

433712

Ini. Cl.: <i>cofc</i>

PATENTE DE INVENCION
=====

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento continuo para la obtención de ésteres de diácidos orgánicos.

=====

Solicitante: COMPAÑIA ESPAÑOLA DE PETROLEOS, S.A., entidad española, residente en Avda. de América, nº 32, Madrid-2.

=====

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con un procedimiento continuo para la obtención de ésteres de diácidos orgánicos con 4 a 10 átomos de carbono y alcoholes con 4 a 14 átomos de carbono, a partir de los

ácidos o sus anhídridos y del alcohol correspondiente.

CAUSAS TECNICO-ECONOMICAS MOTIVADORAS DE LA INVENCION

5 Ya se conocen procedimientos para la producción de éstos
rés de los ácidos mencionados, tanto en forma continua como
discontinua, pero, en el proceso continuo realizado en la ac-
tualidad en una batería de reactores agitados, se presenta el
inconveniente de un gran volumen total de reactores y, espe-
cialmente, la necesidad de evaporar y condensar en cada reac-
10 tor una importante cantidad de alcohol que permita la elimi-
nación del agua producida en la reacción de esterificación y
que impediría el avance de ésta. Esto lleva a un considera-
ble desperdicio de energía, que incide muy desfavorablemente
en el coste variable de la operación.

15 Se ha descubierto ahora un procedimiento que evita los
inconvenientes antes mencionados, que, en síntesis, se basa
en efectuar la reacción en una serie de platos o recipientes
en los que sólo se aporta calor en el último de ellos (en el
sentido del flujo del producto), vaporizando una cantidad de
alcohol que se va poniendo sucesivamente en íntimo contacto
20 en contracorriente con el líquido contenido en los siguientes
platos o recipientes, especialmente diseñados para ese fin.
Por este procedimiento, se consigue un arrastre y eliminación
del agua en cada etapa, sin ningún consumo adicional de calor.
Al final, los vapores de alcohol y agua son condensados y el
25 agua separada en un decantador o similar y eliminada del sis-
tema; el alcohol, que aún contiene el agua de solubilidad, se
trata en contracorriente en unos platos adicionales con el va-
porizado, antes de ser condensado éste, devolviéndose perfec-
tamente seco al último recipiente de la serie, en donde será
30 vaporizado de nuevo.

TECNICA ANTERIOR

Hasta el presente, el proceso de reacción en continuo se verifica habitualmente en una serie de reactores en serie (generalmente cuatro), en los que el agua de reacción es eliminada a base de someterlos a ebullición bajo vacío, condensar el vaporizado y decantar el alcohol, que es reciclado saturado de agua al reactor, del agua que se elimina del sistema. En el primer reactor se alimentan el anhídrido o ácido y el alcohol, y en el último se obtiene el éster disuelto en alcohol y con una acidez residual muy baja.

VENTAJAS CON RESPECTO A LA TECNICA ANTERIOR

Los principales inconvenientes de la técnica anterior se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. Puesto que cada etapa de reacción significa un recipiente con su agitador, dispositivo calefactor, tuberías de vaporizado, condensador, decantador y tuberías de reciclo de alcohol, forzosamente, por imperativos económicos, el número de tales etapas será bajo (no más de cuatro). Dado que estas reacciones, aun con catalizadores adecuados, son relativamente lentas, el rendimiento en producto por unidad de volumen total depende grandemente del número de etapas en serie.

Así pues, esta limitación en el número de etapas no permite alcanzar un buen rendimiento por unidad de volumen de reactor, obligando a tener un volumen total de recipientes mayor que en caso de poder disponer de más etapas (hasta diez o quince).

2. La repetición de elementos accesorios (agitadores, dispositivos calefactores, condensadores, etc.) encarece la instalación proporcionalmente al número de etapas.

3. La necesidad de suministrar calor a cada etapa para vaporizar el alcohol y agua lleva a un considerable desperdicio de energía, tanto mayor cuanto mayor sea el número de etapas.

