite la preparación de una composición que contiene diisononilftalato y 10 a 500 ppm en peso, referido al peso total de la composición, de diisononiléter.

La invención permite la preparación de una composición que contiene al menos un éster de ácido ciclohexanopolicarboxílico de la fórmula general (I)



en donde

m representa 2, 3 o 4,
n representa 0, 1, 2 o 3,
R¹ representa independientemente uno de otro alquilo C₄-C₁₂ de cadena recta o ramificado, y
R² representa independientemente uno de otro alquilo C₁-C₄ de cadena recta o ramificado,

- 5 y 1 a 1000 ppm en peso, referido al peso total de la composición, de al menos un éter de la fórmula general R¹-O-R¹.

La invención permite la preparación de una composición que contiene diisononiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico y 10 a 1000 ppm en peso, referido al peso total de la composición, de diisononiléter.

- 10 Además, se describe el uso de una composición, como se definió anteriormente y en lo sucesivo, como plastificante, preferiblemente como plastificante para cloruro de polivinilo.

Además, se describe el uso de una composición, como se definió anteriormente y lo sucesivo, en productos con los cuales entran en contacto los seres humanos, preferiblemente en juguetes para niños, empaques para alimentos o en artículos de medicina.

Descripción de la invención

- 15 El éster de ácido bencenopolicarboxílico con al menos un monoalcohol C₄-C₁₂ es definido en lo sucesivo también brevemente como "éster de ácido bencenopolicarboxílico". De modo correspondiente, el éster del ácido ciclohexanopolicarboxílico con al menos un monoalcohol C₄-C₁₂ es denominado también brevemente como éster de ácido ciclohexanopolicarboxílico.

- 20 El éster crudo usado en el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación es una composición que contiene componentes con diferentes puntos de ebullición. Al respecto, el éster crudo contiene como sustancias con alto punto de ebullición al menos un éster de ácido bencenopolicarboxílico con al menos un monoalcohol C₄-C₁₂. Los componentes con bajo punto de ebullición son los monoalcoholes C₄-C₁₂, agua y alquenos C₄-C₁₂. Los componentes con un punto medio de ebullición, entre las sustancias con alto punto de ebullición y las sustancias con bajo punto de ebullición, son los di-(alquil C₄-C₁₂)éteres.

- 25 Preferiblemente, el éster crudo usado para el procesamiento contiene

- 91 a 99,8 % en peso de al menos un éster de un ácido bencenopolicarboxílico con al menos un monoalcohol C₄-C₁₂,
- 0,05 a 1 % en peso de al menos un di-(alquil C₄-C₁₂)éter,
- 0,1 a 5 % en peso de al menos un monoalcohol C₄-C₁₂, y
30 - 0,05 a 3 % en peso de agua.

Para el uso en el procedimiento de acuerdo con la invención para el procesamiento de un éster crudo, son ésteres de ácido bencenopolicarboxílico adecuados y preferidos los compuestos definidos en detalle anteriormente y a continuación de la fórmula general (II), a los cuales se hace referencia en toda la extensión.

Procesamiento de un éster crudo del ácido bencenopolicarboxílico

- 35 En el procedimiento de acuerdo con la invención se somete un producto crudo que contiene ésteres de ácido bencenopolicarboxílico a una purificación térmica en al menos un aparato de intercambio de masa, mediante la introducción de una corriente de gas, que tiene vapor de agua, en la zona del fondo del aparato de intercambio de masas. Una purificación térmica así es denominada en lo sucesivo también como "destilación por arrastre". En general, por el término "destilación por arrastre" se entiende un procedimiento conocido por
40 los expertos, en el cual un producto crudo que contiene contaminantes que pueden ser evaporados, es puesto en contacto en un aparato de intercambio de masa adecuado, con un medio de arrastre gaseoso también denominado "gas de arrastre", que recibe al menos parcialmente el contaminante. En especial, la purificación térmica ocurre bajo vacío en el al menos un aparato de intercambio de masa.

- 45 El procesamiento de un éster crudo de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención ocurre preferiblemente de modo continuo. Es decir, en el aparato de intercambio de masa se inyecta continuamente éster crudo, se introduce una corriente de gas que tiene vapor de agua y se descarga una corriente de vapor desprendido. Independientemente de ello, puede ocurrir de manera continua o discontinua la eliminación de al menos una parte del di-(alquil C₄-C₁₂)éter de la corriente de vapor desprendido y/o el retorno de al menos una parte del vapor desprendido condensado, al intercambio de masa. Esto último es descrito de manera detallada
50 a continuación.

De acuerdo con la invención, en el aparato de intercambio de masa se introduce como gas de arrastre una corriente de gas que tiene vapor de agua. Preferiblemente, esta corriente de gas contiene al menos 50 % en volumen, de modo particular preferiblemente al menos 70 % en volumen, en particular al menos 90 % en volumen de vapor de agua. En caso de desearse, la corriente de gas introducida en el aparato de intercambio

de masa puede contener adicionalmente al menos un gas no condensable bajo las condiciones del procedimiento. Preferiblemente el gas no condensable es elegido de entre nitrógeno, dióxido de carbono, oxígeno, vapor de agua, helio, neón, argón y mezclas de ellos. En particular, la corriente de gas introducida en el aparato de intercambio de masa consiste sólo en vapor de agua.

- 5 En el marco de la presente invención, bajo el término "purificación térmica" se entiende un proceso conocido por los expertos en el cual se separa una mezcla de sustancias, mediante la alimentación de un gas y, dado el caso, adicionalmente mediante la alimentación de energía térmica. Básicamente, la alimentación de energía térmica causa la separación de una mezcla de sustancias, debido a las diferencias en punto de ebullición de los compuestos presentes en la mezcla de sustancias. Al respecto, se trata entonces en particular de una
10 separación por destilación. Mediante la alimentación de un gas a la mezcla de sustancias, ocurre la separación esencialmente mediante la diferencia en volatilidad de los compuestos individuales presentes en la mezcla de sustancias. Al respecto, compuestos fácilmente volátiles, es decir, compuestos que pueden pasar fácilmente a la fase gaseosa, son arrastrados más fácilmente que los compuestos poco volátiles, es decir compuestos que pueden pasar sólo difícilmente a la fase gaseosa. Preferiblemente, durante la purificación térmica del éster
15 crudo de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, la mezcla que va a ser separada es separada tanto mediante la introducción de un gas de arrastre, como también mediante la alimentación de energía térmica.

- El suministro de calor ocurre predominantemente mediante el producto crudo inyectado que tiene ésteres de ácido bencenopolicarboxílico. Además, adicionalmente puede ocurrir un suministro de calor mediante la
20 corriente de gas que tiene vapor de agua (es decir, el gas de arrastre) y/o calentamiento del fondo de la columna mediante calentamiento del fondo.

- En el marco de la presente invención, bajo el término "aparato de intercambio de masa" se entiende un dispositivo en el cual los gases y líquidos son puestos en contacto mutuo y al respecto hace posible un transporte de masas entre el gas o la fase gaseosa y el líquido o la fase líquida (transporte de material desde
25 el gas o la fase gaseosa al líquido o la fase líquida y/o desde el líquido o la fase líquida al gas o la fase gaseosa).

En el presente procedimiento, el aparato de intercambio de masa es por regla general un dispositivo que hace posible la transferencia de componentes fácilmente volátiles que se encuentran en el líquido o la fase líquida, al gas o la fase gaseosa.

- Como aparato de intercambio de masa son adecuados por regla general todos los dispositivos familiares para los expertos, para la separación de mezclas de reacción que contienen componentes líquidos. Los dispositivos adecuados comprenden columnas, que pueden estar dotadas con elementos fijos y/o con empaques, columnas de burbujas, evaporadores de columnas de cinta rotativa, evaporador de capa delgada, evaporador de película descendente, evaporador de circulación forzada, evaporador de Sambay, aparatos de atomización, etc. y combinaciones de ellos. En una configuración especial, como aparato de intercambio de masa se usa una
35 columna individual.

Preferiblemente, para la purificación térmica del éster crudo se usa al menos una columna, en particular una columna de destilación por arrastre o arreglo de columnas, que comprende al menos una columna de destilación por arrastre. En una configuración especial, la purificación ocurre en una columna individual de destilación por arrastre.

- 40 De modo particular, preferiblemente para la purificación térmica del éster crudo se usa al menos una columna, que está dotada con elementos fijos, como por ejemplo con fondos, como fondos de campana o fondos de criba, o con placas, como placas de criba, y/o con empaques, como por ejemplo con empaques de cuerpos de relleno (por ejemplo anillos de Pall, cuerpos de relleno IMTP u otros cuerpos de relleno de alto desempeño) o empaques estructurados (por ejemplo Mellapak Plus^{MR}). Por ejemplo en Green, Don W.; Perry, Robert H.
45 (2008). Perry's Chemical Engineer's Handbook (8ª edición) McGraw-Hill., Sección 14 se encuentran configuraciones adecuadas de dispositivos adecuados de destilación para la purificación térmica.

De modo particular, preferiblemente para la purificación térmica del éster crudo se usa al menos una columna empacada. Ésta exhibe en especial elementos fijos y/o empaques con baja pérdida de presión, como en particular empaques de estructura de alto desempeño.

- 50 En una configuración especial del procedimiento de acuerdo con la invención, para la purificación térmica del éster crudo se usa al menos una columna, en donde el éster crudo es inyectado en la zona lateral de la columna. En el marco de la presente invención, se entiende por "zona lateral de la columna", una zona por debajo de la zona de la cabeza y por encima del fondo. Por regla general, por debajo de la inyección del éster crudo se encuentran elementos fijos eficaces para la separación. Preferiblemente, por debajo y por encima de la
55 inyección del éster crudo se encuentran elementos fijos eficaces para la separación. La zona por encima de la inyección es denominada también como "zona de refuerzo" y la zona por debajo de la inyección se denomina como "parte de arrastre". En el marco de la invención, en lugar de una parte de arrastre puede suministrarse también un dispositivo análogo, por ejemplo un evaporador de circulación forzada ubicado externamente. En

- el marco de la presente invención, se entiende por la "zona de cabeza de la columna", la zona superior de la columna, que se encuentra por encima de la inyección del éster crudo y, en tanto estén presentes, por encima de los elementos fijos de columna que tienen eficacia de separación. De modo correspondiente, la "zona de fondo de la columna" denomina la zona del fondo de la columna, que se encuentra por debajo de los elementos fijos de columna que tienen eficacia de separación y que contiene el producto líquido de fondo.
- En una forma especial de realización, para la purificación térmica del éster crudo se usa al menos una columna, que exhibe
- una alimentación lateral para el éster crudo,
 - una parte de refuerzo situada por encima del punto de entrada para el éster crudo,
 - un retorno colocado por encima de la parte de refuerzo, para al menos una parte del vapor desprendido condensado,
 - una tubería para la corriente de gas que tiene vapor de agua, en la zona del fondo de la columna.
- Preferiblemente la parte de refuerzo situada por encima del punto de entrada para el éster crudo exhibe de 0 a 10 pasos teóricos de separación, de modo particular preferiblemente 0 a 5 pasos teóricos de separación, en particular 0 a 2 pasos teóricos de separación.
- La al menos una columna usada para la purificación térmica del éster crudo puede contener otros elementos fijos. Entre ellos se cuentan por ejemplo distribuidores de flujo. Éstos se encuentran preferiblemente por debajo de retorno para al menos una parte del vapor desprendido condensado y/o por debajo del punto de entrada para el éster crudo. Entre ellos se cuentan además colectores de líquido. Éstos se encuentran preferiblemente por debajo o dentro de la parte de refuerzo. Los colectores de líquido sirven para la distribución nueva y/o transferencia al exterior al menos parcial de los líquidos colectados.
- El vapor desprendido obtenido durante el procesamiento de acuerdo con la invención del éster crudo es retirado en la cabeza del aparato de intercambio de masa. Si para la purificación térmica del éster crudo se usa una columna, entonces el vapor desprendido es retirado en la cabeza de la columna.
- Para la condensación parcial o completa del vapor desprendido pueden usarse todos los condensadores adecuados. Puede ser enfriados con cualquier medio de enfriamiento. Son preferidos los condensadores con enfriamiento por aire y/o enfriamiento por agua, en donde se prefiere de modo particular el enfriamiento por aire.
- El vapor desprendido condensado es sometido a una separación de fases, en una fase acuosa y una fase orgánica. Usualmente, para ello se conduce el condensado a un separador de fases (decantador), donde mediante separación mecánica es descompuesto en dos fases, que pueden ser retiradas separadamente. Se separa la fase acuosa y puede, dado el caso, después del procesamiento, ser descartada o usada para la fabricación de vapor para el arrastre del éster crudo. El vapor desprendido condensado es descargado parcialmente o sometido parcial o completamente a otro aprovechamiento, como se describe a continuación.
- En tanto el vapor desprendido contenga componentes más volátiles que el monoalcohol C₄-C₁₂, en especial alquenos C₄-C₁₂, que no se dejan condensar con esfuerzo razonable en un paso con monoalcohol C₄-C₁₂ y di-(alquil C₄-C₁₂)éteres o cuyo enriquecimiento en el vapor desprendido condensado no es deseable, pueden ser separados como fase gaseosa y condensados posteriormente o descargados.
- De manera sorprendente, se encontró que con el procedimiento de acuerdo con la invención se tiene éxito en procesar el éster crudo, para obtener un producto de fondo empobrecido en di-(alquil C₄-C₁₂)éteres y enriquecido en ésteres de ácido bencenopolicarboxílico, y un vapor desprendido enriquecido en di-(alquil C₄-C₁₂)éteres. El contenido de di-(alquil C₄-C₁₂)éteres en el vapor desprendido es controlado preferiblemente mediante una o varios de los siguientes parámetros:
- la temperatura del éster crudo durante la entrada en el aparato de intercambio de masa,
 - la presión durante la purificación térmica del éster crudo,
 - la temperatura de la corriente de gas, que tiene vapor de agua, introducida en el aparato de intercambio de masa, y
 - la cantidad de la corriente de gas, que tiene vapor de agua, introducida en el aparato de intercambio de masa.
- Al respecto, simultáneamente se tiene éxito evitando que el producto valioso, es decir, los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico, llegue de manera significativa al vapor desprendido.
- La temperatura durante la purificación térmica del éster crudo está por regla general en el intervalo de 20 a 280 °C, preferiblemente en el intervalo de 40 a 250 °C, en particular en el intervalo de 100 a 220 °C. Esta temperatura corresponde a la temperatura durante la entrada del éster crudo al aparato de intercambio de

masa, en especial a la columna. Durante el uso de una columna con alimentación lateral del éster crudo, la temperatura corresponde a la temperatura durante la entrada del éster crudo mediante la alimentación lateral.

La purificación térmica del éster crudo puede ocurrir a presión ambiente o presión reducida. Preferiblemente, la purificación térmica ocurre a presión reducida.

- 5 De modo particular, preferiblemente la purificación térmica del éster crudo ocurre a una presión en el intervalo de 1 a 500 mbar (absoluta), en particular en el intervalo de 10 a 300 mbar (absoluta).

Preferiblemente, la temperatura de la corriente de gas, que tiene vapor de agua, introducida en el aparato de intercambio de masa, está en un intervalo de 100 a 200 °C, de modo particular preferiblemente 110 a 170 °C.

- 10 La presión de la corriente de gas, que tiene vapor de agua, antes de la entrada en el aparato de intercambio de masa es de máximo 10 bar, preferiblemente máximo 6 bar, en particular máximo 4 bar. Inmediatamente antes o con la entrada en el aparato de intercambio de masa, baja la presión de la corriente de gas, que tiene vapor de agua, hasta la presión del aparato de intercambio de masas. Al respecto, ocurre un enfriamiento de la corriente de gas que tiene vapor de agua.

- 15 Preferiblemente, la cantidad de la corriente de gas, que tiene vapor de agua, introducida en el aparato de intercambio de masa es de 12 a 62 NI de gas por kg de éster crudo (corresponde a aproximadamente 1 a 5 % en peso), de modo particular preferiblemente 25 a 50 NI de gas por kg de éster crudo (corresponde a aproximadamente 2 a 4 % en peso). (NI = litros en condiciones normales).

- 20 El di-(alquil C₄-C₁₂)éter presente en el vapor desprendido es descargado al menos parcialmente. Es decir, al menos una parte del di-(alquil C₄-C₁₂)éter presente en el vapor desprendido no es devuelta a la esterificación del ácido bencenopolicarboxílico con al menos un monoalcohol C₄-C₁₂ ni a un paso de procesamiento. Con ello es válido, también durante el procesamiento continuo del éster crudo, preparar un éster de ácido bencenopolicarboxílico con contenido claramente disminuido de di-(alquil C₄-C₁₂)éter, frente a los procedimientos conocidos.

- 25 La separación de al menos una parte del di-(alquil C₄-C₁₂)éter presente en el vapor desprendido ocurre preferiblemente de acuerdo con una de las variantes 1 o 2 descritas a continuación.

Variante 1:

- 30 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se condensa al menos parcialmente el vapor desprendido descargado del aparato de intercambio de masa, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica, en donde la fase orgánica contiene di-(alquil C₄-C₁₂)éter y monoalcohol C₄-C₁₂, se devuelve una parte de la fase orgánica como retorno a la purificación térmica del éster crudo y se descarga otra parte de la fase orgánica.

La devolución de la fase orgánica como retorno a la purificación térmica del éster crudo puede ocurrir de modo continuo o discontinuo. Preferiblemente, se devuelve continuamente una parte de la fase orgánica como retorno a la purificación térmica del éster crudo.

- 35 La parte de la fase orgánica que es devuelta como retorno a la purificación térmica del éster crudo, es devuelta en la zona de cabeza del aparato de intercambio de masas por encima del punto de entrada para el éster crudo y, en el caso en que esté presente, de la parte de refuerzo.

- 40 Preferiblemente, para la variante 1 se usa una columna como aparato de intercambio de masa, que exhibe una alimentación lateral para el éster crudo, una parte de refuerzo ubicada por encima del punto de entrada para el éster crudo y un retorno ubicado por encima de la parte de refuerzo, en donde mediante el retorno se devuelve una parte de la fase orgánica separada del vapor desprendido condensado.

- 45 De manera sorprendente se encontró que mediante el retorno parcial de la fase orgánica a la zona de cabeza de la columna, se mejora el efecto de separación de la columna, de modo que puede disminuirse claramente el contenido de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico en el vapor desprendido. Simultáneamente, no se disminuye o no se disminuye esencialmente el contenido de di-(alquil C₄-C₁₂)éter en el vapor desprendido. Con ello, mediante esta variante se tiene éxito en preparar un producto de fondo empobrecido en di-(alquil C₄-C₁₂)éter, con pérdida claramente menor de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico.

