

389870

389870
PATENTE DE INTRODUCCION

O.S. 22.844

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE 07
SUBCLASE C



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PRODUCCION DE ESTERES
DEL ACIDO O-FITALICO.

=====
Solicitante BADESCHE ANILIN- & SODA FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal
Alemana.

=====
La presente invención se refiere a un procedi-
miento realizado en continuo para la producción de és-
teres del ácido o-ftálico a partir de anhídrido ftálico
y alcoholes.

5.

En conocido el hecho de que se obtienen és-

389870



5. teres ftálicos a partir de anhídrido ftálico y alcoholes operando en presencia o ausencia de catalizadores, según procedimientos realizados en discontinuo en los que los alcoholes se emplean con preferencia en exceso. Resulta, sin embargo, difícil llevar a cabo estos procedimientos en forma continua ya que se forman fácilmente productos secundarios indeseados debido al desarrollo ligeramente reversible de la reacción y a que puede tener lugar una separación de agua del alcohol con formación de olefina.

10. Se ha descubierto ahora que a partir de anhídrido ftálico y un exceso de alcohol se obtienen de manera muy fácil y en forma continua ésteres de ácido o-ftálico y de alcoholes con puntos de ebullición superiores a 180°C pero inferiores a 250°C, si primero se mezcla, en la relación molar 0,8 a 1,2, anhídrido ftálico en estado fundido con el alcohol precalentado a una temperatura en aproximadamente 3 a 30°C inferior a su temperatura de ebullición, luego se añade un exceso de alcohol a la mezcla compuesta esencialmente por el monoéster del ácido ftálico y se completa la reacción, en caso dado en varias etapas, introduciendo calor hasta lograda la formación prácticamente completa del diéster, reciclando en caso dado el alcohol en exceso, después de destilado, al proceso.

15. El anhídrido ftálico en estado fundido con el alcohol precalentado a una temperatura en aproximadamente 3 a 30°C inferior a su temperatura de ebullición, luego se añade un exceso de alcohol a la mezcla compuesta esencialmente por el monoéster del ácido ftálico y se completa la reacción, en caso dado en varias etapas, introduciendo calor hasta lograda la formación prácticamente completa del diéster, reciclando en caso dado el alcohol en exceso, después de destilado, al proceso.

20. El anhídrido ftálico se emplea en las calidades técnicas usualmente disponibles, por ejemplo, en forma de escamas, de polvo fino o en forma líquida. Podrá contener reducidas cantidades de ácido ftálico, por ejemplo hasta un 5% aproximadamente. Se introduce en estado fundido en los recipientes de reacción.

25. Como alcoholes, se emplean en primer lugar los

30.



- alcoholes alifáticos saturados de cadena recta o ramificada, y cuyo punto de ebullición está comprendido entre 180 y 250°C. Son de interés particular los alcoholes de este tipo que contienen de 7 hasta 15 átomos de carbono.
5. A título de ejemplos se citan: n-octanol-(1), n-octanol-(2), 2-etilhexanol-(1), alcohol n--nonílico, alcohol decílico, los así llamados oxoalcoholes, es decir, mezclas de alcoholes de cadena ramificada con alcoholes lineales obtenidas por oxorreacción e hidrogenación, así como los
10. componentes de dichas mezclas, por ejemplo, isooctanoles, isononanoles, isodecanoles, undecanoles, tridecanoles. Los alcoholes pueden, en caso dado, contener como sustituyentes grupos inertes, por ejemplo, grupos alcoxi, en particular grupos metoxi o etoxi.
15. Las proporciones cuantitativas se eligen de manera que en la primera etapa 1 mol de anhídrido ftálico corresponda a aproximadamente 1 mol, por ejemplo 0,8 a 1,2 moles de alcohol. Se obtienen aún aproximadamente los mismos resultados al operar con proporciones
20. que se diferencian de las indicadas en hasta 10 mol % de exceso del uno u otro componente sobre cantidades equimolares. En la segunda etapa, el alcohol se introduce en una cantidad superior a la necesaria para la reacción, es decir, aquí se emplea siempre en un exceso, por ejemplo,
25. de hasta 2 veces la cantidad molar. Por regla general, sin embargo, es suficiente emplear un exceso de aproximadamente 1 mol de alcohol por mol de anhídrido ftálico.
30. Es esencial para la realización de la reacción el que el alcohol se alimente a la primera etapa en estado precalentado. La temperatura de precalentamiento deberá

389870



- ser tal que al llegar el alcohol en contacto con el anhídrido ftálico líquido se forme inmediatamente el semiéster y entre en ebullición el alcohol. Ello se consigue por regla general introduciendo el alcohol con una temperatura en 3 a 30°C inferior a su temperatura de ebullición. Existe la posibilidad de originar la reacción mediante la alimentación de calor adicional a esta etapa, pero entonces resulta dificultado el control de la reacción. En la segunda etapa, en donde tiene lugar la transformación del monoéster en diéster, es absolutamente imprescindible el suministro de calor desde afuera para asegurar que continúe la reacción.
- 5.
- 10.