5 La presente invención evita de raíz estos inconvenientes ya que a un coste de inversión adicional mínimo permite ampliar el número de etapas hasta donde sea necesario y, por su integral aprovechamiento de la energía calórica, reduce el calor necesario al valor aproximado de una sola etapa de la técnica anterior y, por tanto, consigue:

- 10
1. Inversión en equipo menor (dependiendo del tamaño de la instalación).
 2. Rendimiento energético mucho mayor y, por tanto, coste variable de operación menor.
 - 15 3. Equipo más compacto y, por tanto, mejor posibilidad de colocación en planta, con el consiguiente ahorro de espacio, tuberías, estructuras, etc.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

20 Como antes se ha mencionado, la presente invención se relaciona con un procedimiento continuo para la obtención de ésteres de ácidos orgánicos con alcoholes, que se caracteriza por el especial diseño de la unidad de reacción. Para ilustrar mas detalladamente el procedimiento de la invención se hace referencia al dibujo adjunto el cual muestra un diagrama de flujos del proceso en cuestión.

25 El ácido o su anhídrido (indistintamente) 1 se pone en contacto con el alcohol 2 en un recipiente de mezcla previa R-1 en las cantidades adecuadas.

30 En el recipiente de mezcla R-1 se introduce solamente la cantidad precisa de alcohol para ajustar las condiciones

físico-químicas a las óptimas para la cinética de la reacción, a través del reflujo al mismo 2 que se deshidrata en C-2.

La alimentación de anhídrido 1 al recipiente de mezcla R-1 tiene convenientemente una temperatura en la gama de 80 a 150°C aproximadamente, mientras que el reflujo de alcohol 2, procedente del deshidratador C-2, se alimenta al recipiente de mezcla R-1 a una temperatura en la gama de 90 a 170°C aproximadamente. Convenientemente, el deshidratador C-2 está constituido por una serie de etapas de contacto cuyo número oscila preferiblemente entre 2 y 4.

En el recipiente R-1 se efectúa parte de la reacción, juntamente con el proceso de mezcla de ámbos reactivos. Adecuadamente, esta reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 130 y 220°C aproximadamente, realizándose la reacción bajo vacío o a presión atmosférica. En general, la presión de reacción en R-1 oscila entre 400 y 760 mm Hg aproximadamente.

El propio calor de reacción vaporiza parte del alcohol y, con una pequeña adición de calor exterior, se obtiene la cantidad de vaporizado 3 suficiente para eliminar el agua formada por la fracción reaccionada en esta etapa previa. Este vapor se envía al circuito principal para ser condensado en un condensador común y único I-1 para todo el sistema. La mezcla íntima de los dos reactivos 4 se alimenta, por vía de la bomba P-1 la primera etapa del reactor propiamente dicho C-1, en el que fluye por gravedad a lo largo de los platos o etapas sucesivas, hasta llegar en el fondo a un recipiente hervidor I-2, en el que, por medio de un dispositivo calefactor, se introduce la cantidad de calor necesaria para vaporizar la cantidad suficiente de alcohol, cuyo vapor recorre el

camino inverso del líquido, poniéndose en contacto con él, de modo que abandone cada etapa de contacto tan cerca del equilibrio termodinámico como sea posible.

5 El número de platos o etapas sucesivas de que consta el reactor C-1, oscila con preferencia entre 10 y 16 aproximadamente, y la reacción se efectúa en el mismo a una temperatura de 130 a 200°C aproximadamente, mientras que en el recipiente hervidor I-2 la temperatura puede oscilar entre 135 y 230°C aproximadamente. La presión, tanto en el reactor C-1 como
10 en el recipiente hervidor I-2, es subatmosférica, estando comprendida con preferencia entre 250 y 600 mm de Hg aproximadamente.

Dado que el agua y el alcohol forman una mezcla azeotrópica heterogénea de punto de ebullición inferior a cualquiera de los dos compuestos, el vapor se irá progresivamente enriqueciendo en el agua que extrae de cada etapa, consiguiéndose así el efecto deseado, utilizando las especiales propiedades de los equilibrios líquido-vapor para evitar un nuevo consumo de calor exterior en cada etapa.