- 50 Preferiblemente la cantidad de retorno en la purificación térmica es de 0,5 a 50 kg/h/1000 kg de éster crudo, de modo particular preferiblemente 2,5 a 25 kg/h/1000 kg de éster crudo, en particular 5 a 15 kg/h/1000 kg de éster crudo.

Básicamente, es posible que como retorno se reemplace la fase orgánica parcial o completamente por otros componentes líquidos. Para ello pueden usarse por ejemplo agua, éster crudo, ésteres de ácido bencenopolicarboxílico purificados y mezclas de ellos.

- En una realización adecuada, los análisis de los ingredientes del éster crudo, del vapor desprendido, de la fase orgánica, etc. ocurren mediante cromatografía de gases (GC). A continuación se determina la proporción de los compuestos presentes en una muestra, mediante la integral de la superficie. Es decir, los valores sobre el contenido de los compuestos individuales en una muestra son obtenidos originalmente como % de superficie por GC. Mediante factores de normalización es posible calcular los datos de cantidades de superficie por % GC, en % en peso. Una serie de mediciones con compuestos puros y mezclas de los compuestos puros en diferentes relaciones de cantidad ha dado como resultado por ejemplo, que los factores de normalización para monoalcohol C₄-C₁₂ y ácido bencenopolicarboxílico, están en 1.
- El vapor desprendido condensado es sometido, como se describió anteriormente, a una separación de fases en una fase acuosa y una fase orgánica. Los fase orgánica obtenida durante la separación del condensado puede ser separada y descartada, o usada para la fabricación de vapor para el arrastre del éster crudo.
- Preferiblemente, la fase orgánica separada del vapor desprendido condensado exhibe 80 a 99 % en peso, preferiblemente 82 a 98,5 % en peso, de al menos un monoalcohol C₄-C₁₂, referido al peso total de la fase orgánica.
- Preferiblemente, la fase orgánica separada del vapor desprendido condensado contiene máximo 9 % en peso, de modo particular preferiblemente máximo 8 % en peso, en particular máximo 6 % en peso, de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico, referido al peso total de la fase orgánica.
- Preferiblemente, la fase orgánica separada del vapor desprendido condensado exhibe al menos 2 % en peso, preferiblemente al menos 3 % en peso, de di-(alquil C₄-C₁₂)éter, referido al peso total de la fase orgánica.
- Preferiblemente, la fase orgánica separada del vapor desprendido condensado exhibe máximo 8 % en peso, preferiblemente máximo 6 % en peso, de agua, referido al peso total de la fase orgánica.
- La fase orgánica separada del vapor desprendido condensado puede contener otros componentes. Preferiblemente, cada uno de estos componentes está presente sólo en una cantidad secundaria, preferiblemente en una cantidad de máximo 2 % en peso de cada componente, de modo particular preferiblemente en una cantidad de máximo 1 % en peso de cada componente, en particular en una cantidad de máximo 0,5 % en peso de cada componente, referido al peso total de la fase orgánica. En especial, la fase orgánica puede contener al menos un otro componente fácilmente volátil. Entre ellos se cuentan por ejemplo alquenos C₄-C₁₂. De este modo, durante la esterificación del ácido bencenopolicarboxílico con una mezcla de isómeros de monoalcohol C₉, pueden obtenerse los isómeros de noneno. Otras sustancias fácilmente volátiles son los ácidos bencenopolicarboxílicos o sus anhídridos o productos secundarios de los mismos, usados para la esterificación. Entre ellos se cuentan por ejemplo anhídrido ftálico, ftalida, ácido benzoico o benzoatos. Además, la fase orgánica puede contener al menos otro componente de punto medio de ebullición y/o al menos otro componente de alto punto de ebullición.
- De modo particular, preferiblemente la fase orgánica separada del vapor desprendido condensado contiene:
- 0 a 9 % en peso, preferiblemente 0 a 6 % en peso, de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico,
 - 2 a 8 % en peso preferiblemente 3 a 6 % en peso, de al menos un di-(alquil C₄-C₁₂)éter,
 - 83 a 98 % en peso, preferiblemente 85 a 95 % en peso, de al menos un monoalcohol C₄-C₁₂,
 - 0 a 8 % en peso, preferiblemente 0,1 a 6 % en peso, de agua,
- referido al peso total de la fase orgánica. La fase orgánica separada del vapor desprendido condensado puede contener al menos otro de los componentes de punto de ebullición bajo, medio o alto mencionados anteriormente, en donde su cantidad total es preferiblemente 0 a 5 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 1 % en peso, referido al peso total de la fase orgánica.
- De acuerdo con la variante 1 del procedimiento de acuerdo con la invención, se descarga una parte de la fase orgánica y se devuelve una parte como retorno a la purificación térmica del éster crudo. En una forma de realización preferida, se retorna otra parte de la fase orgánica a la esterificación del ácido bencenopolicarboxílico con el al menos un monoalcohol C₄-C₁₂. De este modo puede minimizarse la pérdida de alcohol materia prima valioso y sin embargo simultáneamente puede mantenerse bajo el contenido de éter de los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico.
- La transferencia al exterior de una parte de la fase orgánica puede ocurrir de manera continua o discontinua. Preferiblemente se descarga de manera discontinua una parte de la fase orgánica.
- Por definición, se denomina como una "regulación" un procedimiento en el cual de manera continua se registra una magnitud, la magnitud de regulación (valor real), se la compara con otra magnitud, la magnitud de referencia (valor esperado), y en el sentido de un ajuste es afectado por la magnitud de referencia. La desviación de regulación, como diferencia entre el valor real y el valor esperado, es introducida en el regulador, el cual forma a partir de allí una variable de control. La variable de control es la magnitud de partida (la posición) del elemento controlador usado, con cuya ayuda ocurre una intervención focalizada en el sistema controlado.

El elemento controlador puede ser componente del regulador, aunque en muchos casos representa un dispositivo separado. Mediante la posición o el ajuste del elemento controlador se modula el proceso, por ejemplo mediante el cambio de un flujo de masa o de energía. Son ejemplos de elementos controladores las válvulas, interruptores, etc.

- 5 La magnitud de regulación en el procedimiento de acuerdo con la invención es el contenido de di-(alquil C₄-C₁₂)éter en el producto de fondo. La medición puede ocurrir mediante GC. En una forma de operar adecuada se toman y analizan muestras regularmente. Así mismo es imaginable una toma de muestras y medición en línea.

- 10 En una forma preferida de realización de la 1ª variante del procedimiento de acuerdo con la invención, se regula el contenido de di-(alquil C₄-C₁₂)éter en el producto de fondo, en lo cual se realizan acciones de control sobre al menos una de las siguientes magnitudes de control:

- la corriente de masa del retorno de la fase orgánica,
- la corriente de masa de la fase orgánica devuelta a la esterificación,
- la corriente de masa de la fase orgánica descargada.

- 15 Preferiblemente, al respecto se procede de modo que

- se determina un valor objetivo para el contenido de di-(alquil C₄-C₁₂)éter en el producto de fondo, y un valor límite superior e inferior para la desviación del valor real respecto al valor objetivo,
- se determina el valor real del contenido de di-(alquil C₄-C₁₂)éter en el producto de fondo,
- después de alcanzar el valor límite superior para la desviación del valor real respecto al valor objetivo, se ejecutan acciones de control, hasta que el contenido de di-(alquil C₄-C₁₂)éter en el producto de fondo ha bajado hasta el valor límite inferior para la desviación del valor real respecto al valor objetivo.

El valor objetivo para el contenido de di-(alquil C₄-C₁₂)éter en el producto de fondo está preferiblemente en máximo 1000 ppm en peso, de modo particular preferiblemente máximo 800 ppm en peso, en particular máximo 600 ppm en peso, en especial máximo 500 ppm en peso.

- 25 En especial, se encontró que el contenido de di-(alquil C₄-C₁₂)éter en el producto de fondo es regulado ventajosamente, ejecutando de manera discontinua la transferencia al exterior de una parte de la fase orgánica. Para ello puede medirse por ejemplo el contenido de di-(alquil C₄-C₁₂)éter en el producto de fondo en intervalos regulares, y cuando se supere un valor máximo determinado descargar una parte de la fase orgánica, hasta que el contenido de di-(alquil C₄-C₁₂)éter en el producto de fondo cae de nuevo a un valor mínimo determinado.
- 30 El retorno de otra parte de la fase orgánica a la esterificación puede ocurrir independientemente o en función de la transferencia discontinua al exterior de una parte de la fase orgánica. De este modo, por ejemplo es posible, descargar de manera alternante una parte de la fase orgánica y, cuando no ocurre transferencia al exterior, retornar una parte de la fase orgánica a la esterificación.

- 35 En otra variante del procedimiento de acuerdo con la invención, se descarga al menos una parte del di-(alquil C₄-C₁₂)éter mediante, un escape lateral de la columna usada para el procesamiento del éster crudo.

También de acuerdo con esta variante, como aparato de intercambio de masa se usa una columna, que exhibe una alimentación lateral para el éster crudo, una parte de refuerzo colocada por encima del punto de entrada para el éster crudo y un retorno colocado por encima de la parte de refuerzo, en donde mediante el retorno se devuelve una parte de la fase orgánica separada del vapor desprendido condensado.

- 40 Adicionalmente, la columna exhibe dentro de la parte de refuerzo o bajo la parte de refuerzo pero sobre el punto de entrada para el éster crudo un colector de líquidos, el cual colecta el líquido que fluye hacia abajo desde la cabeza de la columna y hace posible una transferencia parcial o completa al exterior.

- 45 Alternativa o adicionalmente a la transferencia al exterior de una corriente que contiene di-(alquil C₄-C₁₂)éter desde el colector de líquidos, como se describió anteriormente, puede descargarse una parte de la fase orgánica separada del vapor desprendido condensado.

Variante 2:

- 50 En otra forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se condensa al menos parcialmente el vapor desprendido descargado del aparato de intercambio de masa, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica, en donde la fase orgánica contiene di-(alquil C₄-C₁₂)éter y monoalcohol C₄-C₁₂, se somete al menos una parte de la fase orgánica a una separación en una fracción enriquecida en di-(alquil C₄-C₁₂)éter y una fracción enriquecida en monoalcohol C₄-C₁₂, y se descarga parcial o completamente la fracción enriquecida en di-(alquil C₄-C₁₂)éter.

Mediante la otra separación de al menos una parte de la fase orgánica de la separación del condensado de vapor desprendido, puede disminuirse la pérdida de alcohol materia prima de la esterificación y

simultáneamente disminuirse más el contenido de éter en el producto de fondo. Se encontró que es posible separar de la fase orgánica el monoalcohol C₄-C₁₂ con mayor pureza. Respecto a la composición de la fase orgánica, se hace referencia en toda extensión a los datos dados para la variante 1.

- 5 Las sustancias difícilmente volátiles presentes en la fase orgánica, en especial fracciones de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico separadas de la purificación del éster crudo con el vapor desprendido, permanecen al respecto en el producto de fondo. También las sustancias de punto medio de ebullición presentes en la fase orgánica, en especial el di-(alquil C₄-C₁₂)éter separado durante la purificación del éster crudo con el vapor desprendido, permanecen en el producto de fondo y pueden ser descargadas con éste.
- 10 La separación mediante destilación de la fase orgánica ocurre de acuerdo con procedimientos comunes, conocidos por los expertos. Preferiblemente se usa una columna de destilación con varios pasos de separación, un condensador de cabeza y retorno, que hace posible devolver el producto de cabeza al menos parcialmente a la zona de la cabeza de columna. La columna de destilación puede exhibir los elementos fijos comunes, como empaques estructurados, cuerpos de relleno de lecho, pisos de separación y elementos fijos de columna (por ejemplo distribuidores y colectores). En lugar de una sección de arrastre puede proveerse también un
- 15 dispositivo análogo, por ejemplo un evaporador de circulación forzada ubicado externamente.
- En una forma de realización, la fase orgánica es alimentada al fondo de la columna o al extremo de piso de la columna, por debajo de los elementos fijos. La columna no exhibe entonces ninguna sección de arrastre. Ella dispone preferiblemente de por lo menos un paso teórico, preferiblemente por lo menos 4 pasos teóricos, en particular por lo menos 6 pasos teóricos. Un especial, la columna exhibe 4 a 25 pasos teóricos de separación,
- 20 preferiblemente 6 a 25 pasos teóricos de separación, en particular 8 a 20 pasos teóricos de separación.
- En otra forma adecuada de realización, se alimenta la fase orgánica a la columna mediante una tubería lateral. La columna de destilación dispone entonces de una parte de refuerzo y una sección de arrastre. Preferiblemente, la columna exhibe entonces por lo menos un paso teórico en la parte de refuerzo, preferiblemente por lo menos 4 pasos teóricos en la parte de refuerzo, en particular por lo menos 6 pasos
- 25 teóricos en la parte de refuerzo.
- La destilación ocurre a presión ambiente o preferiblemente bajo presión reducida. Preferiblemente, la presión durante la destilación está en 0,01 bar a 1 bar, de modo particular preferiblemente 0,02 bar a 0,5 bar, en particular 0,05 bar a 0,2 bar.
- 30 La temperatura en el fondo de la columna está preferiblemente en un intervalo de 50 a 280 °C, de modo particular preferiblemente de 80 a 200 °C.
- La relación de retorno (relación de la cantidad de retorno a la cantidad retirada en la destilación) está preferiblemente en un intervalo de 0 a 10, de modo particular preferiblemente de 0,05 a 5, en particular de 0,1 a 2.
- 35 La separación por destilación de al menos una parte de la fase orgánica puede ocurrir de manera continua, semicontinua o discontinua.
- En una forma discontinua de realización adecuada, se recolecta en un recipiente la fase orgánica de la separación del condensado de vapor desprendido, y desde aquel es suministrado a una separación por destilación, en una fracción enriquecida en di-(alquil C₄-C₁₂)éter y una fracción enriquecida en monoalcohol C₄-C₁₂. La separación por destilación puede ocurrir de modo continuo o semicontinuo. En una configuración
- 40 adecuada para una separación semicontinua de la fase orgánica, se conduce la fase orgánica retirada del recipiente de separación de fases, en primera instancia a un recipiente recolector y de éste a la separación por destilación. Si la columna de destilación es capaz de separar mayores cantidades de fase orgánica por unidad de tiempo, en comparación con la cantidad descargada de la separación de fases, entonces puede realizarse continuamente la destilación durante un cierto tipo hasta que el recipiente recolector está vacío. A continuación se interrumpe la destilación, hasta que de nuevo está presente suficiente fase orgánica para el siguiente intervalo de destilación.
- 45 La fracción enriquecida en monoalcohol C₄-C₁₂ puede ser valorizada, como se describe a continuación. Se descarga la fracción enriquecida en di-(alquil C₄-C₁₂)éter.
- 50 En una forma de realización continua preferida, se conduce la fase orgánica desde la separación del condensado de vapor desprendido, directamente a una separación continua por destilación, en una fracción enriquecida en di-(alquil C₄-C₁₂)éter y una fracción enriquecida en monoalcohol C₄-C₁₂. La fracción enriquecida en monoalcohol C₄-C₁₂ puede ser valorizada, como se describe a continuación. Se descarga la fracción enriquecida en di-(alquil C₄-C₁₂)éter.
- 55 Preferiblemente, también en la variante 2 del procedimiento de acuerdo con la invención, el aparato de intercambio de masa usado para el procesamiento del éster crudo, exhibe un retorno líquido en la zona de cabeza. En especial, para la variante 2 se usa una columna como aparato de intercambio de masa, que exhibe

una alimentación lateral para el éster crudo, una parte de refuerzo situada por encima del punto de entrada para el éster crudo y un retorno ubicado por encima de la parte de refuerzo, en donde mediante el retorno se devuelve una parte de la fase orgánica separada del vapor desprendido condensado y/o al menos una parte de la fracción enriquecida en monoalcohol C₄-C₁₂ obtenida durante la separación de la fase orgánica.

- 5 En una forma preferida de realización, se somete sólo una parte de la fase orgánica obtenida durante la separación del vapor desprendido condensado, a una separación en una fracción enriquecida en di-(alquil C₄-C₁₂)éter y una fracción enriquecida en monoalcohol C₄-C₁₂, y se devuelve otra parte de la fase orgánica como retorno a la purificación térmica del éster crudo.

- 10 En una forma preferida de realización se devuelve la fracción enriquecida en monoalcohol C₄-C₁₂, parcial o completamente como retorno a la purificación térmica del éster crudo. Con ello puede obtenerse un producto de fondo con muy bajo contenido de di-(alquil C₄-C₁₂)éter.

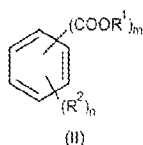
En una forma preferida de realización se devuelve la fracción enriquecida en monoalcohol C₄-C₁₂ parcial o completamente a la esterificación del ácido bencenopolicarboxílico con el al menos un monoalcohol C₄-C₁₂. Con ello puede evitarse una pérdida de alcohol materia prima valioso.

- 15 La devolución de la fase orgánica separada del vapor desprendido condensado y/o de la fracción enriquecida en monoalcohol C₄-C₁₂ obtenida durante la separación de la fase orgánica, como retorno a la purificación térmica del éster crudo puede ocurrir de manera continua o discontinua, preferiblemente continua.

Ésteres de ácido bencenopolicarboxílico y ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico

- 20 El procedimiento descrito anteriormente hace posible la fabricación de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico con una baja proporción de dialquíleteres. Ellos son adecuados para la fabricación de ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico, que así mismo exhiben una baja proporción de productos secundarios y en especial de dialquíleteres.

Los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico usados en el procedimiento de acuerdo con la invención son elegidos preferiblemente de entre compuestos de la fórmula general (II)



25

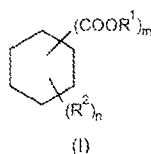
en donde

m representa 2, 3 o 4,

n representa 0, 1, 2 o 3,

- 30 R¹ independientemente uno de otro representa alquilo C₄-C₁₂ de cadena recta o ramificado, y
R² independientemente uno de otro representa alquilo C₁-C₄ de cadena recta o ramificado.

Los ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico fabricados de acuerdo con la invención son elegidos preferiblemente de entre compuestos de la fórmula general (I)



35

en donde

m representa 2, 3 o 4,

n representa 0, 1, 2 o 3,

R¹ representa independientemente uno de otro alquilo C₄-C₁₂ de cadena recta o ramificado, y

- 40 R² representa independientemente uno de otro alquilo C₁-C₄ de cadena recta o ramificado.