- No hay inconveniente en emplear los catalizadores usuales, tales como ácido sulfúrico o ácido toluenosulfónico, pero es preferible llevar a cabo la reacción en ausencia de catalizadores por obtenerse entonces un producto más puro. En cambio, no es necesario ni tampoco ventajoso emplear un agente de arrastre inerte para eliminar el agua de reacción formada en el transcurso de la esterificación, es decir, el procedimiento se realiza de preferencia en ausencia de tales agentes de arrastre.
- 15.
- 20.

A título indicativo pero no limitativo, se representa en el dibujo adjunto un ejemplo de realización del nuevo procedimiento.

- Se introduce en el recipiente de reacción 1, por el conducto 2, el anhídrido ftálico fundido y, por el conducto 3, el alcohol a esterificar (relación molar aproximadamente 1:1). El alcohol se calienta en el precalentador 4 a una temperatura en 3 a 30°C aproximadamente inferior a su punto de ebullición. La reacción comienza
- 25.
- 30.



sin tardar en el recipiente de reacción 1, el alcohol entra en ebullición y es reciclado al reactor a través del refrigerador de reflujo 5. Por el conducto 6, se evacúa la mezcla de reacción en una cantidad que corresponde a la

5. proporción de materias de partida introducidas. El tiempo de permanencia en el recipiente de reacción 1 está comprendido entre aproximadamente 1 y 5 horas. La mezcla de reacción se compone esencialmente del semiéster del ácido ftálico. En el recipiente de reacción 7, continúa la

10. transformación después de añadidas nuevas cantidades de alcohol (conducto 8) aproximadamente a la temperatura de ebullición del alcohol respectivo. El recipiente 7 se calienta por vapor introducido en la camisa 9. Los vapores del alcohol en ebullición se licuan en el condensador

15. 10 para luego reciclarse al reactor. Este condensador 10 se mantiene ventajosamente a una temperatura a la que el vapor de agua o en caso dado los aceótropos conteniendo agua no son condensados. Para observar el desarrollo de la reacción se puede separar el agua por el refrigerador 11 y medir la cantidad obtenida. Una cantidad equivalente de producto de reacción alimentada al recipiente 7 se introduce, después de un tiempo de permanencia de 2 a 4 horas, por el conducto 12, en el recipiente 13 igualmente calentado (camisa de calentamiento 14). A este

20. recipiente se alimentan por el conducto 15, nuevas cantidades de alcohol para completar la reacción de esterificación a una temperatura próxima al punto de ebullición del alcohol o a una temperatura en hasta unos 20°C superior a dicho punto. La proporción de alcohol

25. evaporado se recicla a través del condensador 16 al reci-

30.



- piente 13 (en forma análoga al alcohol reciclado a través del condensador 10 al recipiente 7), mientras que en el refrigerador 17 se separa agua. El producto de la reacción conteniendo aún alcohol se lleva a través del conducto
5. 18, a una columna de neutralización 19 para ser purificado. El éster que contiene aún alcohol tiene un índice de ácido inferior a 10. Para eliminar estas reducidas cantidades de ácido se lo lava en contracorriente con una pequeña cantidad de lejía de sosa acuosa o de potasa introducida
10. por el conducto 20; se puede emplear, por ejemplo, una solución de carbonato de sodio al 10 % ó de lejía de hidróxido de sodio al 4 %. La solución alcalina acuosa se descarga por el conducto 21; por 22 se puede evacuar, después de hacer escapar los componentes volátiles, en particular
15. alcohol, con vapor caliente y eliminada la humedad, por ejemplo por calentamiento bajo presión reducida, un éster que responde a las exigencias más elevadas, es decir, presenta índices de coloración superiores a 85 (medidos en el fotómetro ELCO contra agua = 100).
20. El nuevo procedimiento ofrece grandes ventajas; se dispone ahora de un procedimiento continuo utilizable en la técnica para la producción de ésteres del ácido fté-
25. lico y, además, se logra aquí un aprovechamiento de energía hasta ahora desconocido. Otra ventaja reside en el hecho de que se puede efectuar la esterificación en ausencia de catalizadores, con lo que se evita la eliminación del catalizador, no tienen lugar las reacciones secundarias provocadas por el catalizador, y por fin, el alcohol en exceso se obtiene en una forma que permite reutilizarlo inmediatamente.
30. Además existe en este caso la posibilidad de separar,



por simple acidificación, por ejemplo con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, de la solución de lavado alcalina un semiester de ácido ftálico que puede ser reenviado al proceso tal cual.