20 El vapor que abandona la primera etapa se lleva a una pequeña columna de deshidratación 7, en la cual como reflujo se introduce el alcohol saturado de agua separado en el decantador T-2, que es así prácticamente deshidratado, conduciéndose éste entonces por el conducto 9, directamente al recipiente hervidor I-2. El vapor enriquecido en el azeotropo 10, se
25 condensa en I-2 conjuntamente con el vapor 11 procedente del recipiente de mezcla de los reactivos, como ya se ha indicado, se decanta el agua 12 y el alcohol se recicla, por medio de un dispositivo especial de control, de forma proporcional, a
30 los caudales de vapor procedentes de ambas partes.

La temperatura de dicha columna de deshidratación 7 oscila preferiblemente entre 90 y 170°C aproximadamente, siendo la presión en la misma igual a la del conjunto de reactor C-1 y recipiente hervidor I-2, es decir de 250 a 600 mm de Hg aproximadamente. El decantador T-2 opera preferiblemente a una temperatura comprendida entre 40 y 60°C aproximadamente.

El producto 13 se recoge en el recipiente hervidor I-2 disuelto en un exceso de alcohol necesario para la buena marcha de la reacción. El alcohol de reposición preciso para conseguir un funcionamiento estacionario, e igualar el balance, es decir la cantidad estequiométrica mas el exceso preciso, se añade directamente en el recipiente decantador T-2 por el conducto 14.

A la salida del reactor C-1 se aprovecha el calor sensible de los productos, para recuperar parte del exceso de alcohol en un flash a vacío T-1 lo que representa un nuevo ahorro de energía. A continuación, el producto se enfría en I-3 cediendo su calor al flujo de alcohol 15 que regresa al recipiente de mezcla R-1 desde el decantador T-2. El catalizador 6, cuando es preciso, se añade en cabeza del reactor C-1.

El producto obtenido en el reactor debe neutralizarse y filtrarse 16 para eliminar el ácido no reaccionado y, posteriormente, destilarse o hacer un arrastre por vapor para eliminar el exceso de alcohol.

EJEMPLOS DE REALIZACION PRACTICA DE LA INVENCION

Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran la invención y muestran como puede ser puesta en práctica.

EJEMPLO 1

Síntesis del ftalato de dioctilo (D.O.P) a partir del anhídrido ftálico y 2-etil-hexanol, catalizada por ácidos minerales, orgánicos o bien compuestos organometálicos adecuados.

En el recipiente de mezcla se introducen 498,8 partes, por unidad de tiempo, de anhídrido ftálico fundido a unos 150°C, y, como reflujo al mismo, se añaden alrededor de 2.240 partes en peso de alcohol. Del recipiente se eliminan, con el vapor, del orden de 83 partes de agua cuando se trabaja a unos 190°C.

La mezcla resultante se pasa al reactor, donde se adiciona el catalizador, que puede ser, por ejemplo, de 3 a 5 partes de ácido para-toluenosulfónico o cualquier otro de los citados. El reflujo de alcohol al hervidor deberá ser del orden de 1.700 partes como máximo, con lo que, a una temperatura entre 190 y 210°C, se eliminarán con el vapor unas 54 partes de agua. En el decantador se obtienen unas 68 partes de agua como fase pesada.

A la salida del reactor se obtienen 1.283 partes de D.O.P. con una acidez equivalente a 28 partes de ftalato ácido de octilo no reaccionado diluidos en un 20-25% de alcohol.

La cantidad de alcohol a reponer en el decantador será de 1.190 partes en peso, por unidad de tiempo.

La mezcla de diéster y alcohol se lleva a un sistema de recuperación del exceso de alcohol y purificación convencional.

EJEMPLO 2

Síntesis del ftalato de isodecilo a partir de anhídrido ftálico e isodecanol.

Se introducen 100 partes en peso, por hora, de anhídri-
do ftálico, con una reposición de alcohol de unas 246 partes
en peso. Se obtiene una cantidad de diéster en bruto de 294
partes en peso. El proceso sigue las mismas líneas generales
que en el ejemplo anterior, ajustando las cantidades a las
descritas.

EJEMPLO 3

Síntesis del ftalato de butilo a partir de anhídrido
ftálico y butanol.

Por 100 partes de anhídrido ftálico se utilizan unas
120 partes de butanol, obteniéndose 185 partes de éster.