Las formas de realización adecuadas y preferidas indicadas a continuación para m, n, R¹ y R² son válidas del mismo modo para los compuestos de las fórmulas (I) y (II). Los compuestos (I) son obtenidos a partir de los compuestos (II) mediante hidrogenación del anillo de benceno, de modo que en los compuestos (I) cada átomo de carbono del anillo porta un átomo de hidrógeno más que el correspondiente átomo de carbono del anillo en los compuestos (II).

45

- 5 Cuando m es 2 o 3, los radicales R^1 pueden ser iguales o diferentes. Los grupos alquilo C_1 - C_4 pueden ser de cadena recta o ramificada. Cuando R^1 representa un grupo alquilo, se trata preferiblemente de metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *sec.*-butilo o *tert.*-butilo. Preferiblemente m es 0, es decir, no están presentes sustituyentes alquilo C_1 - C_4 , sino exclusivamente átomos de hidrógeno, de modo que está presente un anillo aromático de benceno (fórmula general II) o un anillo saturado de ciclohexilo (fórmula general I)).
- 10 Los n radicales R^2 puede ser iguales o diferentes. Los grupos alquilo C_4 - C_{12} pueden ser de cadena recta o ramificada. R^2 es preferiblemente un alquilo C_6 - C_{12} , de modo muy particular preferiblemente alquilo C_8 - C_{10} . Son ejemplos de tales grupos alquilo *n*-butilo, *i*-butilo, *sec.*-butil o *tert.*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, *n*-octilo, 2-etil-hexilo, *n*-nonilo, *iso*-nonilo, *n*-decilo, *iso*-decilo, *n*-undecilo, *iso*-undecilo, *n*-dodecilo, *iso*-dodecilo, *n*-tridecilo, *iso*-tridecilo, estearilo, y *n*-eicosilo.
- 15 Los grupos alquilo puede ser en cada caso isómeros individuales de los grupos alquilo o mencionados o mezclas de diferentes grupos alquilo. Los diferentes grupos alquilo pueden ser diferentes isómeros con el mismo número de átomos de carbono, y/o grupos alquilo que exhiben diferente número de átomos de carbono.
- 20 Los ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico de la fórmula general (I) obtenidos de acuerdo con la invención son en particular mono-, di-, tri- o tetraésteres del ácido ciclohexanopolicarboxílico. Preferiblemente todos los grupos ácido carboxílico están esterificados. Los ésteres usados son alquilésteres, en donde los grupos alquilo R^2 preferidos ya fueron mencionados anteriormente.
- 25 Preferiblemente los ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico son elegidos de entre el grupo consistente en mono- y dialquilésteres hidrogenados en el anillo de ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico, mono-, di- y trialquilésteres hidrogenados en el anillo de ácido trimelítico, del ácido trimésico y del ácido hemimelítico o mono-, di-, tri- y tetraalquilésteres de ácido piromelítico, en donde los grupos alquilo R^1 tienen los significados mencionados anteriormente.
- 30 Los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico usados preferiblemente de acuerdo con la invención son elegidos en particular entre el grupo consistente en ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, del ácido trimésico, del ácido hemimelítico, ácido piromelítico y mezclas de ellos. De modo muy particular preferiblemente se usa ácido ftálico. Los ácidos mencionados anteriormente son obtenibles comercialmente.
- Más preferiblemente se usan ésteres de ácido bencenopolicarboxílico de acuerdo con la invención de la fórmula general (II). Éstos son obtenidos por ejemplo mediante reacción de al menos un ácido bencenopolicarboxílico elegido de entre el grupo consistente en ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, del ácido trimésico, del ácido hemimelítico, ácido piromelítico y mezclas de ellos, con correspondientes alcoholes R^1 -OH.
- 35 Como alcoholes se usan preferiblemente los alcoholes correspondientes a los radicales R^1 de los ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico de la fórmula I.
- 40 Preferiblemente se usan con ello alcoholes lineales o ramificados con radicales alquilo C_4 - C_{12} . Los alcoholes usados para la esterificación con los ácidos bencenopolicarboxílicos pueden ser en cada caso los isómeros individuales de los alcoholes o mezclas de diferentes alcoholes, con isómeros de radicales alquilo con el mismo número de átomos de carbono y/o mezclas de diferentes alcoholes con diferente número de átomos de carbono, correspondientes a los radicales R mencionados anteriormente.
- 45 Los alcoholes o mezclas de alcoholes adecuados para la reacción con los ácidos bencenopolicarboxílicos pueden ser fabricados de acuerdo con todos los procedimientos conocidos por los expertos. Los procedimientos adecuados para la fabricación de alcoholes o pasos del procedimiento que se aplican durante la fabricación de alcoholes, son por ejemplo:
- 50 Hidroformilación con subsiguiente hidrogenación de los aldehídos formados, por ejemplo como se divulga en el documento WO 92/13818;
- hidrogenación de productos aldólicos, por ejemplo como se divulga en el documento DE-A 102 51 311;
- hidratación de alquenos, por ejemplo como se divulga en el documento US 5,136,108;
- hidrogenación de ácidos carboxílicos y ésteres de ácidos carboxílicos, en particular ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos, por ejemplo como se divulga en el documento US 5,463,143;
- hidrogenación de alcoholes insaturados o de compuestos de carbonilo, por ejemplo como se divulga en el documento EP-A 0 394 842;
- hidrogenación de epóxidos, por ejemplo como se divulga en el documento GB-A 879 803;
- procedimientos que comprenden un paso de telomerización, por ejemplo como se divulga en el documento US 3,091,628;

procedimientos de comprenden un paso de isomerización, por ejemplo como se divulga en el documento DE-A 42 28 887;

hidrólisis de sulfatos, por ejemplo como se divulga en el documento GB-A 1,165,309;

reacción de dienos con aminas, por ejemplo como se divulga en el documento DE-A 44 31 528;

5 fabricación enzimática de alcoholes, por ejemplo como se divulga en el documento WO 93/24644;

hidrogenación selectiva de dienos, por ejemplo como se divulga en el documento US 3,203,998;

fabricación de alcoholes a partir de nitrilos, por ejemplo como se divulga en el documento EP-A 0 271 092;

fabricación de alcoholes mediante reacción de alquinos, por ejemplo como se divulga en el documento RU 205 9597-C1; e

10 hidrogenólisis de tetrahidropiranos sustituidos, por ejemplo como se divulga en el documento GB 1,320,188.

El experto conoce otros procedimientos para la fabricación de alcoholes, que así mismo pueden ser usados para la esterificación de ácidos bencenopolicarboxílicos con alcoholes o mezclas de alcoholes adecuados.

15 Los alcoholes usados preferiblemente son - como se mencionó anteriormente - alcoholes, que exhiben radicales alquilo C₄-C₁₂. En particular los alcoholes o mezclas de alcoholes C₅-C₁₂ de cadena larga, que exhiben estos alcoholes, son fabricados de modo particular preferiblemente mediante hidroformilación catalítica (también denominada como oxorreacción) de olefinas y subsiguiente hidrogenación de los aldehídos formados.

20 Los procedimientos adecuados de hidroformilación son conocidos por los expertos y son divulgados en los documentos mencionados anteriormente. Los alcoholes y mezclas de alcoholes divulgados en los documentos mencionados pueden reaccionar con los ácidos bencenopolicarboxílicos mencionados anteriormente, hasta dar los alquilésteres de ácido bencenopolicarboxílico o mezclas de estos ésteres.

Los alcoholes C₅ o mezclas que contienen alcoholes C₅, de modo particular preferiblemente n-pentanol, pueden ser fabricados por ejemplo mediante hidroformilación de butadieno en presencia de una solución acuosa de un compuesto de un rodio y una fosfina como catalizador. Un procedimiento tal es divulgado por ejemplo en el documento EP-A 0 643 031.

25 Las mezclas de alcoholes C₇ adecuados, que pueden ser usados para la esterificación con los ácidos bencenopolicarboxílicos son divulgadas por ejemplo en el documento JP-A 2000/319 444. La fabricación de la mezcla de alcoholes C₇ ocurre mediante hidroformilación con subsiguiente hidrogenación de los aldehídos formados.

30 Las mezclas que contienen alcoholes C₈ y sus procedimientos de fabricación son divulgados por ejemplo en el documento GB-A 721 540, en donde se describe un procedimiento para la fabricación de isooctilalcoholes partiendo de heptenos mediante hidroformilación y subsiguiente hidrogenación. Otro documento mencionado a modo de ejemplo, que divulga la fabricación de alcoholes C₇ o de mezclas que contienen estos alcoholes, es el documento DE-A 195 30 414.

35 Los alcoholes C₉ o mezclas que contienen alcoholes C₉ son fabricados preferiblemente mediante dimerización de butenos, hidroformilación de los octenos obtenidos y subsiguiente hidrogenación del aldehído C₉ obtenido.

Por ejemplo en el documento WO 92/13818 se divulgan procedimientos adecuados y mezclas que contienen alcoholes C₉.

Por ejemplo en el documento WO 2003/66642 se divulgan alcoholes C₁₀ y mezclas que contienen estos alcoholes.

40 Por ejemplo en el documento WO 98/03462 se divulgan alcoholes C₁₂ o mezclas que contienen alcoholes C₁₂, en particular trimetilnonanol, y un procedimiento para su fabricación

45 De modo particular preferiblemente se obtienen dialquilésteres de acuerdo con la invención de los ácidos ciclohexanodicarboxílicos mencionados anteriormente, en particular 1,2-, 1,3- o 1,4-dialquilésteres y de modo muy particular preferiblemente 1,2-dialquilésteres. Al respecto, pueden obtenerse dialquilésteres o pueden usarse los correspondientes dialquilésteres de ácido bencenodicarboxílico, en donde ambos grupos éster de los dialquilésteres portan el mismo radical alquilo, así como grupos éster, en donde los dos grupos éster de los dialquilésteres portan diferentes grupos alquilo. Los ejemplos de los dialquilésteres mixtos y no mixtos fueron ya mencionados anteriormente. Además, es posible que los grupos alquilo exhiban incluso el mismo número de átomos de carbono, aunque sean de cadena recta o exhiban diferentes ramificaciones y con ello formen
50 mezclas de isómeros. Tales mezclas de isómeros pueden ser usadas también cuando el número de carbonos de los grupos alquilo de los dialquilésteres es diferente. La proporción de los diferentes isómeros de los grupos

alquilo es el resultado en general de la composición de los alcoholes que se usan para la esterificación de los ácidos bencenodicarboxílicos, que de acuerdo con la invención después de la esterificación son hidrogenados hasta dar los ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico. Las mezclas de alcoholes adecuados ya fueron mencionadas anteriormente. En el sentido de la presente inscripción, con ello se entiende por radicales alquilo de cadena recta o ramificados con un número determinado de átomos de carbono, aparte de los isómeros individuales en cada caso, mezclas de isómeros, y la composición es el resultado - como se mencionó anteriormente - de la composición de los alcoholes usados para la esterificación de los ácidos bencenodicarboxílicos.

En el sentido de la presente invención se entiende por radicales alquilo de cadena recta, exclusivamente radicales alquilo de cadena recta, aunque también mezclas de radicales alquilo, que son predominantemente de cadena recta.

Si los radicales alquilo R^1 de los ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico son radicales alquilo C_4 , entonces estos son obtenidos mediante reacción de los ácidos bencenopolicarboxílicos de la fórmula (II) con R^1 igual a hidrógeno, con n-butanol, iso-butanol, sec.-butanol o tert.-butanol. Al respecto, para la fabricación de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico, en donde R^1 es un C_4 , pueden usarse en cada caso mezclas de los butanoles mencionados o isómeros individuales. Preferiblemente se usan isómeros individuales del butanol. La fabricación de los alcoholes C_4 mencionados anteriormente es conocida por los expertos.

Si los radicales alquilo R del éster de ácido ciclohexanopolicarboxílico son radicales alquilo C_5 a C_{12} , preferiblemente se usan alcoholes C_5 a C_{12} , que exhiben grado de ramificación (índice ISO) de en general 0,10 a 4, preferiblemente 0,5 a 3, de modo particular preferiblemente 0,8 a 2 y en particular 1 a 1,5, es decir, en general los respectivos alcoholes son mezclas de diferentes isómeros.

De modo muy particular preferiblemente se usan mezclas de alcoholes C_9 con un índice ISO de 1 a 2,5, en particular mezclas de nonanol con un índice ISO de 1,25 o 1,6. El índice ISO es una magnitud adimensional, que fue determinada mediante cromatografía de gases.

Método:	GC capilar
Equipo:	Cromatógrafo de gases capilar con automuestreador, sistema de inyección con división/sin división y detector de ionización de llama (FID)
Sustancias químicas:	Sustancias de comparación correspondientes a MSTFA (N-metil-N-trimetilsilil trifluoracetamida), para la determinación de tiempos de retención
Preparación de la muestra:	Se disuelven 3 gotas de la muestra en 1 ml de MSTFA y se mantienen durante 60 minutos a 80 °C
Condiciones de GC:	Columna capilar Ultra-1, longitud 50 m, diámetro interior 0,25 mm, espesor de película 0,1 micrómetro, helio como gas de soporte
Presión delantera de columna	200 psi constante
División:	80 ml/min
Enjuague del septum:	3 ml/min
Temperatura de horno:	120 °C, 25 min, isotérmico
Temperatura del inyector:	250 °C
Temperatura del detector:	250 °C (FID)
Volumen de inyección:	0,5 microlitros
Cálculo:	En la siguiente tabla se hace evidente el modo de operar para el cálculo del índice Iso.

Tabla con cálculo ejemplar del índice Iso:

Componente	Nombre	Ramificación	Proporción en % de volumen	Índice
1	2-etil-2-metil 1-hexanol	2	1,00	0,0200
2	2-etil-4-metil 1-hexanol	2	1,00	0,0200
3	2-etil-4-metil 1-hexanol	2	1,00	0,0200
4	2-propil-3-metil 1-pentanol	2	1,00	0,0200
5	2-propil- 1-hexanol	1	1,00	0,0100
6	2,5-dimetil 1-heptanol	2	1,00	0,0200
7	2,3-dimetil 1-heptanol	2	1,00	0,0200
8	2,3,4-trimetil 1-hexanol	3	1,00	0,0300
9	2-etil 1-heptanol	1	1,00	0,0100
10	3-etil-4-metil 1-hexanol	2	82,00	1,6400
11	3-etil 1-heptanol	1	1,00	0,0100
12	2-metil 1-octanol	1	1,00	0,0100
13	4,5-dimetil 1-heptanol	2	1,00	0,0200
14	4,5-dimetil 1-heptanol	2	1,00	0,0200
15	4-metil 1-octanol	1	1,00	0,0100
15a	7-metil 1-octanol	1	1,00	0,0000
16	6-metil 1-octanol	1	1,00	0,0100
17	1-nonanol	0	1,00	0,0000
	Componente desconocido	2	1,00	0,0200
	Suma		99,00	1,9000
		Índice Iso:	1,9200	

- Los alcoholes C₅ a C₁₂ son fabricados de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente. Para la fabricación de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico, en donde R¹ es un radical alquilo C₉, se usa de modo particular preferiblemente una mezcla de nonanol, en donde 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0,5 a 18 % en peso, de modo particular preferiblemente 6 a 16 % en peso de la mezcla de nonanol no exhibe ninguna ramificación, 5 a 90 % en peso, preferiblemente 10 a 80 % en peso, de modo particular preferiblemente 45 a 75 % en peso, exhibe una ramificación, 5 a 70 % en peso, preferiblemente 10 a 60 % en peso, de modo particular preferiblemente 15 a 35 % en peso exhibe dos ramificaciones, 0 a 10 % en peso, preferiblemente 0 a 8 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 4 % en peso exhibe tres ramificaciones y 0 a 40 % en peso, preferiblemente 0,1 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 6,5 % en peso son otros

componentes. Se entiende por otros componentes en general los nonanoles con más de tres ramificaciones, decanoles u octanoles, en donde la suma de los componentes mencionados da como resultado 100 % en peso.

Por ello, la presente invención se refiere preferiblemente al procedimiento de acuerdo con la invención, en donde el al menos un derivado del ácido bencenopolicarboxílico es mono-, di-, tri-, tetraéster y anhídrido del ácido bencenopolicarboxílico. Preferiblemente todos los grupos ácido carboxílico están esterificados. Los ésteres usados son alquilésteres, en donde los grupos alquilo R1 preferidos ya fueron mencionados anteriormente.

Más preferiblemente la presente invención se refiere al procedimiento de acuerdo con la invención, en donde el al menos un derivado de un ácido bencenopolicarboxílico es mono-, di-, tri-, tetraéster del ácido bencenopolicarboxílico, éste ha sido convertido mediante reacción con una mezcla de nonanol, en donde 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0,5 a 18 % en peso, de modo particular preferiblemente 6 a 16 % en peso de la mezcla de nonanol no exhibe ninguna ramificación, 5 a 90 % en peso, preferiblemente 10 a 80 % en peso, de modo particular preferiblemente 45 a 75 % en peso, exhibe una ramificación, 5 a 70 % en peso, preferiblemente 10 a 60 % en peso, de modo particular preferiblemente 15 a 35 % en peso exhibe dos ramificaciones, 0 a 10 % en peso, preferiblemente 0 a 8 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 4 % en peso exhibe tres ramificaciones y 0 a 40 % en peso, preferiblemente 0,1 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 6,5 % en peso son otros componentes, en donde la suma de los componentes da como resultado 100 % en peso.