5. Las partes indicadas en los ejemplos que siguen son, salvo indicación contraria, unidades por peso. La relación entre partes en peso y partes en volumen es la misma que la entre el kilogramo y el litro.

EJEMPLO 1

10. En una instalación de esterificación como la representada en la figura 1, se introducen en la caldera 1 de una capacidad de 20 partes por volumen, por el conducto 2, 1480 partes de anhídrido ftálico líquido y, por el conducto 3, 1300 partes de 2-etilhexanol a una temperatura de 178°C. La temperatura en la caldera 1 se fija, a una presión de 760 Torr, a 180°C. Con un tiempo de residencia medio de 3 horas, se introducen en el recipiente 7, por el conducto 6, 2760 partes/hora de mezcla de reacción. A través del conducto 8, se alimenta al mismo tiempo 1500 partes/hora de 2-etilhexanol en dicho recipiente 7. La mezcla de reacción se calienta en el recipiente 7 a una temperatura comprendida entre 195 y 200°C. A través del refrigerador 11 se descarga por hora 157 partes de agua. Después de un tiempo de residencia de 3 horas en el recipiente 7 la mezcla de reacción se envía por el conducto 12, al recipiente 13 mantenido más o menos a la misma temperatura. Por el conducto 15 se introducen por hora 450 partes de 2-etilhexanol. Del recipiente 13 son eliminadas por destilación aún 21 partes de agua/hora al pasar por el refrigerador 17. El éster bruto que después de un tiempo de resi-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

389870



- dencia de 3 horas está transformado en un 99 % se carga, pasando por el conducto 18, en la parte inferior de la columna de neutralización 19. El índice de acidez del éster bruto que contiene alcohol asciende a 1,4. La construcción de la columna de neutralización es la de una columna de platos perforados que tienen una capacidad de 5,1 partes (en volumen), ascendiendo la relación de diámetro a altura a 1;30. La columna va provista de 12 platos perforados. En contracorriente con el éster se alimenta a la cabeza de la columna, por el conducto 20, una solución de carbonato de sodio al 5 %. La cantidad de carbonato de sodio depende del índice de acidez y asciende, para un índice de acidez de 1,4 a 132 partes/hora. La temperatura de la columna asciende a aproximadamente 80°C/760 mm de Hg. Por 21 se evacúa la sal sódica disuelta del monoéster. 33 partes/hora de sal sódica están disueltas en 153 partes de agua/hora. De la cabeza de la columna 19 se descargan, por hora, 4537 partes de éster bruto neutro el cual es introducido, pasando a través del conducto 22 y con la ayuda de una bomba, en la parte superior de una columna de escape por arrastre con vapor (no representada en el dibujo). Esta columna tiene una capacidad de 5 partes en volumen, su relación diámetro: altura asciende a 0,8:1. Va provista de 10 platos de borboteo o campana; el alcohol en exceso y trazas de agua arrastrada son separados bajo una presión de 50 mm Hg y a una temperatura de 160°C. Por hora se escapan 646 partes de etilhexanol que contienen aún 6 partes de agua. El etilhexanol se añade al material en el conducto de entrada 3. Por la parte inferior de la columna de escape por arras-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tro de vapor se descargan 3880 partes/hora de ftalato de dietilhexilo que se introduce en un recipiente de reserva después de pasado a través de un filtro 22.

El ftalato de dietilhexilo presenta las características siguientes:

5.	Indice de coloración (medido en el fotómetro Elko)	97
	Indice de saponificación	290
	Indice de acidez	0,04
10.	Viscosidad en cp. a 20°C	73
	Volatilidad	≅ 0,25 %

EJEMPLO 2

Se opera en la misma instalación y bajo condiciones análogas a las del ejemplo 1, pero empleando isoocetanol en lugar del 2-etilhexanol. La neutralización en la columna 19 no se realiza con una solución de carbonato de sodio al 5 % (como en el ejemplo 1), pero con lejía de hidróxido de sodio al 3 %. Se añade por hora, a 4542 partes de éster bruto, por el conducto 20, 150 partes de lejía de hidróxido sódico y se descarga, por el conducto 21, 173 partes de solución salina. Se obtienen 3883 partes de ftalato de diisoocetilo con las características siguientes:

25.	Indice de coloración (medido en el fotómetro Elko)	93
	Indice de saponificación	290
	Indice de acidez	0,03
	Viscosidad en cp a 20°C	72,5
30.	Volatilidad	≅ 0,25 %

10
389870



-3

EJEMPLO 3

En una instalación como la descrita en el ejemplo 1, se prepara un ftalato de diisononilo a partir de anhídrido ftálico líquido e isononanol. La temperatura en el

5. recipiente 1. se fija en 180-185°C; los recipientes 7 y 13 se mantienen entre 195 y 200°C, aproximadamente. Con un tiempo de residencia medio de 3 horas en cada recipiente del sistema conectado en cascada se alimentan al recipiente 1, 1480 partes/hora de anhídrido ftálico líquido desde el conducto 2 y 1440 partes de isononanol desde el conducto 3. A través del conducto 6 se introduce la solución de éster bruto en la caldera 7; la alimentación al recipiente 13 se efectúa por medio del conducto 12. En el recipiente 7 se cargan 1600 partes de isononanol y en el recipiente 13, 560 partes de isononanol. Por medio del refrigerador 11, se separan 155 partes/hora de agua y, por medio del refrigerador 7, 23 partes/hora. El éster bruto que contiene aún alcohol transformado en un 99 % y que presenta un índice de acidez de 1;3, se somete al tratamiento posterior descrito en el ejemplo 1. En contracorriente con el éster se alimenta a la cabeza de la columna 19, 167 partes/hora de lejía de hidróxido sódico acuosa al 3 %. La temperatura en la columna se mantiene a 80°C/760 mm Hg. 35 partes/hora de sal sódica del monoéster se descargan en forma de 191 partes/hora de solución de sal. De la cabeza de la columna se descargan 4878 partes/hora de éster bruto neutro el cual se introduce en la parte superior de una columna de escape por arrastre de vapor de agua. El alcohol en exceso y las trazas de agua arras-

10.

15.

20.

25.

30.



tradas se separan aquí bajo una presión de 20 mm Hg y una temperatura de 160°C. Por hora se separan 710 partes de isononanol conteniendo aún 6 partes de agua y se añaden al alcohol en el conducto de entrada 3. Se obtienen 4162 partes de ftalato de diisononilo las cuales se introducen en un recipiente de reserva después de pasado un filtro.

	Indice de coloración	94
	Indice de saponificación	271
10.	Indice de acidez	10,05
	Viscosidad en cp a 20°C	140
	Volatilidad	≤ 25 %

EJEMPLO 4

En una instalación análoga a la descrita en el ejemplo 1 se hace reaccionar, bajo las condiciones de trabajo indicadas en el ejemplo 3, isodecanol y anhídrido ftálico. Contrariamente al ejemplo 3, se alimentan, por el conducto 3, 1580 partes/hora de alcohol, por el conducto 8, 1800 partes, y por el conducto 15, 570 partes. En la etapa de la eliminación del agua de reacción las proporciones entre los componentes permanecen sin variar; la neutralización se realiza, al igual que en el ejemplo 3, con lejía de hidróxido sódico al 3 %. De la columna 19 se descargan 5216 partes de éster bruto neutro del cual son eliminadas 780 partes por hora en forma de isodecanol en una columna de expulsión. Este alcohol se recicla al conducto 3. El rendimiento en ftalato de didecilo asciende a 4430 partes/hora. Las características son las siguientes:

30.	Indice de coloración	95
-----	----------------------	----



Indice de saponificación	254
Indice de acidez	0,06
Viscosidad en cp a 20°C	116
Volatilidad	≅ 25 %

5.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PRODUCCION DE ESTERES DEL ACIDO O-FTALICO; caracterizándose por lo siguiente:

15.

1.- Procedimiento continuo para la producción de ésteres del ácido o-ftálico, y de alcoholes con puntos de ebullición superiores a 180°C pero inferiores a 250°C, a partir de anhídrido ftálico y un exceso de alcohol, caracterizado porque se mezcla primero, en una relación molar de 0,8 a 1,2 el anhídrido ftálico líquido con un alcohol previamente calentado a una temperatura en aproximadamente 3 a 30°C inferior a su punto de ebullición, se añade luego a la mezcla compuesta esencialmente del monoéster del ácido ftálico, un exceso de alcohol, y se efectúa la reacción, en caso dado en varias etapas, con suministro de calor, hasta la formación practicamente completa del diéster, reciclando el alcohol en exceso en caso dado, después de destilado, al proceso.