Del mismo modo se obtiene el maleato de butilo, a par-
tir de anhídrido maléico y butanol, y adipato de di-isobuti-
lo, a partir del ácido adípico e isobutanol.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-
ren su principio fundamental, siendó lo que constituye la
esencia del referido invento y por lo que se solicita Paten-
te de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO
CONTINUO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE DIACIDOS ORGANICOS;
caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento continuo para la obtención de és-
teres de diácidos orgánicos, a partir de ácidos dicarboxíli-
cos con 4 a 10 átomos de carbono, o sus anhídridos, y alcoho-
les con 4 a 14 átomos de carbono, aproximadamente; caracteri-
zado porque en una primera fase, se hace reaccionar previa-
mente dicho ácido, o su anhídrido, en un recipiente de reac-

ción, con el alcohol, procedente como reflujo al mismo des-
de un recipiente de deshidratación; en una segunda fase, la
mezcla de reacción previa se alimenta a un reactor propiamen
te dicho, constituido por una serie de platos o recipientes
5 en los que solo se aporta calor al último de ellos en el sen-
tido del flujo de producto, fluyendo por gravedad y entrando
en reacción, en contracorriente, con un reflujo de alcohol
alimentado al último plato o recipiente del reactor y vapori-
zado por la citada aportación de calor; en una tercera fase,
10 el vapor que abandona el primer plato, constituido por una
mezcla azeotrópica de alcohol y agua, se introduce a una pe-
queña columna de deshidratación en donde entra en contacto,
en contracorriente, con un reflujo de alcohol saturado en
agua separado en un decantador auxiliar el cual se alimenta
15 con vapor enriquecido en azeotropo procedente de la columna
de deshidratación y con el vapor procedente de la reacción
previa de la primera fase, previamente condensados; en una
cuarta fase, la corriente de alcohol seco, obtenida en la ci-
tada pequeña columna de deshidratación, se recicla como reflujo
20 jo al último plato o recipiente del reactor; en una quinta fa-
se, se extrae por el fondo del reactor una corriente de pro-
ducto éster que se somete a un flash a vacío para recuperar
parte del exceso de alcohol y a un enfriamiento por intercam-
bio térmico con un flujo parcial de alcohol saturado en agua
25 separado en el citado decantador, cuyo flujo de alcohol se
recicla entonces al recipiente de reacción previa de la pri-
mera fase; y en una sexta fase, el producto éster enfriado se
somete a un proceso de purificación.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
30 rizado porque en la reacción previa de la primera fase, se in

introduce solamente la cantidad precisa de alcohol para ajustar las condiciones físico-químicas a las óptimas para la cinética de la reacción.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido o anhídrido se alimenta a la reacción previa de la primera fase a una temperatura de 80 a 150°C aproximadamente.

10 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol se alimenta a la reacción previa de la primera fase a una temperatura de 90 a 170°C aproximadamente.

15 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción previa de la primera fase se efectúa a una temperatura de 130 a 220°C aproximadamente, bajo una presión que oscila entre 400 y 760 mm Hg, aproximadamente.

20 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de la segunda fase se efectúa a una temperatura de 130 a 200°C aproximadamente, bajo una presión de 250 a 600 mm Hg aproximadamente.

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque el número de platos o recipientes del reactor de la segunda fase, está comprendido entre 10 y 16.

25 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 6 y 7, caracterizado porque la aportación de calor al último plato del reactor se lleva a cabo por un recipiente hervidor, operado a una temperatura de 135 a 230°C aproximadamente y una presión de 250 a 600 mm Hg aproximadamente.

30 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la pequeña columna de deshidratación de la ter-

cera fase se opera a una temperatura de 90 a 170°C aproximadamente y una presión de 250 a 600 mm Hg aproximadamente.

5 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el decantador de la tercera fase se opera a una temperatura de 40 a 60°C aproximadamente.

10 11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 10, caracterizado porque en el decantador se introduce el alcohol de reposición necesario para conseguir un funcionamiento estacionario e igualar el balance, es decir la cantidad estequiométrica mas el exceso preciso.

15 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de la segunda fase se efectúa en presencia de un catalizador de esterificación, alimentado por cabeza del reactor.

15 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el catalizador se elige entre ácidos minerales, ácidos orgánicos y compuestos organometálicos.