Una forma de realización preferida de modo particular de una mezcla de nonanol, que es usada para la fabricación de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico utilizados preferiblemente, exhibe la siguiente composición:

1,73 a 3,73 % en peso, preferiblemente 1,93 a 3,53 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,23 a 3,23 % en peso de 3-etil-6-metil-hexanol;

0,38 a 1,38 % en peso, preferiblemente 0,48 a 1,28 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,58 a 1,18 % en peso de 2,6 dimetilheptanol;

2,78 a 4,78 % en peso, preferiblemente 2,98 a 4,58 % en peso, de modo particular preferiblemente 3,28 a 4,28 % en peso de 3,5-dimetilheptanol;

6,30 a 16,30 % en peso, preferiblemente 7,30 a 15,30 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,30 a 14,30 % en peso de 3,6-dimetilheptanol;

5,74 a 11,74 % en peso, preferiblemente 6,24 a 11,24 % en peso, de modo particular preferiblemente 6,74 a 10,74 % en peso de 4,6-dimetilheptanol;

1,64 a 3,64 % en peso, preferiblemente 1,84 a 3,44 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,14 a 3,14 % en peso de 3,4,5-trimetilhexanol;

1,47 a 5,47 % en peso, preferiblemente 1,97 a 4,97 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,47 a 4,47 % en peso de 3,4,5-trimetilhexanol, 3-metil-4-etilhexanol y 3-etil-4-metilhexanol;

4,00 a 10,00 % en peso, preferiblemente 4,50 a 9,50 % en peso, de modo particular preferiblemente 5,00 a 9,00 % en peso de 3,4-dimetilheptanol;

0,99 a 2,99 % en peso, preferiblemente 1,19 a 2,79 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,49 a 2,49 % en peso de 4-etil-5-metilhexanol y 3-etilheptanol;

2,45 a 8,45 % en peso, preferiblemente 2,95 a 7,95 % en peso, de modo particular preferiblemente 3,45 a 7,45 % en peso de 4,5-dimetilheptanol y 3-metiloctanol;

1,21 a 5,21 % en peso, preferiblemente 1,71 a 4,71 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,21 a 4,21 % en peso de 4,5-dimetilheptanol;

1,55 a 5,55 % en peso, preferiblemente 2,05 a 5,05 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,55 a 4,55 % en peso de 5,6-dimetilheptanol;

1,63 a 3,63 % en peso, preferiblemente 1,83 a 3,43 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,13 a 3,13 % en peso de 4-metiloctanol;

0,98 a 2,98 % en peso, preferiblemente 1,18 a 2,78 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,48 a 2,48 % en peso de 5-metiloctanol;

0,70 a 2,70 % en peso, preferiblemente 0,90 a 2,50 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,20 a 2,20 % en peso de 3,6,6-trimetilhexanol;

1,96 a 3,96 % en peso, preferiblemente 2,16 a 3,76 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,46 a 3,46 % en peso de 7-metiloctanol;

1,24 a 3,24 % en peso, preferiblemente 1,44 a 3,04 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,74 a 2,74 % en peso de 6-metiloctanol; 0,1 a 3 % en peso, preferiblemente 0,2 a 2 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,3 a 1 % en peso de n-nonanol;

25 a 35 % en peso, preferiblemente 28 a 33 % en peso, de modo particular preferiblemente 29 a 32 % en peso de otros alcoholes con 9 y 10 átomos de carbono;

en donde la suma total de los componentes mencionados da como resultado 100 % en peso.

Una mezcla tal de isononanol está esterificada con ácido ftálico en el diisononilftalato del número CAS 68515-48-0, a partir del cual puede generarse el diisononiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico con el correspondiente componente de isononilo, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención mediante hidrogenación del núcleo aromático. Tales mezclas de isononanol pueden ser obtenidas mediante la ruta de la oligomerización catalizada con zeolitas, de mezclas de olefinas C₂, C₃ y C₄, el denominado proceso de Polygas, obtención de una fracción C₈ a partir del oligomerizado y su subsiguiente hidroformilación e hidrogenación.

Otra forma de realización preferida de modo particular de una mezcla de nonanol, que es usada para la fabricación de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico utilizados preferiblemente, exhibe la siguiente composición:

6,0 a 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,0 a 14,0 % en peso de n-nonanol;

12,8 a 28,8 % en peso, preferiblemente 14,8 a 26,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 15,8 a 25,8 % en peso de 6-metiloctanol;

12,5 a 28,8 % en peso, preferiblemente 14,5 a 26,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 15,5 a 25,5 % en peso de 4-metiloctanol;

3,3 a 7,3 % en peso, preferiblemente 3,8 a 6,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,3 a 6,3 % en peso de 2-metiloctanol;

5,7 a 11,7 % en peso, preferiblemente 6,3 a 11,3 % en peso, de modo particular preferiblemente 6,7 a 10,7 % en peso de 3-etilheptanol;

1,9 a 3,9 % en peso, preferiblemente 2,1 a 3,7 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,4 a 3,4 % en peso de 2-etilheptanol;

1,7 a 3,7 % en peso, preferiblemente 1,9 a 3,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,2 a 3,2 % en peso de 2-propilhexanol;

3,2 a 9,2 % en peso, preferiblemente 3,7 a 8,7 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,2 a 8,2 % en peso de 3,5-dimetilheptanol;

6,0 a 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,0 a 14,0 % en peso de 2,5-dimetilheptanol;

1,8 a 3,8 % en peso, preferiblemente 2,0 a 3,6 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,3 a 3,3 % en peso de 2,3-dimetilheptanol;

0,6 a 2,6 % en peso, preferiblemente 0,8 a 2,4 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,1 a 2,1 % en peso de 3-etil-4-metilhexanol;

2,0 a 4,0 % en peso, preferiblemente 2,2 a 3,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,5 a 3,5 % en peso de 2-etil-4-metilhexanol;

0,5 a 6,5 % en peso, preferiblemente 1,5 a 6 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,5 a 5,5 % en peso de otros alcoholes con 9 átomos de carbono;

en donde la suma total de los componentes mencionados da como resultado 100 % en peso.

Una mezcla tal de isononanol está esterificada con ácido ftálico en el diisononilftalato del número CAS 28553-12-0, a partir del cual puede generarse el diisononiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico con el correspondiente componente de isononilo, mediante la hidrogenación de acuerdo con la invención del núcleo aromático. Tales mezclas de isononanol pueden ser obtenidas mediante la ruta de la dimerización predominantemente de n-butenos hasta mezclas de octeno mediante catalizadores que contienen níquel, por ejemplo de acuerdo con el procedimiento del documento WO 95/14647, subsiguiente hidroformilación de la mezcla obtenida de octeno, hidroformilación catalizada preferiblemente con cobalto, e hidrogenación.

Los productos preferidos de modo muy particular del procedimiento de acuerdo con la invención son elegidos de entre el grupo consistente en di-n-octiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, diisooctiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, di-(2-etilhexil)-éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, di-n-noniléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, diisononiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, di-(2-propilheptil)-éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, di-n-deciléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, diisodeciléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico y mezclas de ellos.

Otros productos preferidos obtenidos de acuerdo con la invención son los divulgados en el documento WO 99/32427, ésteres de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico listados a continuación una vez más:

di(isononil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, obtenible mediante la hidrogenación de acuerdo con la invención de un di(isononil)ftalato con el número CAS 68515-48-0;

- 5 di(isononil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, obtenible mediante la hidrogenación de acuerdo con la invención de un di(isononil)ftalato con el número CAS 28553-12-0, a base de n-buteno;

di(isononil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, obtenible mediante la hidrogenación de acuerdo con la invención de un di(isononil)ftalato con el número CAS 28553-12-0 a base de isobuteno;

- 10 un 1,2-di-éster C₉ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante la hidrogenación de acuerdo con la invención de un di(nonil)ftalato con el número CAS 68515-46-8;

un di(isodecil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, obtenible mediante la hidrogenación de acuerdo con la invención de un di(isodecil)ftalato con el número CAS 68515-49-1;

un éster de ácido 1,2-di(isodecil)ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante la hidrogenación de acuerdo con la invención de un di(isodecil)ftalato, que consiste principalmente en di-(2-propilheptil)ftalato;

- 15 además, son reactivos adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención, también los ésteres de ácido bencenocarboxílico disponibles en el mercado con los nombres comerciales Jayflex DINP (número CAS 68515-25 48-0), Jayflex DIDP (número CAS 68515-49-1), Palatinol 9-P, Vestinol 9 (número CAS 28553-12-0), Palatinol N (número CAS 28553-12-0), Jayflex DIOP (número CAS 27554-26-3), Palatinol AH (número CAS 117-81-7) y Palatinol Z (número CAS 26761-40-0).

- 20 Procedimientos para la fabricación de un éster de ácido ciclohexanopolicarboxílico

Los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico del procesamiento descrito anteriormente de un éster crudo, son adecuados debido a su bajo contenido de productos secundarios, en especial de di-(alquil C₄-C₁₂)éteres, de manera ventajosa para la fabricación de ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico.

- 25 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de un éster de ácido ciclohexanopolicarboxílico, en el cual

i) se prepara un éster crudo partir de la esterificación de un ácido bencenopolicarboxílico con al menos un monoalcohol C₄-C₁₂,

- 30 ii) se somete el éster crudo preparado en el paso i) a un procesamiento, como se definió anteriormente, en donde se obtiene un éster de ácido bencenopolicarboxílico empobrecido en di-(alquil C₄-C₁₂)éter, respecto al éster crudo,

iii) se somete el éster de ácido bencenopolicarboxílico obtenido en el paso ii), empobrecido en di-(alquil C₄-C₁₂)éter, a una hidrogenación con un gas que contiene hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrogenación.

- 35 Respecto a la preparación del éster crudo a partir de la esterificación de un ácido bencenopolicarboxílico con al menos un monoalcohol C₄-C₁₂ en el paso i), se hace referencia en toda la extensión a las realizaciones previas. Además, respecto al procesamiento del éster crudo en el paso ii) se hace referencia en toda extensión a las realizaciones previas.

- 40 Se encontró que se obtiene éster de ácido ciclohexanopolicarboxílico con una proporción reducida de productos secundarios, en particular di-(alquil C₄-C₁₂)éter, cuando la hidrogenación del correspondiente éster de ácido bencenopolicarboxílico ocurre de acuerdo con el procedimiento de fabricación descrito a continuación. En particular se tiene éxito entonces en la fabricación con una baja proporción de diisoniléteres.

- 45 La puesta en contacto de acuerdo con la invención del al menos un éster de ácido bencenopolicarboxílico con un gas que contiene hidrógeno, da como resultado una hidrogenación de estos compuestos, para obtener el al menos un éster de ácido ciclohexanopolicarboxílico deseado. De acuerdo con la invención, preferiblemente se hidrogena sólo el sistema aromático, es decir se reduce, para obtener el correspondiente sistema cicloalifático saturado, es decir, dado el caso, de acuerdo con la invención preferiblemente no se reducen otros grupos que pueden ser reducidos que se presentan en al menos un sustrato.

Los catalizadores adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención contienen por lo menos un metal activo, el cual puede ser usado como catalizador de compra o ser aplicado sobre un soporte

- 50 Como metal activo pueden usarse en principio todos los metales del grupo VIII secundario del Sistema Periódico. Preferiblemente, como metales activos se usan platino, rodio, paladio, cobalto, níquel o rutenio o

una mezcla de dos o más de ellos, en donde como metal activo se usan en particular rutenio o níquel. Entre los metales que así mismo pueden usarse de los grupos I, II o VII secundarios del Sistema Periódico, que así mismo son en principio aplicables, se usan preferiblemente cobre, zinc y/o renio.

- 5 Por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry vol. 18, capítulo de Hydrogenation and Dehydrogenation, páginas 483-541, se describen los catalizadores correspondientes.

- 10 Los metales activos adecuados pueden ser aplicados sobre un soporte inerte, los materiales de soporte adecuados son por ejemplo carbones activados, óxidos metálicos y zeolitas. Se prefieren los catalizadores que como material de soporte contienen óxido de aluminio, dióxido de silicio, carbón u óxidos mixtos que contienen óxido de aluminio y/o de óxido de silicio. Por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry vol. 17, capítulo Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 2. Development and Types of Solid Catalysts, páginas 483-541, se describen materiales adecuados.

- 15 El contenido de metal activo está, en el caso de metales de platino (rutenio, rodio, paladio, platino) en general en 0,01 a 30 % en peso, preferiblemente 0,01 a 5 % en peso y en particular 0,1 a 5 % en peso, referido en cada caso al peso total del catalizador usado, en donde los contenidos usados preferiblemente para los catalizadores 1 a 3 preferiblemente usados descritos a continuación, son indicados individualmente una vez más durante la discusión de estos catalizadores. En el caso de níquel o cobalto como metal activo, el contenido de metal activo está en general entre 5 y 100 % en peso, referido al peso total del catalizador.

- 20 A continuación se describen detalladamente los catalizadores usados preferiblemente de acuerdo con la invención. Al respecto, la descripción ocurre por ejemplo haciendo referencia al uso de rutenio como metal activo. Los datos que se encuentran a continuación son aplicables también a los otros metales activos adecuados, como se definió anteriormente.

Catalizador 1

- 25 Los catalizadores 1 usados de acuerdo con la invención pueden ser fabricados industrialmente mediante aplicación de por lo menos un metal del grupo VIII secundario del Sistema Periódico y, dado el caso, por lo menos un metal de los grupos I o VII secundarios del sistema periódico, sobre un soporte adecuado.

- 30 La aplicación puede ser alcanzada empapando el soporte en soluciones acuosas de sales del metal, como por ejemplo soluciones acuosas de sal de rutenio, mediante atomización de correspondientes soluciones de sales del metal sobre el soporte o mediante otros procedimientos adecuados. Como sales de metales de los grupos I, VII u VIII secundarios del Sistema Periódico son adecuados los nitratos, nitrosilnitratos, halogenuros, carbonatos, carboxilatos, acetilacetatos, complejos de cloro, complejos de nitrito o complejos de amina de los correspondientes metales, en donde se prefieren los nitratos y nitrosilnitratos.

- Para catalizadores, que aparte de metales del grupo VIII secundario del Sistema Periódico, contienen todavía otros metales como metal activo aplicado sobre el soporte, las sales metálicas o soluciones de sales metálicas pueden ser aplicadas simultánea o sucesivamente.

- 35 Los soportes recubiertos o empapados con la solución de sal metálica son secados a continuación, preferiblemente a temperaturas de 100 a 150 °C, y opcionalmente calcinados a temperaturas de 200 a 600 °C, preferiblemente de 350 a 450 °C. Para la impregnación separada, después de cada paso de impregnación, el catalizador es secado y opcionalmente calcinado, como se describió anteriormente. Al respecto, puede elegirse libremente el orden en el cual se impregnan los componentes activos.

- 40 A continuación se activan los soportes recubiertos y secados así como opcionalmente calcinados, mediante tratamiento en una corriente de gas, que contiene hidrógeno libre, a temperaturas de 30 a 600 °C, preferiblemente de 150 a 450 °C. preferiblemente, la corriente de gas consiste en 50 a 100 % en volumen de H₂ y 0 a 50 % en volumen N₂.

- 45 La solución o soluciones de sal metálica es/son aplicada(s) en una cantidad total sobre el/los soporte(s), de modo que el contenido total de metal activo, referido en cada caso al peso total del catalizador, es de 0,01 a 30 % en peso, preferiblemente 0,01 a 5 % en peso, más preferiblemente 0,01 a 1 % en peso, y en particular 0,05 a 1 % en peso.

- 50 La superficie de metal sobre el catalizador 1 es al respecto en total preferiblemente 0,01 a 10 m²/g, más preferiblemente 0,05 a 5 m²/g y en particular 0,05 a 3 m²/g del catalizador. La superficie del metal es determinada mediante el procedimiento de quimisorción descrito por J. Lemaitre et al. en Characterization of Heterogeneous Catalysts, ed. Francis Delannay, Marcel Dekker, Nueva York 1984, pp. 310 - 324.

En el catalizador 1 usado de acuerdo con la invención, la relación de las superficies del/de los metal(es) activo(s) y el soporte de catalizador es preferiblemente menor que 0,05, en donde el valor límite inferior está en 0,0005.

Los materiales de soporte utilizables para la fabricación de los catalizadores usados de acuerdo con la invención son aquellos que son macroporosos y exhiben un promedio de diámetro de poro de por lo menos 50 nm, preferiblemente por lo menos 100 nm, en particular por lo menos 500 nm y cuya superficie de acuerdo con BET está en máximo 30 m²/g, preferiblemente máximo 15 m²/g, más preferiblemente máximo 10 m²/g, en particular máximo 5 m²/g y más preferiblemente máximo 3 m²/g. El promedio de diámetro de poro del soporte es preferiblemente 100 nm a 200 µm, más preferiblemente 500 nm a 50 µm. La superficie del soporte es preferiblemente 0,2 a 15 m²/g, más preferiblemente 0,5 a 10 m²/g, en particular 0,5 a 5 m²/g y más preferiblemente 0,5 a 3 m²/g.

La superficie del soporte es determinada de acuerdo con el procedimiento de BET mediante adsorción de N₂, en particular de acuerdo con DIN 66131. La determinación del promedio de diámetro de poro y de la distribución de tamaño de poro ocurre mediante porosimetría con Hg, en particular de acuerdo con DIN 66133.

Preferiblemente, la distribución de tamaño de poro del soporte puede ser aproximadamente bimodal, en donde la distribución de tamaño de poro con máximos en aproximadamente 600 nm y aproximadamente 20 µm para la distribución bimodal, representa una forma especial de realización de la invención.

Se prefiere más un soporte con una superficie de 1,70 a 180 m²/g, por ejemplo 1,75 m²/g, el cual exhibe esta distribución bimodal del diámetro de poro. El volumen de poro de este soporte preferido es preferiblemente de aproximadamente 0,50 a 0,60 ml/g, por ejemplo 0,53 ml/g.

Como materiales de soporte macroporosos son utilizables por ejemplo carbón activo, carburo de silicio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de zinc que exhiben macroporos y mezclas de dos o más de ellos, en donde preferiblemente se usan óxido de aluminio y dióxido de zirconio.

Otros detalles respecto al catalizador 1 o su fabricación se encuentran en el documento DE-A 25 196 24 484, cuyo contenido a este respecto se incluye mediante referencia expresamente en la presente inscripción.

Catalizador 2

Los catalizadores 2 usados de acuerdo con la invención contienen como componente(s) activo(s) uno o varios metales del grupo VIII secundario del Sistema Periódico sobre un soporte, como se define en el presente documento. Preferiblemente, como componente(s) activo(s) se usan rutenio, paladio y/o rodio.

Los catalizadores 2 usados de acuerdo con la invención pueden ser fabricados industrialmente mediante la aplicación de por lo menos un metal activo del grupo VIII secundario del Sistema Periódico, preferiblemente rutenio o paladio y, dado el caso, por lo menos un metal de los grupos I o VII del Sistema Periódico, sobre un soporte adecuado. La aplicación puede ser alcanzada empapando el soporte en soluciones acuosas de sales del metal, como por ejemplo solución de sales de rutenio o de paladio, atomizando las correspondientes soluciones de sal del metal sobre el soporte o mediante otro procedimiento adecuado. Como sales metálicas para la fabricación de soluciones de sales metálicas son adecuados los nitratos, nitrosilnitratos, halogenuros, carbonatos, carboxilatos, acetilacetatos, complejos de cloro, complejos de nitrito o complejos de amina de los correspondientes metales, en donde se prefieren los nitratos y nitrosilnitratos.

Para catalizadores que contienen varios metales activos aplicados sobre el soporte, las sales metálicas o soluciones de sales metálicas pueden ser aplicadas simultánea o sucesivamente.