20.

25.

30.

MG

389870

3 ABR 1971



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa la reacción sin emplear catalizadores de esterificación.

5. 3.- Procedimiento continuo para la producción de ésteres del ácido o-ftálico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10. /

Madrid,

- 3 ABR. 1971

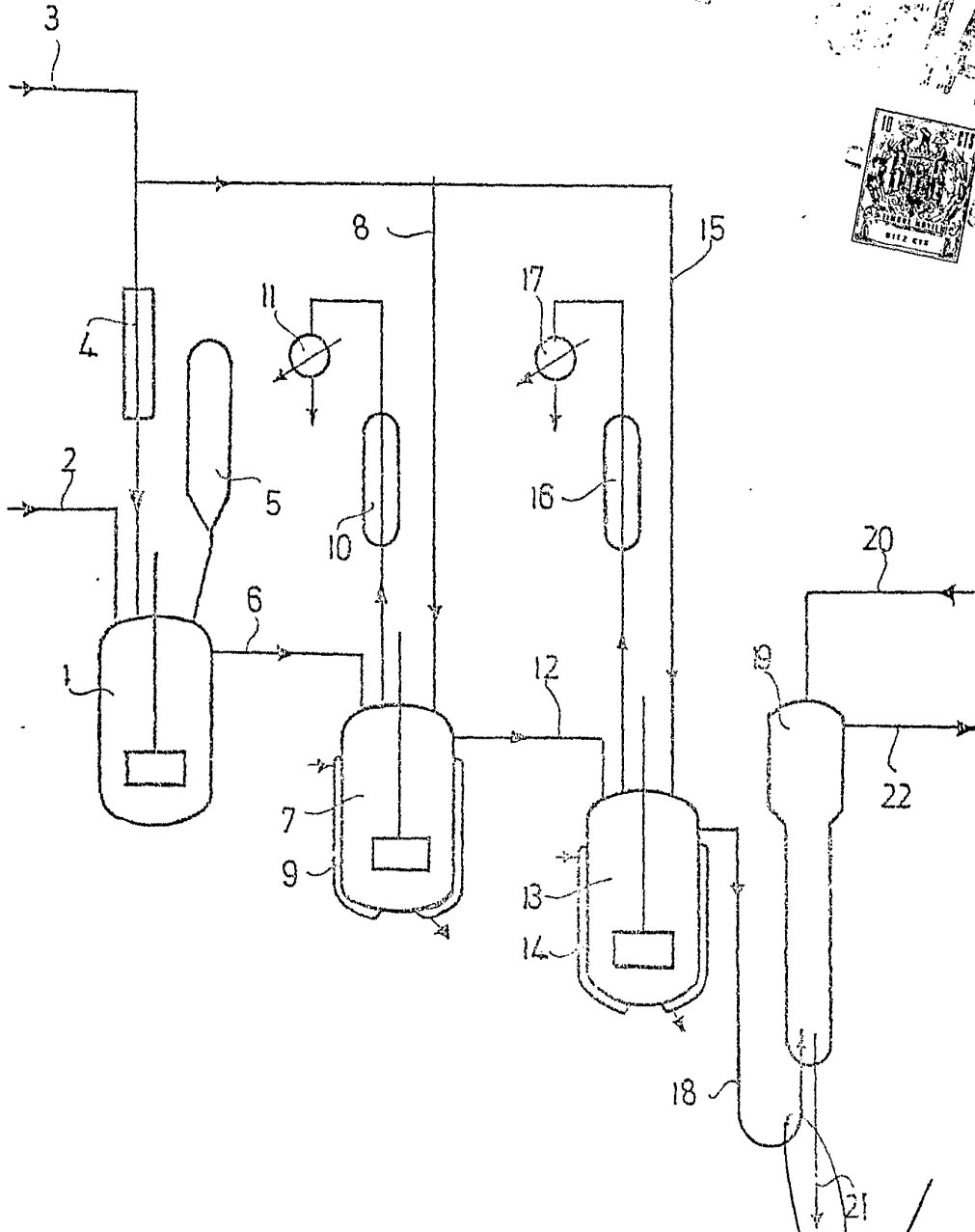
BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MODOY
a. n. Firmado: F. Hernández Rute

OME

ESCALA
VARIABLE

3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22.



Madrid

A. GOMEZ ACEDO Y MODELA

p. p. Firmado: E. Hernández Ruiz

ESCALA VARIABLE.