20 14ª.- Procedimiento continuo para la obtención de ésteres de diácidos orgánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

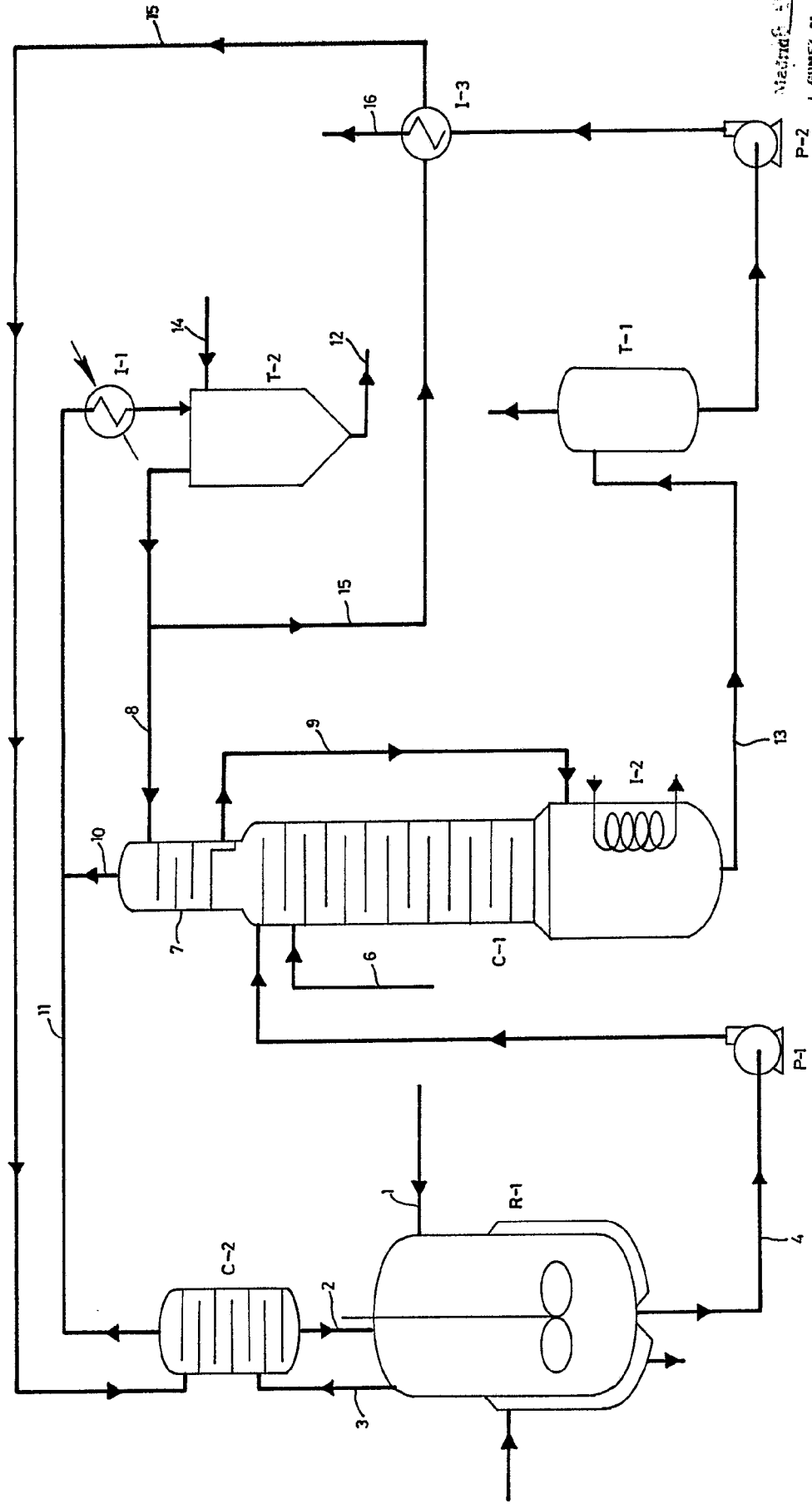
Esta Memoria consta de 12 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