Los soportes recubiertos o empapados con solución de sal metálica son a continuación secados, en donde se prefieren temperaturas de 100 a 150 °C. Opcionalmente estos soportes pueden ser calcinados a temperaturas de 200 a 600 °C, preferiblemente de 350 a 450 °C. A continuación se activan los soportes recubiertos, mediante tratamiento en una corriente de gas, que contiene hidrógeno libre, a temperaturas de 30 a 600 °C, preferiblemente de 100 a 450 °C y en particular de 100 a 300 °C. La corriente de gas consiste preferiblemente en 50 a 100 % en volumen de H₂ y 0 a 50 % en volumen de N₂.

Si sobre el soporte se aplican varios metales activos y la aplicación ocurre sucesivamente, entonces el soporte puede ser secado después de cada aplicación o impregnación, a temperaturas de 100 a 150 °C y, opcionalmente, ser calcinado a temperaturas de 200 a 600 °C. Al respecto, el orden en el cual se aplica o impregna la solución de sal metálica, es elegido libremente.

La solución de sal metálica es aplicada sobre el/los soportes en una cantidad tal que el contenido de metal activo es de 0,01 a 30 % en peso, preferiblemente 0,01 a 10 % en peso, más preferiblemente 0,01 a 5 % en peso, y en particular 0,3 a 1 % en peso, referido al peso total del catalizador.

La superficie del metal sobre el catalizador es en total preferiblemente de 0,01 a 10 m²/g, de modo particular preferiblemente 0,05 a 5 m²/g y más preferiblemente 0,05 a 3 m²/g de catalizador. La superficie de metal fue determinada mediante el procedimiento de quimisorción, como se describe en J. Lemaitre et al.,

Characterization of Heterogeneous Catalysts, ed. Francis Delanney, Marcel Dekker, Nueva York (1984), pp. 310 - 324.

En el catalizador 2 usado de acuerdo con la invención, la relación de las superficies del por lo menos un metal activo y el soporte del catalizador es menor que 0,3, preferiblemente menor que 0,1 y en particular 0,05 o menos, en donde el valor del límite inferior está en 0,0005.

Los materiales de soporte utilizables para la fabricación de los catalizadores 2 utilizados de acuerdo con la invención poseen macroporos y mesoporos.

Al respecto, los soportes utilizables preferiblemente de acuerdo con la invención exhiben una distribución de poros, que se forman de acuerdo con 5 a 50 %, preferiblemente 10 a 45 %, más preferiblemente 10 a 30 % y en particular 15 a 25 % del volumen de poros de macroporos con diámetros de poro en el intervalo de 50 nm a 10.000 nm y 50 a 95 %, preferiblemente 55 a 90 %, más preferiblemente 70 a 90 % y en particular 75 a 85 % del volumen de poros de mesoporos con un diámetro de poro de 2 a 50 nm, en donde en cada caso la suma de las proporciones de los volúmenes de poro totaliza 100 %.

El volumen total de poros del soporte usado de acuerdo con la invención es 0,05 a 1,5 cm³/g, preferiblemente 0,1 a 1,2 cm³/g y en particular 0,3 a 1,0 cm³/g. El promedio de diámetro de poros del soporte usado de acuerdo con la invención es 5 a 20 nm, preferiblemente 8 a 15 nm y en particular 9 a 12 nm.

Preferiblemente la superficie del soporte es de 50 a 500 m²/g, más preferiblemente 200 a 350 m²/g y en particular 250 a 300 m²/g del soporte.

La superficie del soporte es determinada de acuerdo con el procedimiento BET mediante absorción de N₂, en particular de acuerdo con DIN 66131. La determinación del promedio de diámetro de poros y la distribución de tamaño ocurre mediante porosimetría con Hg, en particular de acuerdo con DIN 66133.

Aunque en principio pueden usarse todos los materiales de soporte conocidos para la fabricación de catalizador, es decir que exhiben la distribución de tamaño de poro definida anteriormente, preferiblemente se usan carbón activo, carburo de silicio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de zinc que exhiben macroporos o sus mezclas, más preferiblemente óxido de aluminio y dióxido de zirconio.

Una forma especial de realización son catalizadores que como metal activo comprenden rutenio solo o en combinación con al menos otro metal de los grupos I, VII u VIII secundarios del Sistema Periódico de elementos, en una cantidad del metal activo de 0,01 a 30 % en peso, referida al peso total del catalizador, aplicado sobre un soporte, o catalizadores que como metal activo comprenden paladio solo o en combinación con al menos otro metal de los grupos I, VII u VIII secundarios del Sistema Periódico de elementos, en una cantidad de metal activo de 0,01 a 30 % en peso, referida al peso total de catalizador, aplicado sobre un soporte, en donde en cada caso 5 a 50 % del volumen de poro del soporte está formado por macroporos con un diámetro de poro en el intervalo de 50 nm a 10.000 nm y 50 a 95 % del volumen de poro del soporte está formado por mesoporos con un diámetro de poro en el intervalo de 2 a menos de 50 nm, en donde la suma de los volúmenes de poro totaliza 100 %. En particular, como metal activo se usa rutenio solo o en combinación con al menos otro metal de los grupos I, VII u VIII secundarios del Sistema Periódico de elementos.

Se encuentran otros detalles respecto al catalizador 2 o a su fabricación en el documento EP-A-0814098 y el documento DE-A 196 24 485, como un documento de prioridad del documento EP-A-0814098. El contenido de estos documentos es incluido mediante referencia completa en la presente inscripción.

El uso de los catalizadores 2 como catalizadores de hidrogenación es una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención preferida de modo particular.

Catalizador 3

Los catalizadores 3 usados de acuerdo con la invención pueden ser fabricados industrialmente mediante aplicación de un metal activo del grupo VIII secundarios del Sistema Periódico y, dado el caso, por lo menos un metal de los grupos I o VII secundarios del Sistema Periódico, sobre un soporte adecuado. La aplicación puede ser lograda empapando el soporte en soluciones acuosas de sales del metal, como por ejemplo soluciones de sales de rutenio, atomizando las correspondientes soluciones de sal del metal sobre el soporte o mediante otro procedimiento adecuado. Como sales de rutenio para la preparación de las soluciones de sal de rutenio, como también como sales metálicas de los grupos I, VII u VIII secundarios, son adecuados los nitratos, nitrosilnitratos, halogenuros, carbonatos, carboxilatos, acetilacetatos, complejos de cloro, complejos de nitrito o complejos de amina de los correspondientes metales, al respecto se prefieren los nitratos y nitrosilnitratos.

Para catalizadores que contienen varios metales aplicados sobre el soporte, las sales metálicas o soluciones de sales metálicas pueden ser aplicadas simultánea o sucesivamente.

Los soportes recubiertos o empapados con la sal de rutenio o solución de sales metálicas son secados a continuación, preferiblemente a temperaturas de 100 a 150 °C, y opcionalmente calcinados a temperaturas de 200 a 600 °C.

- 5 A continuación de ello, se activan los soportes recubiertos, mediante tratamiento del soporte recubierto, en una corriente de gas, que contiene hidrógeno libre, a temperaturas de 30 a 600 °C, preferiblemente de 150 a 450 °C. La corriente de gas consiste preferiblemente en 50 a 100 % en volumen de H₂ y 0 a 50 % en volumen de N₂.

- 10 Si sobre el soporte se aplican, aparte de los metales activos del grupo VIII secundarios del Sistema Periódico, metales de los grupos I o VII secundarios y la aplicación ocurre sucesivamente, entonces el soporte puede ser el secado después de cada aplicación o de cada impregnación a temperaturas de 100 a 150 °C y opcionalmente ser calcinado a temperaturas de 200 a 600 °C. Al respecto, el orden en el cual se aplican o impregnan las soluciones de sal metálica, es elegido libremente.

- 15 La solución de sal metálica es aplicada sobre el o los soporte(s) en una cantidad tal que está presente en 0,01 a 30 % en peso de metal activo, referida al peso total del catalizador. Preferiblemente esta cantidad es de 0,2 a 15 % en peso, de modo particular preferiblemente alrededor de 0,5 % en peso.

La superficie de metal sobre el catalizador 3 es en total preferiblemente 0,01 a 10 m²/g, de modo particular preferiblemente 0,05 a 5 m²/g, en particular 0,05 a 3 m² por g de catalizador.

- 20 Los materiales de soporte utilizables para la fabricación de los catalizadores 3 usados de acuerdo con la invención son preferiblemente aquellos que son macroporoso y exhiben un promedio de diámetro de poro de por lo menos 0,1 µm, preferiblemente por lo menos 0,5 µm, y una superficie de máximo 15 m²/g, preferiblemente máximo 10 m²/g, de modo particular preferiblemente máximo 5 m²/g, en particular máximo 3 m²/g.

Preferiblemente, el promedio de diámetro de poro del soporte está en un intervalo de 0,1 a 200 µm, en particular de 0,5 a 50 µm. Preferiblemente, la superficie del soporte es de 0,2 a 15 m²/g, de modo particular preferiblemente 0,5 a 10 m²/g, en particular 0,5 a 5 m²/g, en especial 0,5 a 3 m²/g del soporte.

- 25 La superficie del soporte es determinada de acuerdo con el procedimiento BET mediante adsorción de N₂, en particular de acuerdo con DIN 66131. La determinación del promedio de diámetro de poro y de la distribución de tamaño de poro ocurrió mediante porosimetría con Hg, en particular de acuerdo con DIN 66133. Preferiblemente, la distribución de tamaño de poro del soporte puede ser aproximadamente bimodal, en donde la distribución de diámetro de poro con máximos en aproximadamente 0,6 µm y de aproximadamente 20 µm
30 para la distribución bimodal, representa una forma especial de realización de la invención.

De modo particular se prefiere un soporte con una superficie de aproximadamente 1,75 m²/g, la cual exhibe esta distribución bimodal del diámetro de poro. El volumen de poro de este soporte preferido es preferiblemente aproximadamente 0,53 ml/g.

- 35 Como materiales de soporte macroporosos son utilizables por ejemplo carbón activo, carburo de silicio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de zinc que exhiben macroporos o sus mezclas. Se prefieren óxido de aluminio y dióxido de zirconio.

Otros detalles respecto al catalizador 3 o a su fabricación son encontrados en el documento DE-A 196 04 791.9, cuyo contenido a este respecto es incluido completamente como referencia en la presente inscripción.

Catalizador 4:

- 40 De acuerdo con la invención, son adecuados de modo particular los catalizadores de concha (catalizadores 4) con un metal activo sobre un soporte. En el documento WO 2011/082991 se mencionan los correspondientes catalizadores de concha. El contenido del documento WO 2011/082991 es incluido completamente mediante referencia en la presente inscripción.

- 45 De modo particular, se prefiere un correspondiente catalizador de concha, que contiene un metal activo elegido de entre el grupo consistente en rutenio, rodio, paladio, platino y mezclas de ellos, aplicado sobre un material de soporte que contiene dióxido de silicio, en donde el volumen de poro del material de soporte es de 0,6 a 1,0 ml/g, determinado mediante porosimetría con Hg, la superficie BET es de 280 a 500 m²/g, y por lo menos 90 % de los poros presentes exhibe un de 6 a 12 nm.

- 50 Por ello, la presente invención se refiere preferiblemente a procedimiento de acuerdo con la invención, en donde como catalizador se usa un catalizador de concha, que contiene un metal activo elegido de entre el grupo consistente en rutenio, rodio, paladio, platino y mezclas de ellos, aplicado sobre un material de soporte que contiene dióxido de silicio, en donde el volumen de poro del material de soporte es de 0,6 a 1,0 ml/g, determinado mediante porosimetría con Hg, la superficie BET es de 280 a 500 m²/g, y por lo menos 90 % de los poros presentes exhibe un diámetro de 6 a 12 nm.

El catalizador de concha usado preferiblemente contiene un metal activo elegido de entre el grupo consistente en rutenio, rodio, paladio, platino y mezclas de ellos, preferiblemente rutenio, de modo muy particular preferiblemente rutenio como metal activo único.

- 5 En el catalizador de concha usado preferiblemente de acuerdo con la invención, la cantidad de metal activo es en general menor que 1 % en peso, preferiblemente 0,1 a 0,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,25 a 0,35 % en peso, referida al peso total del catalizador.

Los catalizadores de concha son de por sí conocidos por los expertos. En el marco de la presente invención, el término "catalizador de concha", significa que el por lo menos un metal activo presente, preferiblemente rutenio, está presente predominantemente en una concha exterior del material de soporte.

- 10 En los catalizadores de concha usados preferiblemente de acuerdo con la invención está presente preferiblemente 40 a 70 % en peso, de modo particular preferiblemente 50 a 60 % en peso del metal activo, referido a la cantidad total de metal activo, en la concha del catalizador hasta una profundidad de penetración de 200 μm . En una forma de realización preferida de modo particular de 60 a 90 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 70 a 80 % en peso del metal activo, referido a la cantidad total de metal activo, está presente en la concha del catalizador hasta una profundidad de penetración de 500 μm . Los datos mencionados en este documento son determinados mediante EDXS (espectroscopía de rayos X de dispersión de energía) EPMA (microanálisis de muestra con electrones) SEM (microscopía de barrido de electrones) y representan valores medios. por ejemplo en Spectroscopy in Catalysis de J.W. Niemantsverdriet, VCH, 1995 o Handbook of Microscopy de S. Amelinckx et al. se divulgan otras informaciones respecto a los procedimientos de medición y técnicas mencionados anteriormente. Para la determinación de la profundidad de penetración de las partículas de metal activo se afilan varias partículas de catalizador (por ejemplo 3, 4 o 6). Mediante escaneo lineal se capturan entonces los perfiles de las relaciones de concentración de metal activo/Si. Sobre cada línea de medición se miden varios, por ejemplo 15 a 20, puntos de medición con la misma distancia, el tamaño del parche de medición es de mente 10 μm * 10 μm . Después de la integración de la cantidad de metal activo a lo largo de la profundidad, puede determinarse la frecuencia del metal activo en una zona.

- De modo muy particular preferiblemente la cantidad de metal activo, referida a la relación de concentración de metal activo a Si, en la superficie del catalizador de concha, es de 2 a 25 %, preferiblemente 4 a 10 %, de modo particular preferiblemente 4 a 6 %, determinada mediante EDXS EPMA SEM. El análisis de superficie ocurre mediante análisis de zona de zonas de 800 μm * 2000 μm y con una profundidad de información de aproximadamente 2 μm . La composición de elementos es determinada en % en peso (estandarizada a 100 % en peso). El promedio de relación de concentración (metal activo/Si) es el promedio de 10 zonas de medición.

- En el sentido de la presente invención, se entiende por la superficie del catalizador de concha, la concha exterior del catalizador hasta una profundidad de penetración de aproximadamente 2 μm . Esta profundidad de penetración corresponde a la profundidad de información para el análisis de superficie mencionado anteriormente.

- De modo muy particular se prefiere un catalizador de concha, en donde la cantidad de metal activo, referida a la relación en peso de metal activo a Si (peso/peso en %) en la superficie del catalizador de concha es 4 a 6 %, en una profundidad de penetración es de 50 μm 1,5 a 3 % y en el intervalo de 50 a 150 μm de profundidad de penetración es de 0,5 a 2 %, determinado mediante EPMA SEM (EDXS). Los valores mencionados representan valores promedio.

Además, preferiblemente con el aumento en la profundidad de penetración disminuye el tamaño de las partículas de metal activo, determinado mediante análisis (FEG)-TEM.

- El metal activo está presente en el catalizador de concha de acuerdo con la invención, preferiblemente en forma parcial o totalmente cristalina. En casos preferidos, en la concha del catalizador de concha de acuerdo con la invención puede detectarse metal activo de máxima finura cristalina, mediante SAD (difracción de área seleccionada).

- El catalizador de concha preferido de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente iones de metales alcalinotérreos (M^{2+}), por consiguiente $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr y/o Ba}$, en particular Mg y/o Ca, de modo muy particular Mg. El contenido de ion(es) de metales alcalinotérreos (M^{2+}) en el catalizador es preferiblemente 0,01 a 1 % en peso, en particular 0,05 a 0,5 % en peso, de modo muy particular 0,1 a 0,25 % en peso, referido en cada caso al peso del material de soporte de dióxido de silicio.

- Un componente esencial de los catalizadores preferidos de acuerdo con la invención es el material de soporte que contiene dióxido de silicio, preferiblemente dióxido de silicio amorfo. Bajo el término "amorfo" se entiende en este contexto que la proporción de fases cristalinas de dióxido de silicio representa menos de 10 % en peso del material de soporte. Los materiales de soporte usados para la fabricación de catalizadores pueden sin embargo exhibir superestructuras que están formadas por un arreglo regular de poros en el material de soporte.

Como materiales de soporte entran en consideración básicamente tipos de dióxido de silicio amorfo, que consisten por lo menos en 90 % en peso de dióxido de silicio, en donde el restante 10 % en peso, preferiblemente no más de 5 % en peso, del material de soporte puede ser también otro material de óxido, por ejemplo MgO, CaO, TiO₂, ZrO₂ y/o Al₂O₃.

- 5 En una forma preferida de realización de la invención, el material de soporte está libre de halógenos, en particular libre de cloro, es decir, el contenido de halógeno en el material de soporte es en general menor que 500 ppm en peso, por ejemplo está en el intervalo de 0 a 400 ppm en peso. Con ello, se prefiere un catalizador de concha que contiene menos de 0,05 % en peso de halogenuro (determinado por cromatografía iónica), referido al peso total del catalizador. De modo particular preferiblemente, el contenido de halogenuro del
- 10 material de soporte está por debajo del límite de detección analítico. Se prefieren materiales de soporte que contienen dióxido de silicio, que exhiben una superficie específica en el intervalo de 280 a 500 m²/g, de modo particular preferiblemente 280 a 400 m²/g, de modo muy particular preferiblemente 300 a 350 m²/g, (superficie BET de acuerdo con DIN 66131). Pueden haber sido fabricados tanto de origen natural como también artificialmente. Son ejemplos de materiales de soporte amorfos adecuados a base de dióxido de silicio, los geles de sílice, tierra de diatomea, ácidos silícicos pirógenos y ácidos silícicos precipitados. En una forma
- 15 preferida de realización de la invención, los catalizadores exhiben geles de sílice como materiales de soporte.

- El volumen de poro del material de soporte es de acuerdo con la invención de 0,6 a 1,0 ml/g, preferiblemente 0,65 a 0,9 ml/g, por ejemplo 0,7 a 0,8 ml/g, determinado mediante porosimetría con Hg (DIN 66133). En el catalizador de concha preferido de acuerdo con la invención, por lo menos 90 % de los poros presentes exhibe
- 20 un diámetro de poro de 6 a 12 nm, preferiblemente 7 a 11 nm, de modo particular preferiblemente 8 a 10 nm. el diámetro de poro puede ser determinado de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos, por ejemplo mediante porosimetría con Hg o fisisorción de N₂. En una forma preferida de realización, por lo menos 95 %, de modo particular preferiblemente por lo menos 98 %, de los poros presentes exhibe un diámetro de poro de 6 a 12 nm, preferiblemente 7 a 11 nm, de modo particular preferiblemente 8 a 10 nm.

- 25 En una forma preferida de realización, en el catalizador de concha preferido de acuerdo con la invención no hay poros que sean más pequeños que 5 nm. Además, en el catalizador de concha preferido de acuerdo con la invención no hay poros que sean más grandes que 25 nm, en particular más grandes que 15 nm. En este contexto, "no hay poros" significa que con procedimientos comunes de medición, por ejemplo porosimetría con Hg o fisisorción de N₂, no se encontraron poros con estos diámetros. En el marco de la exactitud de medición
- 30 de los análisis usados, en el catalizador de concha preferido de acuerdo con la invención no están presentes macroporos, sino exclusivamente mesoporos.

- Para el catalizador de conchas preferido de acuerdo con la invención se usan de modo particular preferiblemente artículos moldeados del material de soporte, que son obtenibles por ejemplo mediante extrusión, compresión de cuerda o comprimidos y que pueden exhibir por ejemplo la forma de esferas,
- 35 comprimidos, cilindros, cuerdas, anillos o cilindros huecos, estrellas y similares, de modo particular preferiblemente esferas. Las dimensiones de estos artículos moldeados se mueven usualmente en el intervalo de 0,5 mm a 25 mm. Preferiblemente se usan esferas de catalizador con diámetros de esfera de 1,0 a 6,0 mm, de modo particular preferiblemente 2,5 a 5,5 mm. En el catalizador de concha preferido de acuerdo con la invención, la dispersidad del metal positivo es preferiblemente de 30 a 60 %, de modo particular preferiblemente
- 40 30 a 50 %. Los procedimientos para la medición de la dispersidad del metal activo son conocidos de por sí por los expertos, por ejemplo mediante quimisorción de pulso, en donde la determinación de la dispersión de metal noble (superficie específica del metal, tamaño de la cristallita) es ejecutada con método de pulso de CO (DIN 66136(1-3)).

- 45 En el catalizador de concha preferido de acuerdo con la invención, la superficie del metal activo es preferiblemente de 0,2 a 0,8 m²/g, de modo particular preferiblemente 0,3 a 0,7 m²/g. Los procedimientos para la medición de la superficie del metal activo son de por sí conocidos por los expertos.

- La fabricación de los catalizadores de concha preferidos de acuerdo con la invención ocurre por ejemplo mediante la impregnación en primera instancia una o varias veces del material de soporte con una solución que contiene un compuesto precursor de metal activo, secado y a continuación reducción del sólido obtenido.
- 50 Los pasos individuales del procedimiento son de por sí conocidos por los expertos y son descritos en el documento WO 2011/082991.

El uso de los catalizadores 4 como catalizadores de hidrogenación es otra forma de realización preferida de modo particular del procedimiento de acuerdo con la invención.

Catalizador 5:

- 55 De acuerdo con la invención, así mismo son adecuados catalizadores 5 con un metal activo sobre un soporte mesoporoso de acuerdo con el documento WO 2004/046078. El catalizador 5 contiene uno o varios metal(es) catalíticamente activo(s), como platino, paladio, rutenio o mezclas de ellos, depositado(s) sobre un material de

soporte de catalizador, que comprende uno o varios materiales mesoporosos ordenados. El contenido del documento WO 2004/046078 es incluidos mediante referencia en su totalidad en la presente inscripción.

Catalizador 6:

- 5 De acuerdo con la invención, así mismo son adecuados los catalizadores 6 con un metal activo sobre un soporte mesoporoso de acuerdo con el documento US 7,893,295. El catalizador allí mencionado contiene uno o varios metal(es) catalíticamente activo(s), como platino, paladio, rutenio o mezclas de ellos, depositado(s) sobre un material de soporte de catalizador que comprende uno o varios materiales mesoporosos ordenados. El contenido del documento US 7,893,295 es incluidos mediante referencia completa en la presente inscripción.

Catalizador 7:

- 10 De acuerdo con la invención, son adecuados así mismo catalizadores 7 de soporte/metal mesoporoso de acuerdo con el documento DE 10225565. Éste catalizador contiene por lo menos un metal del grupo 8 sobre o en un material de soporte con un promedio de diámetro de poro de 25 a 50 nm y una superficie específica de más de 30 m²/g. El contenido del documento DE 10225565 es incluido mediante referencia completa en la presente inscripción.

15 Catalizador 8:

De acuerdo con la invención, así mismo son adecuados catalizadores 8 a base de níquel/zinc de acuerdo con el documento DE 10146847. El contenido del documento DE 10146847 es incluido mediante referencia completa en la presente inscripción.

Catalizador 9:

- 20 De acuerdo con la invención, así mismo son adecuados catalizadores 9 de metal microporosos sobre un soporte de dióxido de titanio de acuerdo con el documento WO 04/009526. El contenido del documento WO 04/009526 es incluido mediante referencia completa en la presente inscripción.

La temperatura durante la hidrogenación está preferiblemente en un intervalo de 50 a 250 °C, de modo particular preferiblemente de 70 a 200 °C, en particular de 90 a 150 °C.

- 25 La presión absoluta durante la hidrogenación está preferiblemente en un intervalo de 50 a 330 bar, de modo particular preferiblemente en un intervalo de 200 a 300 bar, en particular en un intervalo de 220 a 270 bar.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser ejecutado bien sea de modo continuo o discontinuo, en donde se prefiere la ejecución continua del procedimiento.

- 30 Preferiblemente la hidrogenación de los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico ocurre en un catalizador de lecho sólido, en modo de operación de escurrimiento o en modo de operación de fondo. En el modo de operación de escurrimiento se deja escurrir el medio líquido de reacción en el reactor sobre el lecho de catalizador dispuesto en él, en donde sobre el catalizador se forma una delgada película de líquido. Durante el trabajo en el modo de operación de fondo se introduce un gas que tiene hidrógeno en el reactor inundado con el medio líquido de reacción, en donde el hidrógeno pasa el lecho de catalizador en perlas de gas que
35 ascienden.

Al respecto, el gas que contiene hidrógeno es conducido sobre el catalizador, tanto en la misma dirección de la solución de la materia prima que va a ser hidrogenada, como también en contracorriente. La hidrogenación puede ser ejecutada también de modo discontinuo de acuerdo con el modo de operación de lote.

- 40 En la conducción continua del procedimiento, la carga de catalizador es preferiblemente 0,05 a 120 kg (ácido bencenopolicarboxílico) / (L(catalizador) x h), de modo particular preferiblemente 0,5 a 12 kg (ácido bencenopolicarboxílico) / (L(catalizador) x h).

El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser ejecutado en ausencia o en presencia de un agente de disolución o diluyente, es decir, no es necesario realizar el procedimiento en solución.

- 45 Sin embargo, preferiblemente se usa un agente de disolución o diluyente. Como agente de disolución o diluyente puede usarse todo agente de disolución o diluyente adecuado. Al respecto, la elección no es crítica, en tanto el agente de disolución o diluyente usado esté en capacidad de formar una solución homogénea con el al menos un éster de ácido bencenopolicarboxílico.

- 50 Por ejemplo, el agente de disolución o diluyente puede contener también agua. Por ejemplo, un agente de disolución o diluyente es elegido de entre el grupo consistente en éteres de cadena recta o cíclicos, como por ejemplo tetrahidrofurano o dioxano, alcoholes alifáticos, en los cuales el radical alquilo exhibe preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono, en particular 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo i-propanol, n-butanol, i-butanol, n-hexanol y mezclas de ellos.

La cantidad del agente de disolución o diluyente usado no está limitada de manera particular y puede ser elegida libremente de acuerdo con la necesidad, en donde sin embargo se prefieren aquellas cantidades que conducen a una solución al 10 a 70 % en peso del al menos un éster de ácido bencenopolicarboxílico provisto para la hidrogenación.

- 5 En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere de modo particular usar como solvente el producto formado durante la hidrogenación, por consiguiente el correspondiente éster de ácido ciclohexanopolicarboxílico, dado el caso, aparte de otros agentes de disolución o diluyentes. En todo caso puede mezclarse una parte del producto formado en el procedimiento con el éster de ácido bencenopolicarboxílico que todavía va a ser hidrogenado. Referido al peso del compuesto provisto para la
- 10 hidrogenación, preferiblemente se añade mezclando de 1 a 30 veces, de modo particular preferiblemente de 5 a 20 veces, en particular de 5 a 10 veces la cantidad del producto de reacción, como agente de disolución o diluyente.

- El procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado en general a una velocidad de tubo vacío de 1 a 500 m/h, preferiblemente el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado a una velocidad de tubo
- 15 vacío de 5 a 300 m/h, de modo particular preferiblemente el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado a una velocidad de tubo vacío de 10 a 180 m/h.

Las siguientes figuras y ejemplos sirven para ilustrar la invención, sin limitarla de ninguna manera.

Descripción de las figuras

- A continuación se ilustra en detalle la invención en virtud de las figuras 1 a 3, aunque sin limitar la invención a
- 20 las formas de realización representadas allí.

En las figuras se usan los siguientes signos de referencia:

- A parte de arrastre
- B condensado de vapor desprendido
- D columna de destilación
- 25 K condensador
- R columna de rectificación
- S recipiente de separación de fases
- V parte de refuerzo
- 1 producto de fondo (éster)
- 30 2 corriente de gas que tiene vapor de agua (vapor)
- 3 alimentación (ésteres crudos con alcohol, éter, agua)
- 4 vapor desprendido
- 5 condensado de vapor desprendido
- 6 fase acuosa
- 35 7 fase orgánica (éter, alcohol)
- 8 retorno de fase orgánica (éter, alcohol)
- 8' retorno de condensado de alcohol
- 9 corriente de descarga de la fase orgánica (éter, alcohol)
- 9' corriente de descarga de éter
- 40 10 corriente parcial de fase orgánica
- 11 fase gaseosa que tiene alcohol
- 12 condensado de alcohol
- 13 retorno de condensado

14 escape de condensado de alcohol

La Figura 1 muestra una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención con un recipiente de separación de fases de vapor desprendido.

5 La Figura 2 muestra otra forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención con una columna de destilación para la separación del condensado de vapor desprendido.

La Figura 3 muestra una forma así mismo preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, con una columna adicional de destilación para la separación del condensado de vapor desprendido, en una conexión alternativa a la forma de realización representada en la Figura 2.

10 La Figura 4 muestra el contenido de diisoniléter en el producto de fondo, en función de la temperatura de entrada del éster crudo.

La Figura 5 muestra una configuración de acuerdo con la variante 1 del procedimiento de acuerdo con la invención. La curva 2 muestra que se conduce una cantidad constante de la fase orgánica obtenida (200 kg/hora) mediante separación de fases del vapor desprendido condensado, como corriente de retorno a la cabeza de la columna de arrastre. La curva 3 muestra en cuáles intervalos se retorna o se descarga la cantidad restante de la fase orgánica en la síntesis de ésteres. La curva 1 muestra el contenido de diisoniléter en el producto de fondo.

En la Figura 1 se representa una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención. En una columna R de rectificación se alimenta un éster crudo como alimentación 3, entre la sección A de arrastre y parte V de refuerzo. El éster crudo consiste esencialmente en uno o varios éster(es) de ácido bencenopolicarboxílico, monoalcanol(es) C₄-C₁₂, di-(alquil C₄-C₁₂)éter(es) y agua. En la sección A de arrastre se alimenta una corriente 2 de gas que tiene vapor de agua (denominada en lo sucesivo también como vapor) en contracorriente desde arriba del fondo de la columna. En el fondo de la columna se retira producto 1 de fondo. El producto 1 de fondo consiste esencialmente en ésteres de ácido bencenopolicarboxílico con una fracción empobrecida, respecto a la alimentación, en di-(alquil C₄-C₁₂)éter, monoalcanol C₄-C₁₂ y agua. El vapor 2 atraviesa la sección A de arrastre y a continuación la parte V de refuerzo, en donde el alcohol, éter y agua de la alimentación 3 pasan a la fase 2 de vapor. En la cabeza de la columna se retira vapor 4 desprendido. El vapor 4 desprendido es una mezcla que contiene vapor de agua, di-(alquil C₄-C₁₂)éter y monoalcanol C₄-C₁₂, en donde pueden estar presentes también pequeñas cantidades de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico y otros componentes. El vapor 4 desprendido es condensado por lo menos parcialmente en un condensador B de vapor desprendido y es alimentado como condensado 5 de vapor desprendido a un recipiente S de separación de fases. En el recipiente S de separación de fases se retira en la zona inferior una fase 6 acuosa, que contiene esencialmente agua. Además, se retira una fase 7 orgánica, que contiene esencialmente di-(alquil C₄-C₁₂)éter y monoalcanol C₄-C₁₂. La fase 7 orgánica retirada del recipiente S de separación de fases es dividida en una corriente 9 de descarga y un retorno 8 de condensado. El retorno 8 de condensado es alimentado a la cabeza de la columna R de rectificación por encima de la parte V de refuerzo, de modo que es conducida al vapor 2 en contracorriente.

La fase 6 acuosa retirada del recipiente S de separación de fases puede ser descartada de manera adecuada o, dado el caso, puede ser devuelta al proceso de procesamiento. La corriente 9 de descarga puede ser descartada de manera adecuada o conducida a un uso adecuado.

40 En la Figura 2 se representa otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención. En la columna R de rectificación, entre la sección A de arrastre y la parte V de refuerzo se alimenta el éster crudo como alimentación 3. En la sección A de arrastre se alimenta vapor 2 en contracorriente desde arriba del fondo de la columna. En el fondo de la columna se retira del producto 1 de fondo. El vapor 2 atraviesa la sección A de arrastre y a continuación la parte V de refuerzo, en donde el alcohol, éter y agua pasan de la alimentación 3 a la fase de vapor. En la cabeza de la columna se retira del vapor 4 desprendido. Se condensa por lo menos parcialmente el vapor 4 desprendido en un condensador B de vapor desprendido y se alimenta como condensado 5 de vapor desprendido a un recipiente S de separación de fases. En el recipiente S de separación de fases se retira en la zona inferior la fase 6 acuosa. La fase 6 acuosa retirada del recipiente S de separación de fases puede ser descartada de manera adecuada o, dado el caso, devuelta al proceso de procesamiento.

50 En el recipiente S de separación de fases, sobre la fase 6 acuosa se retira la fase 7 orgánica. La fase 7 orgánica es dividida en un retorno 8 y una corriente 10 parcial. El retorno 8 es alimentado a la cabeza de la columna R de rectificación por encima de la parte V de refuerzo, de modo que es conducido en contracorriente al vapor 2.

La corriente 10 parcial es alimentada a una columna D de destilación por encima del fondo. En el fondo de la columna D de destilación se retira una corriente 9' de descarga, que contiene esencialmente di-(alquil C₄-C₁₂)éter, monoalcanol C₄-C₁₂ y/o ésteres de ácido bencenopolicarboxílico. La corriente 9' de descarga puede ser descartada de manera adecuada o ser alimentada a un uso adecuado.

En la cabeza de la columna D de destilación se retira una fase gaseosa que tiene alcohol y se condensa por lo menos parcialmente en un condensador K. La fase gaseosa que tiene alcohol puede contener, aparte de monoalcohol C₄-C₁₂, pequeñas cantidades de agua y di-(alquil C₄-C₁₂)-éter. Una parte del condensado 12 de alcohol obtenido es devuelto como retorno 13 de condensado a la cabeza de la columna D de destilación. El condensado restante de alcohol es descargado como escape 14 de condensado y puede ser devuelto parcial o completamente a la esterificación del ácido bencenopolicarboxílico con el al menos un monoalcohol C₄-C₁₂.

La Figura 3 muestra otra forma de realización del procedimiento acuerdo con la invención. Al respecto, se trata de una conexión alternativa a la variante representada en la Figura 2, con separación por destilación de la fase orgánica. En la columna R de rectificación, entre la sección A de arrastre y la parte V de refuerzo, se alimenta el éster crudo como alimentación 3. En la sección A de arrastre se alimenta vapor 2 en contracorriente por encima del fondo de la columna. En el fondo de la columna se retira el producto 1 de fondo. El vapor 2 atraviesa la sección A de arrastre y a continuación la parte V de refuerzo, en donde el alcohol, éter y agua pasan de la alimentación 3 a la fase de vapor. En la cabeza de la columna se retira el vapor 4 desprendido. Se condensa por lo menos parcialmente el vapor 4 desprendido en un condensador B de vapor desprendido y se alimenta como condensado 5 de vapor desprendido a un recipiente S de separación de fases. En el recipiente S de separación de fases se retira en la zona inferior la fase 6 acuosa. La fase 6 acuosa retirada del recipiente S de separación de fases puede ser descartada de manera adecuada o, dado el caso, devuelta al proceso de procesamiento.

En el recipiente S de separación de fases, sobre la fase 6 acuosa se retira la fase 7 orgánica. La fase 7 orgánica es alimentada a una columna D de destilación, por encima del fondo. En el fondo de la columna D de destilación se retira una corriente 9' de descarga, que contiene esencialmente di-(alquil C₄-C₁₂)éter y, dado el caso, adiciones de agua, monoalcohol C₄-C₁₂ y/o ésteres de ácido bencenopolicarboxílico. La corriente 9' de descarga puede ser descartada de manera adecuada o alimentada a un uso adecuado.

En la cabeza de la columna D de destilación se retira una fase 11 gaseosa que tiene alcohol y es condensada por lo menos parcialmente en un condensador K. La fase gaseosa que tiene alcohol puede contener, aparte de monoalcohol C₄-C₁₂, pequeñas cantidades de agua y di-(alquil C₄-C₁₂)éter. Una parte del condensado 12 de alcohol obtenido es devuelta como retorno 13 de condensado a la cabeza de la columna D de destilación. Otra parte del condensado 12 de alcohol restante es alimentado como retorno 8' a la cabeza de la columna R de rectificación por encima de la parte V de refuerzo, de modo que es conducida en contracorriente al vapor 2. La parte restante del condensado 12 de alcohol es descargada como escape 14 de condensado y puede ser devuelta parcial o completamente a la esterificación del ácido bencenopolicarboxílico con el al menos un monoalcohol C₄-C₁₂.