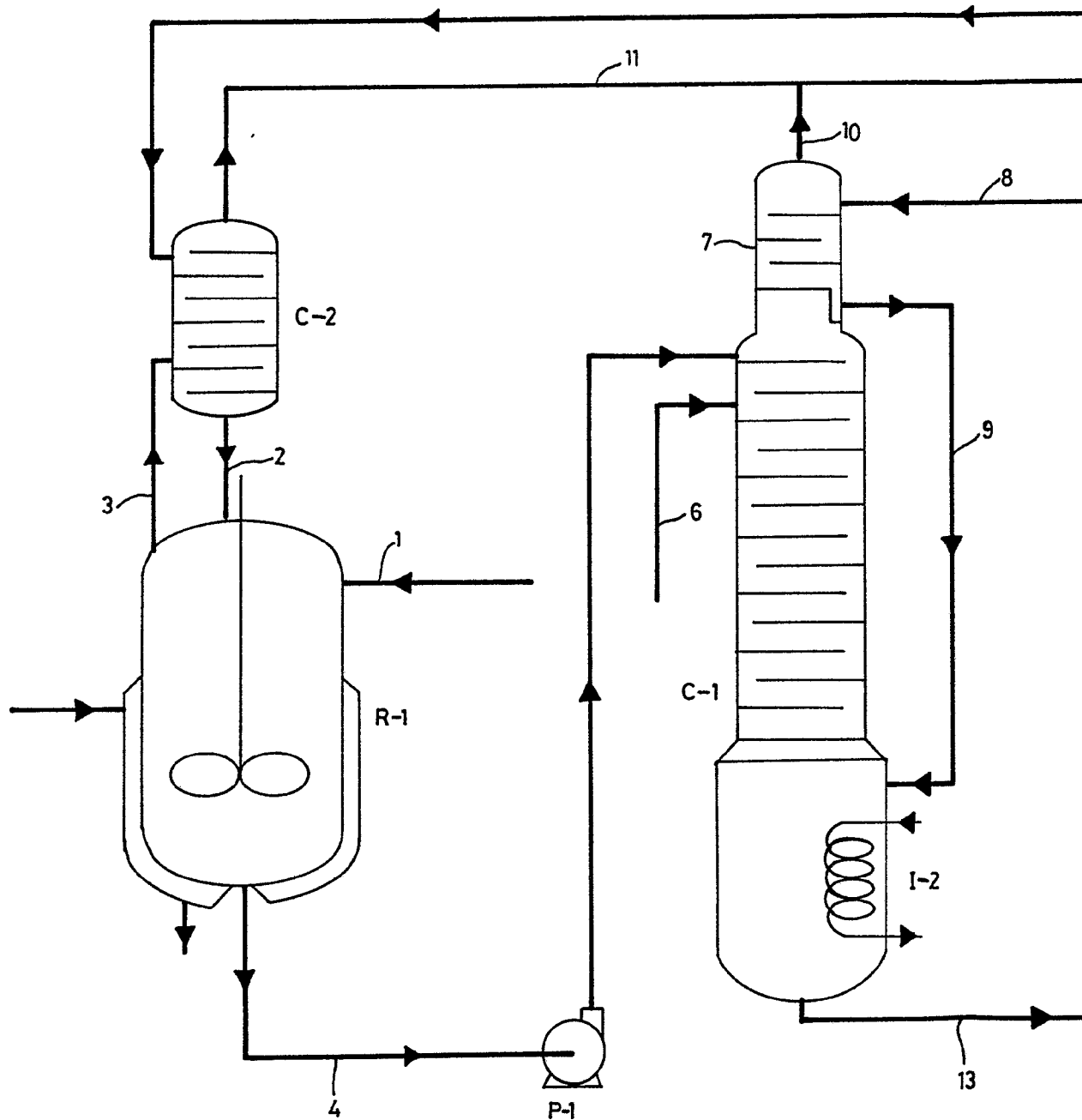
10 ENE. 1975

25 COMPAÑIA ESPAÑOLA DE PETROLEOS, S.A.

J. GÓMEZ AGÜERO Y RUBEN
Firmados L. Góme Ferrández



Madrid, 1 de Mayo, 1976
L. GOMEZ ALZOLA I INUBIA
P. de Estudios y Control Funcional



ESCALA VARIABLE.