Ejemplos

Ejemplo 1

Influencia de la temperatura de entrada del éster crudo en la columna de arrastre

En una columna de rectificación (columna de arrastre) de acuerdo con la Figura 1, entre la sección de arrastre y la parte de refuerzo, se alimenta un diisononilftalato crudo como alimentación, con una tasa de alimentación de 13000 kg/h. El éster crudo contiene además diisononanol, diisononiléter y agua. La columna de arrastre es operada a una presión de 50 mbar absolutos. Por encima del fondo de la columna, se inyecta vapor con 4 bar en contracorriente al éster crudo y se arrastra el éster crudo con 3 % en peso de vapor, referido al éster crudo. Al respecto, se deja la temperatura de entrada del éster crudo en la columna en primera instancia constante a 185 °C y a continuación aumenta en varios pasos a 195 °C. En la cabeza de la columna se retira el vapor desprendido, se le condensa y descarga. No ocurre un retorno del vapor desprendido condensado a la cabeza de la columna. Se determina el contenido de diisononiléter en el producto de fondo. La Figura 4 muestra el contenido de diisononiléter en el producto de fondo, en función de la temperatura de entrada del éster crudo. Se muestra que puede disminuirse de aproximadamente 600 - 800 ppm en peso claramente a aproximadamente 400 ppm en peso el contenido de diisononiléter en el producto de fondo, mediante elevación de la temperatura de entrada del éster crudo a la columna.

Ejemplo 2:

Hidrogenación de diisononilftalato (DINP) hasta diisononilésteres de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico-(DINCH)

Como materia prima para la hidrogenación de acuerdo con la invención 1, se usó diisononilftalato de un lote del Ejemplo 1, en el cual el contenido de diisononiléter como consecuencia de la elevada temperatura de arrastre estaba en 500 ppm en peso. La hidrogenación V1 es un ensayo comparativo, en donde como materia prima se usó diisononilftalato de un lote del Ejemplo 1, en donde la concentración de éter debido a la baja temperatura de arrastre estuvo en 590 ppm en peso. Como catalizador de hidrogenación se usó para todos los ensayos un catalizador de rutenio sobre un soporte de óxido de aluminio macro/mesoporoso, el cual fue

fabricado de acuerdo con el ejemplo de fabricación del catalizador de la página 7, filas 36 - 47 del documento DE 19624485 A1. El contenido de rutenio del catalizador estuvo en 0,5 %.

Las hidrogenaciones fueron ejecutadas en una cascada de 3 reactores (diámetro interior 1 m, longitud 20 m). Al respecto, el primer reactor fue operado como reactor principal con circulación, es decir, la descarga del primer reactor fue devuelta parcialmente a la entrada del primer reactor. Los últimos 2 reactores fueron operados como reactores posteriores en el paso directo. Se llenaron los dos reactores en cada caso con 9000 kg de catalizador.

La hidrogenación fue realizada con hidrógeno puro. La alimentación fue elegida de modo que la carga de catalizador en el reactor principal ($\text{kg}(\text{diisononilftalato})/(\text{l}(\text{catalizador}) \cdot \text{h})$) alcanza el valor indicado en la siguiente tabla. La tasa de retorno fue elegida de modo que la velocidad en tubo vacío en el reactor principal está en los valores indicados en la tabla 1. El hidrógeno fue alimentado con control de presión a la presión indicada en la tabla 1. Así mismo, en la tabla 1 se indican las temperaturas de reacción.

Tabla 1: Ensayo de hidrogenación

Nr	Reactor principal				Reactor posterior 1			Reactor posterior 2			Presión de reactores [bar]
	A	B	C	D	A	B	C	A	B	C	
V1	9,8	160	123	10	3,0	52	138	1,3	23	117	250
1	9,8	160	123	10	3,0	52	138	1,3	23	117	250
A) carga de catalizador: $\text{kg}(\text{diisononilftalato})/(\text{l}(\text{catalizador}) \cdot \text{h})$ B) velocidad de tubo vacío: $\text{m}^3(\text{diisononilftalato})/(\text{m}^2(\text{sección transversal de reactor}) \cdot \text{h})$ C) Temperatura [°C] D) tasa de retorno: $\text{kg producto de hidrogenación devuelto} / \text{kg diisononilftalato}$											

El análisis del diisononilftalato usado y del diisononiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico obtenido ocurrió de acuerdo con el siguiente método GC:

Columna:	DB-1 30m (100 % de dimetilpolisiloxano), DI 0,32 mm, FD 0,25 μm
Detector:	Detector de ionización de llama (FID)
Programa de temperatura:	Temperatura de inicio 80 °C, 1 min de tiempo de retención, calentamiento con 5 °C/min a 300 °C, tiempo de retención 15 min
Volumen de inyección:	0,2 μl
Temperatura de entrada:	300 °C
Temperatura del detector:	320 °C

Tiempos de retención:

Isononanol: 4 - 9,5 min

Diisononilésteres de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico (DINCH): 32,5 - 43 min

Tablas 2a y 2b: Resultado de los ensayos de hidrogenación

Diisonilftalato (DINP)		Diisonilésteres de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico (DINCH)		
Nr.	Diisoniléter [% en peso] ^{a)}	DINCH [% en peso]	Diisoniléter [% en peso]	Suma de otros [% en peso]
V1	0,059	99,84	0,113	0,047
1	0,050	99,82	0,082	0,098
Diisonilésteres de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico (DINCH)				
	Agua [% en peso]	Índice de ácido [mg KOH/g]	Índice de color Pt/Co	Aromático residual (DINP) [ppm]
V1	0,019	0,03	3	4
1	0,013	0,01	4	2
^{a)} determinado como % de superficie por GC				

Los ensayos muestran que de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, partiendo de un diisonilftalato con un bajo contenido de diisoniléter, por hidrogenación usando un catalizador de rutenio sobre un soporte de óxido de aluminio macro/mesoporoso se obtiene un diisoniléter de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico (DINCH) con un contenido de diisoniléteres de máximo 0,1 % en peso. El ensayo muestra así mismo que partiendo de un diisonilftalato con un elevado contenido de diisoniléteres, mediante el procedimiento de hidrogenación de acuerdo con la invención se obtiene un diisoniléter del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico (DINCH) con un elevado contenido indeseado diisoniléteres de más de 0,1 % en peso.

Ejemplo 3º

En la columna de arrastre de acuerdo con la Figura 1 se suministra continuamente un diisonilftalato crudo como alimentación con una tasa de alimentación de 20000 kg/h. La temperatura de entrada del éster crudo en la columna es de 185 °C. La columna de arrastre es operada bajo 50 mbar absolutos. Por encima del fondo de la columna se inyecta vapor con 4 bar en contracorriente al éster crudo, y el éster crudo es arrastrado con 3 % en peso de vapor, referido al éster crudo. El vapor desprendido condensado es separado en un recipiente de separación de fases, en una fase acuosa y una fase orgánica. En cada caso se descarta la fase acuosa. Hasta el día 8 se retira también completamente la fase orgánica del recipiente de separación de fases, como corriente de descarga. Mediante la transferencia al exterior continua del vapor desprendido condensado disminuye la concentración de diisoniléter en el producto de fondo en un periodo de 8 días, de 310 ppm en peso a 250 ppm en peso. De acuerdo con ello, también disminuye la concentración de diisoniléter en la fase orgánica. Por el contrario, la concentración de producto valioso (DINP) en la fase orgánica y la cantidad total de vapor desprendido (destilado) permanece sin modificación.

Mediante la conexión adicional de un retorno de 200 kg/hora de fase orgánica en los días 28 y 46 y retorno del resto de la fase orgánica a la síntesis de ésteres, disminuye claramente la concentración de DINP en la fase orgánica. También disminuye la cantidad total de vapor desprendido (destilado), ocurre simultáneamente una ligera elevación de la cantidad de diisoniléter en la fase orgánica así como en el producto de fondo arrastrado. Este comportamiento es reproducible.

Tabla 3: Resultado del ensayo de operación

Día	Cantidad de retorno en la cabeza de la columna	Vapor desprendido descargado o devuelto a la cabeza en síntesis	Cantidad de destilado	Sustancias fácilmente volátiles	Éter	Sustancias difícilmente volátiles	Isononanol	DINP	Éter en el producto
	kg/hora		kg/hora	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	ppm en peso
0	0	Descarte	171	1,4	3,3	0	71	23	310
1	0	Descarte	182	1,2	3	0	76	19	310
4	0	Descarte	183	0,9	2,56	0	77	19	280
5	0	Descarte	179	0,8	2,4	0	72	23	260

Día	Cantidad de retorno en la cabeza de la columna	Vapor desprendido descargado o devuelto a la cabeza en síntesis	Cantidad de destilado	Sustancias fácilmente volátiles	Éter	Sustancias difícilmente volátiles	Isononanol	DINP	Éter en el producto
8	0	Descarte	179	0,9	2,24	0	77	20	250
28	200	Síntesis	165	1,1	4,3	0	87,5	5,8	350
42	0	Descarte	190	1	2,2	0	72,5	23,8	200
44	0	Descarte	188	1	2,2	0	72,4	23,8	300
46	200	Síntesis	150	1	3,6	0	89,5	4,8	320
49	0	Descarte	182	1,2	3,7	0	89,5	4,6	370
50	0	Descarte	200	0,9	2,5	0	73	22,6	280

*)Sobre todo alqueno C9

Ejemplo 4:

Como se describe en el Ejemplo 3, en una columna de arrastre de acuerdo con la Figura 1 se trata un diisononilfitalato crudo. Una parte de la fase orgánica obtenida por separación de fases del vapor desprendido condensado es conducida como corriente de retorno a la cabeza de la columna de arrastre (200 kg/hora). La cantidad restante de la fase orgánica es devuelta o descargada alternativamente a la síntesis de ésteres. Mediante este procedimiento se regula la concentración de diisononiléter en el producto de fondo y se mantiene en el contenido pretendido de 300 a 400 ppm en peso. Con ello se tiene éxito en el logro de un bajo contenido de éteres en el producto y de modo simultáneo se disminuye claramente la proporción de producto valioso (DINP) en la corriente de vapor desprendido descargada (véase la Figura 5).

Ejemplo 5

Separación de éter y alcohol a escala de laboratorio

Se usó un recipiente de doble chaqueta de 2 l calentado con aceite, con agitador y con columna de destilación incorporada (diámetro 30 mm, longitud 3,05 m llenada con 1,75 m de empaque estructurado Sulzer DX y 1,3 m de Montz A3-1000). La columna dispone de un condensador de cabeza, mediante el cual puede ajustarse un retorno definido y hace posible la destilación bajo vacío.

- 5 En el fondo del recipiente se colocaron previamente 1,3 kg de una mezcla que contenía 5,36 % en peso de agua, 1,15 % en peso de sustancias fácilmente volátiles (nonenos, anhídrido ftálico, ftalida, ácido benzoico), 84,5 % en peso de isononanol, 3,5 % en peso de diisononiléter, 1,04 % en peso de sustancias de punto de ebullición medio y 4,4 % en peso DINP.

- 10 La destilación fue ejecutada bajo vacío de 100 mbar, mediante la pérdida de presión de la columna se controló el suministro de calor al recipiente y con ello la temperatura de destilación. Se ajustó la relación de retorno al valor 2 y la pérdida de presión en la columna a 2,5 mbar.

- 15 Los componentes de la mezcla fueron separados por destilación sucesivamente de modo correspondiente a su temperatura de ebullición. A lo largo de la duración del experimento se tomaron muestras del destilado, de en cada caso 20 a 30 g. En total se tomaron 23 muestras y fueron analizadas mediante cromatografía de gases. En la tabla 4 se reproduce composición de las muestras. Al alcanzar una temperatura de fondo de 180 °C se terminó la destilación. Se analizó el residuo en el recipiente, mediante cromatografía de gases. Mediante la destilación se tuvo éxito en concentrar la mezcla de DINP/éter de aproximadamente 7,9 % a aproximadamente 84 %. Como destilados pudieron aislarse mezclas de isononanol/agua con una concentración de alcohol superior a 95 %. Un alcohol así puede ser usado para la síntesis de DINP.

- 20 Tabla 4:

Tabla 4:

Composición de las muestras de destilado y del fondo remanente al terminar la destilación									
Muestra de destilado	Agua [% en peso]	Sustancias fácilmente volátiles [% en peso]	Isononanol [% en peso]	Sustancias 1 de punto de ebullición medio ^{a)} [% en peso]	Diisononiléter [% en peso]	Sustancias 2 de punto de ebullición medio ^{b)} [% en peso]	DINP [% en peso]		
1	88,48	8,59	2,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
2	96,62	1,79	0,59	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	
3	99,9	0,07	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	
4	46,39	22,36	31,87	0,04	0,00	0,00	0,30	0,00	
5	1,14	15,01	83,77	0,07	0,00	0,00	0,01	0,00	
6	1,83	3,72	94,11	0,17	0,00	0,00	0,16	0,00	
7	1,19	1,39	97,17	0,16	0,00	0,00	0,10	0,00	
8	1,42	0,46	97,77	0,15	0,00	0,00	0,21	0,00	
9	0,89	0,05	98,38	0,21	0,00	0,00	0,46	0,00	
10	0,78	0,04	98,53	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	
11	1,72	0,03	96,31	1,94	0,00	0,00	0,00	0,00	
12	1,00	0,02	96,62	2,28	0,00	0,00	0,00	0,00	
13	0,4	0,01	96,91	2,69	0,00	0,00	0,00	0,00	
14	0,14	0,01	96,84	3,01	0,00	0,00	0,00	0,00	
15	0,06	0,00	99,26	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	
16	0,03	0,00	99,46	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00	
17	0,03	0,00	99,59	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	

(Continuación)

Composición de las muestras de destilado y del fondo remanente al terminar la destilación								
Muestra de destilado	Agua [% en peso]	Sustancias fácilmente volátiles [% en peso]	Isononanol [% en peso]	Sustancias 1 de punto de ebullición medio a) [% en peso]	Diisononiléter [% en peso]	Sustancias 2 de punto de ebullición medio b) [% en peso]	DINP [% en peso]	
18	0,03	0,00	99,64	0,33	0,00	0,00	0,00	
19	0,04	0,01	99,4	0,55	0,00	0,00	0,01	
20	0,04	0,00	99,69	0,19	0,00	0,00	0,06	
21	0,02	0,00	99,86	0,11	0,00	0,00	0,00	
22	0,02	0,00	99,89	0,08	0,00	0,00	0,02	
23	0,04	0,01	99,86	0,09	0,00	0,00	0,01	
Fondo	0,01	0,00	6,25	8,44	34,92	0,61	49,75	
a) sustancias que tienen punto de ebullición más bajo que diisononiléter								
b) sustancias que tienen punto de ebullición más alto que diisononiléter								

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el procesamiento de un éster crudo de la esterificación de un ácido bencenopolicarboxílico con al menos un monoalcohol C₄-C₁₂, en donde el éster crudo contiene adicionalmente
 - al menos un di-(alquil C₄-C₁₂)éter de la esterificación del al menos un monoalcohol C₄-C₁₂,
- 5 - dado el caso, el al menos un monoalcohol C₄-C₁₂, y
 - dado el caso, agua
 en el cual el éster crudo es sometido a una purificación térmica en al menos un aparato de intercambio de masa mediante introducción de una corriente de gas, que tiene vapor de agua, en la zona de fondo del aparato de intercambio de masas, para obtener un producto de fondo enriquecido en el al menos un éster de ácido
- 10 bencenopolicarboxílico y empobrecido en el al menos un di-(alquil C₄-C₁₂)éter, y un vapor desprendido enriquecido en el al menos un di-(alquil C₄-C₁₂)éter,
 - en donde el vapor desprendido es condensado al menos parcialmente, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica que contiene di-(alquil C₄-C₁₂)éter y monoalcohol C₄-C₁₂, se retorna una parte de la fase orgánica como retorno a la purificación térmica del éster crudo y se descarga otra parte de la fase
- 15 orgánica.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se retorna una tercera parte de la fase orgánica a la esterificación del ácido bencenopolicarboxílico, con el al menos un monoalcohol C₄-C₁₂.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la transferencia al exterior de una parte de la fase orgánica ocurre de modo discontinuo o continuo.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde se regula el contenido del di-(alquil C₄-C₁₂)éter en el producto de fondo, realizando acciones de control en al menos una de las siguientes magnitudes de control:
 - el flujo másico de retorno de la fase orgánica,
 - el flujo másico de la fase orgánica devuelta a la esterificación,
- 25 - el flujo másico de la fase orgánica descargada.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el cual
 - se fija un valor objetivo para el contenido del di-(alquil C₄-C₁₂)éter en el producto de fondo y un valor límite superior e inferior para la desviación del valor real respecto al valor objetivo,
 - se determina el valor real del contenido del di-(alquil C₄-C₁₂)éter en el producto de fondo,
- 30 - una vez alcanzado el valor límite superior para la desviación del valor real frente el valor objetivo, se realizan acciones de control hasta que el contenido del di-(alquil C₄-C₁₂)éter en el producto de fondo ha disminuido al valor límite inferior para la desviación del valor real respecto al valor objetivo.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el valor objetivo para el contenido de di-(alquil C₄-C₁₂)éter en el producto de fondo está en máximo 1000 ppm en peso, preferiblemente máximo 800 ppm en peso, en particular máximo 600 ppm en peso, en especial máximo 500 ppm en peso.
- 35 7. Procedimiento para el procesamiento de un éster crudo de la esterificación de un bencenopolicarboxílico con al menos un monoalcohol C₄-C₁₂, en donde el éster crudo contiene adicionalmente
 - al menos un di-(alquil C₄-C₁₂)éter de la esterificación del al menos un monoalcohol C₄-C₁₂,
- 40 - dado el caso, el al menos un monoalcohol C₄-C₁₂, y
 - dado el caso, agua
 en el cual se somete al éster crudo a una purificación térmica en al menos un aparato de intercambio de masa, mediante la introducción de una corriente de gas, que tiene vapor de agua, en la zona del fondo del aparato de intercambio de masas, para obtener un producto de fondo enriquecido en el al menos un éster de ácido
- 45 bencenopolicarboxílico y empobrecido en el al menos un di-(alquil C₄-C₁₂)éter y un vapor desprendido enriquecido en el al menos un di-(alquil C₄-C₁₂)éter,
 - en donde se condensa al menos parcialmente el vapor desprendido, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica que contiene di-(alquil C₄-C₁₂)éter y monoalcohol C₄-C₁₂, se somete al menos una parte de la fase orgánica a una separación en una fracción enriquecida en di-(alquil C₄-C₁₂)éter y una fracción enriquecida en monoalcohol C₄-C₁₂ y se descarga parcial o completamente la fracción enriquecida en di-(alquil
- 50 C₄-C₁₂)éter.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en donde una parte de la fase orgánica es sometida a una separación en una fracción enriquecida en di-(alquil C₄-C₁₂)éter y una fracción enriquecida en monoalcohol C₄-C₁₂, y otra parte de la fase orgánica es devuelta como retorno a la purificación térmica del éster crudo.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en donde se devuelve parcial o completamente la
- 55 fracción enriquecida en monoalcohol C₄-C₁₂ como retorno a la purificación térmica del éster crudo.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, en donde se retorna completa o parcialmente la fracción enriquecida en monoalcohol C₄-C₁₂ a la esterificación del ácido bencenopolicarboxílico con el al menos un monoalcohol C₄-C₁₂.
- 5 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde el éster crudo usado para el procesamiento contiene
- 91 a 99,8 % en peso de al menos un éster de un ácido bencenopolicarboxílico con al menos un monoalcohol C₄-C₁₂,
 - 0,05 a 1 % en peso de al menos de un di-(alquil C₄-C₁₂)éter,
 - 0,1 a 5 % en peso de al menos un monoalcohol C₄-C₁₂, y
 - 0,05 a 3 % en peso agua.
- 10 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde para la purificación térmica se usa al menos una columna que exhibe
- una alimentación lateral para el éster crudo,
 - una parte de refuerzo colocada por encima del punto de entrada para el éster crudo,
 - un retorno colocado por encima de la parte de refuerzo para al menos una parte del vapor desprendido condensado,
 - una tubería para la corriente de gas, que tiene vapor de agua, en la zona del fondo de la columna.
- 15 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la parte de refuerzo colocada por encima del punto de entrada para el éster crudo exhibe 0 a 10 pasos teóricos de separación, preferiblemente 0 a 5 pasos teóricos de separación, en particular 0 a 2 pasos teóricos de separación.
- 20 14. Procedimiento para la fabricación de un éster de ácido ciclohexanopolicarboxílico, en el cual
- i) se suministra un éster crudo de la esterificación de un bencenopolicarboxílico con al menos un monoalcohol C₄-C₁₂,
 - ii) el éster crudo suministrado en el paso i) es sometido a un procesamiento, como se definió en una de las reivindicaciones 1 a 13, en donde se obtiene un éster de ácido bencenopolicarboxílico empobrecido en di-(alquil C₄-C₁₂)éteres, respecto al éster crudo,
 - iii) el éster de ácido bencenopolicarboxílico obtenido en el paso ii), empobrecido en di-(alquil C₄-C₁₂)éter, es sometido a una hidrogenación con un gas que tiene hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrogenación.
- 25 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el catalizador de hidrogenación usado en el paso iii) es elegido de entre
- catalizadores, que como metal activo comprenden al menos un metal del grupo VIII secundario del Sistema Periódico de elementos aplicado sobre un soporte, en donde en cada caso de 5 a 50 % del volumen de poro del soporte está formado por macroporos con un diámetro de poro en el intervalo de 50 nm a 10000 nm, y de 50 a 95 % del volumen de poro del soporte está formado por mesoporos con un diámetro de poro en el intervalo de 2 a menos de 50 nm, en donde la suma de los volúmenes de poro totaliza 100 %, y
 - catalizadores de concha, que contienen un metal activo elegido de entre rutenio, rodio, paladio, platino y mezclas de ellos, aplicado sobre un material de soporte que contiene dióxido de silicio, en donde el volumen de poro del material de soporte es de 0,6 a 1,0 ml/g, determinado mediante porosimetría con Hg, la superficie BET es de 280 a 500 m²/g, y por lo menos 90 % de los poros presentes exhibe un diámetro de 6 a 12 nm.
- 30 35 40

DIBUJOS

Fig. 1:

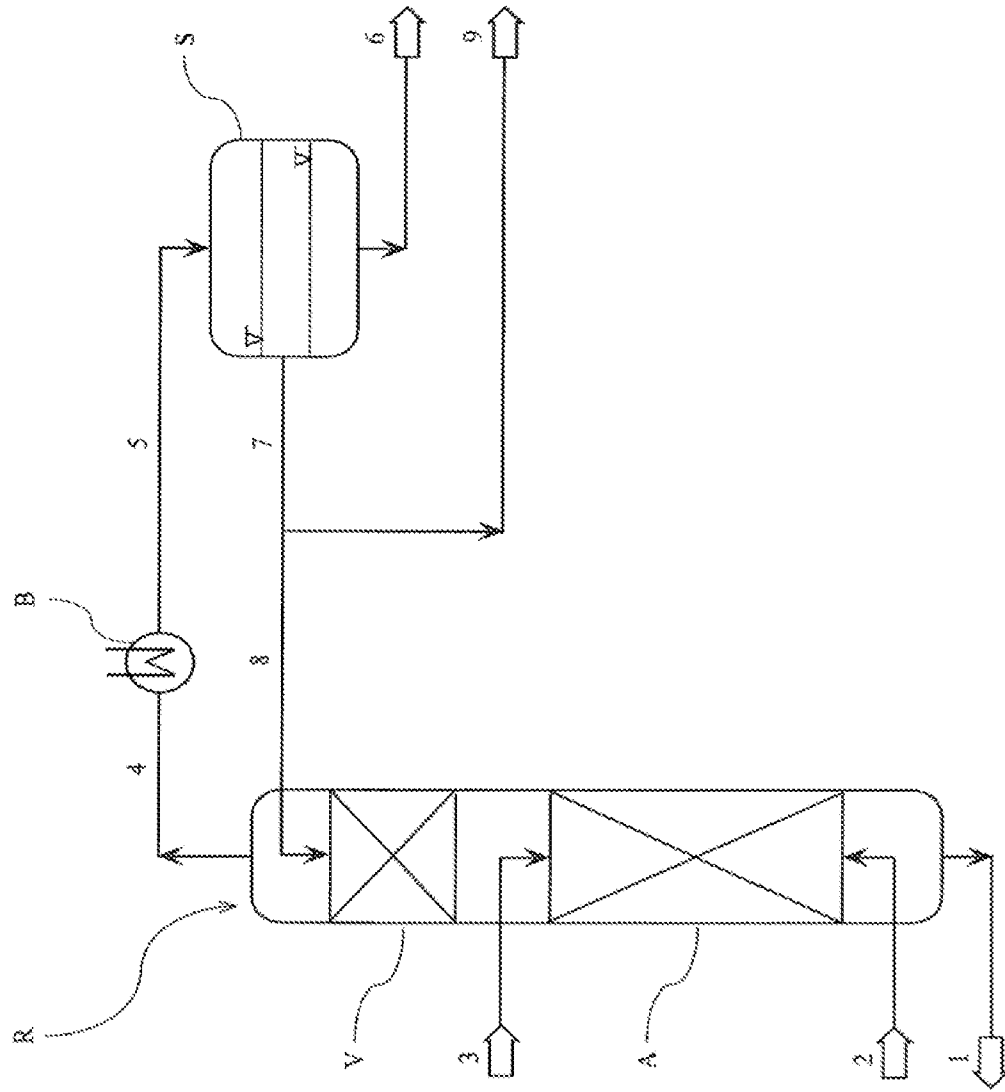


Fig. 2:

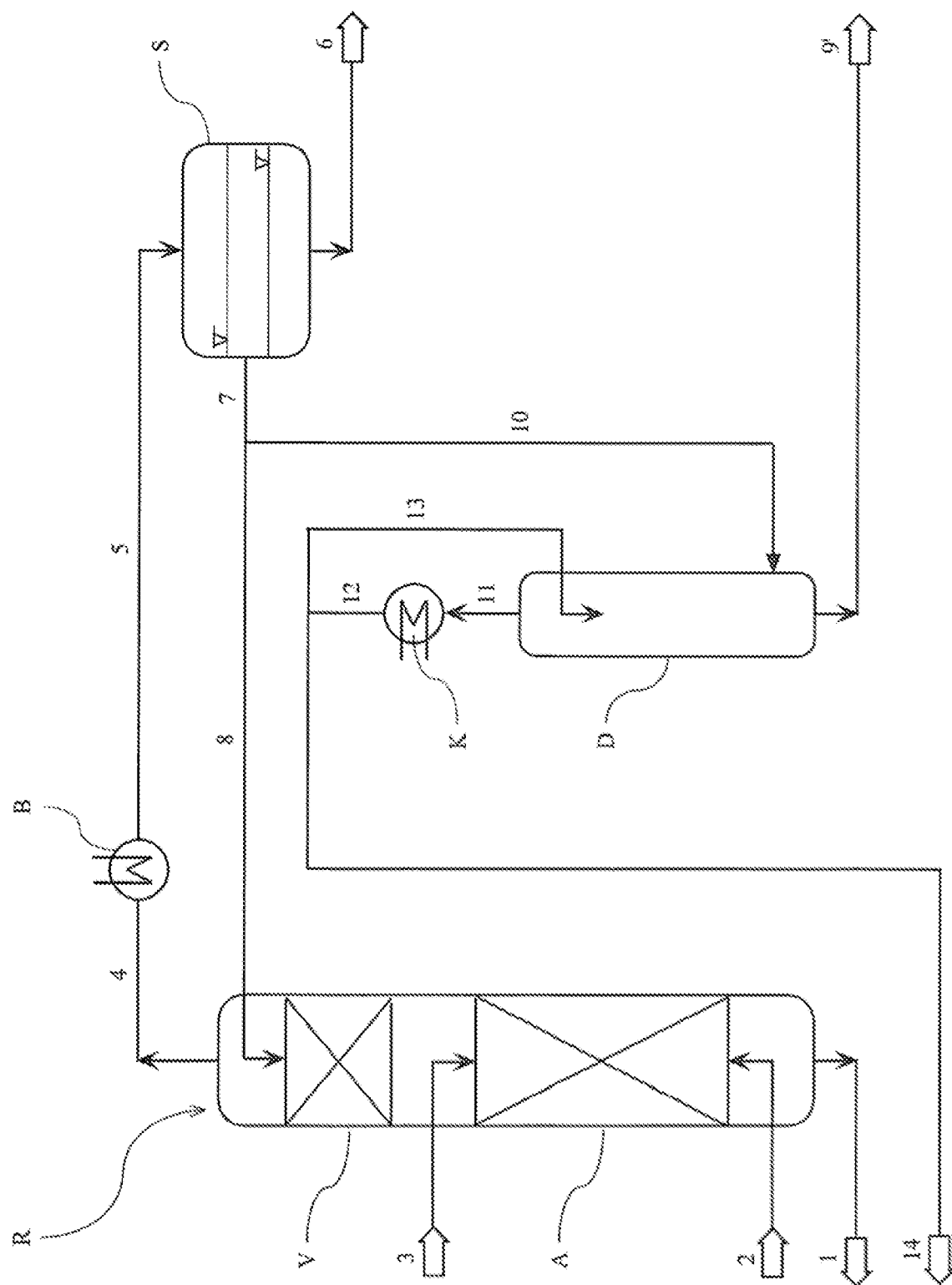


Fig. 3:

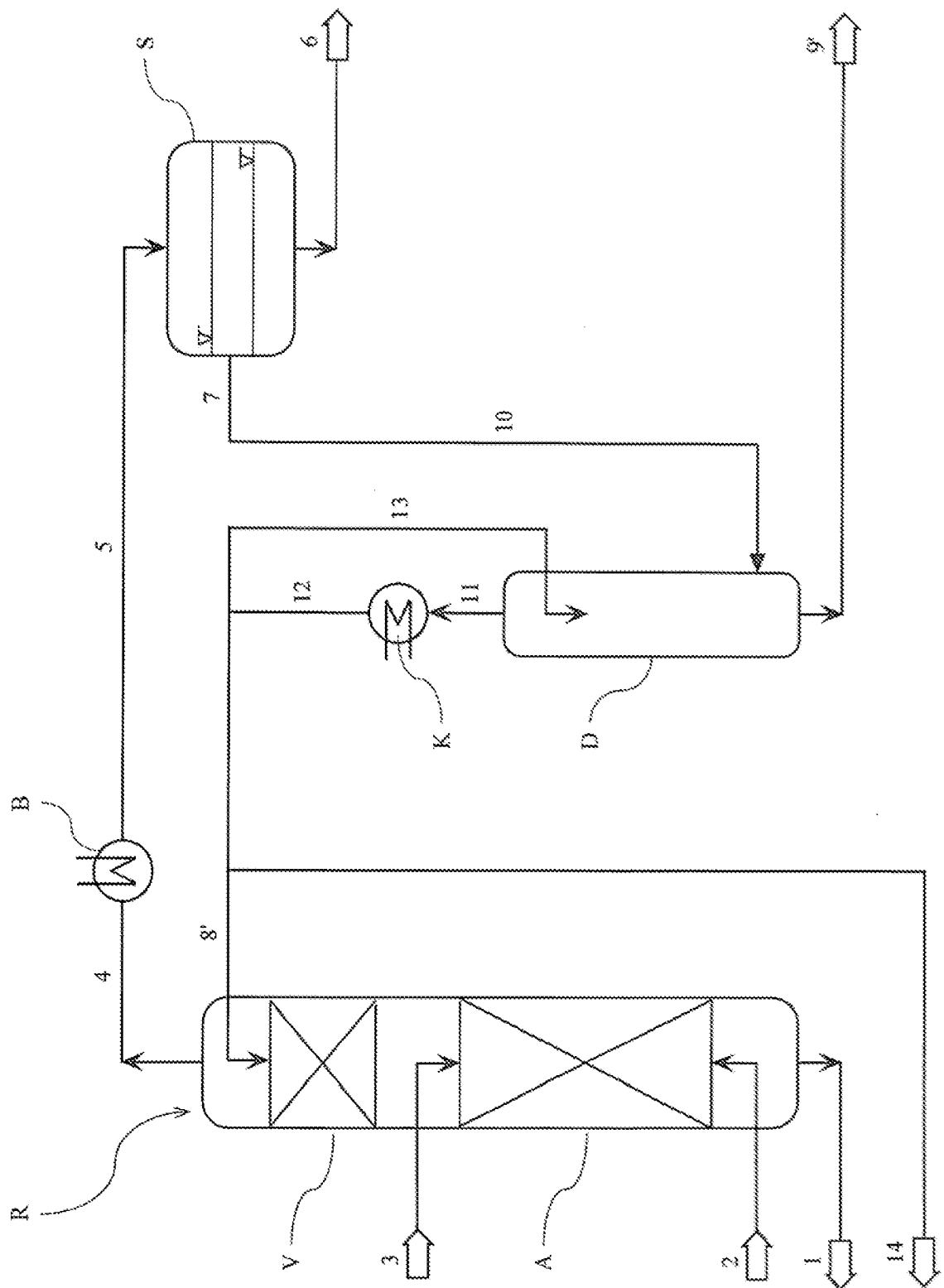


Fig. 4:

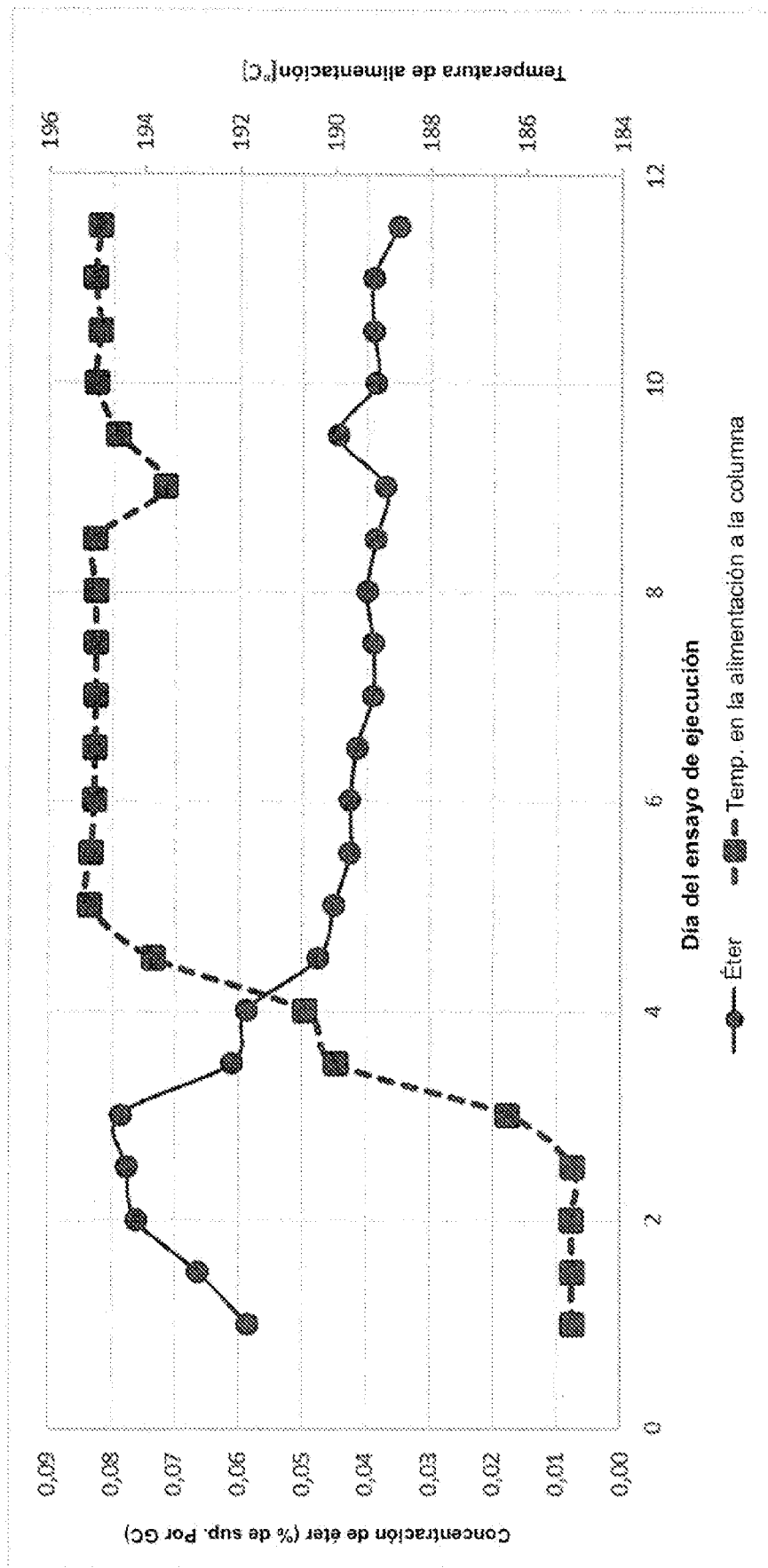


Fig. 5:

