

369484

P - 42.077

HSz "Boden-Regelung"

A Nr: 5479

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C07</u>	<u>C08</u>
SUBCLASE <u>C</u>	<u>G</u>

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Reuterweg 14, Frankfurt (Main), República
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA TRANSESTERIFICACION
CONTINUA DE ESTERES ALCOHILICOS DE ACIDOS DICARBOXILICOS
CON DIOLES" (Clase Internacional C07c C08g)



La memoria de patente austríaca 262.323 describe un procedimiento y un dispositivo para la transesterificación continua de ésteres de ácidos dicarboxílicos con dioles, especialmente de tereftalato de dimetilo con etilén-glicol. En este procedimiento conocido, la mezcla de reacción líquida a base del éster de ácido dicarboxílico fundido y del diol es hecha reaccionar en estrechos canales de circulación y en este caso es calentada desde fuera por un medio de caldeo líquido o en forma de vapor, por ejemplo difenilo. Los estrechos canales de circulación están configurados -similarmente a una columna de destilación- en forma de platos individuales dispuestos uno encima del otro. Este procedimiento conocido posee la desventaja de que, a causa de la construcción del dispositivo las temperaturas de los diversos platos se pueden acomodar sólo de mala manera a las exigencias de una transesterificación realizada de modo continuo. Sin embargo, con ello, este procedimiento se hace sensible frente a las más pequeñas oscilaciones en la entrada de los dos participantes en la reacción, éster alcohólico de ácido dicarboxílico y diol, tal como aparecen por ejemplo ya por las diferentes temperaturas externas en trabajo de día y noche, o en trabajo de verano e invierno. Estas diferencias de temperatura pueden evitarse solamente mediante dispositivos costosos e incluso también sensibles. Además, es necesario separar el diol que se evapora en la transesterificación juntamente con el alcohol alcohólico que se libera y las porciones del éster alcohólico de ácido dicarboxílico que también se evapo-



ran conjuntamente, mediante destilación fraccionada del alcohol alcohílico, e introducir nuevamente el diol y el éster alcohílico de ácido dicarboxílico en el proceso de transesterificación. Un desplazamiento de las condiciones de reacción en el reactor de transesterificación conduce forzosamente también a oscilaciones en la destilación, causadas por una carga oscilante de la columna, tanto en lo que se refiere a la cantidad como también a la composición del vapor. No obstante, oscilaciones en la destilación conducen nuevamente a oscilaciones renovadas y reforzadas en el reactor de transesterificación propiamente dicho.

La meta del presente invento es evitar estas desventajas de modo sencillo y rentable, sin tener que establecer en este caso exigencias especiales en cuanto a los dispositivos de regulación que se utilicen.

El invento concierne a un procedimiento para la transesterificación continua de ésteres alcohólicos de ácidos dicarboxílicos con dioles, especialmente para la transesterificación de tereftalato de dimetilo con etilén-glicol, utilizando catalizadores. El procedimiento de acuerdo con el invento está caracterizado porque la temperatura se eleva a lo largo del camino de circulación de la mezcla de reacción, se mide en un punto de trabajo del perfil de temperaturas que se constituye, se utiliza para la dosificación de los productos de partida, y con ello se mantiene constante la temperatura del punto de trabajo.

El invento concierne también a un dispositivo para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento.



De acuerdo con el presente invento, la transesterificación continua de ésteres alcohólicos de ácidos dicarboxílicos con dioles se realiza de tal manera que la temperatura de la mezcla de reacción aumenta desde la entrada en el reactor hasta abandonar el reactor. Esto significa que la temperatura a lo largo del camino de circulación de la mezcla de reacción es progresivamente elevada. Con ello se logra que el alcohol que se separa durante la transesterificación sea separado de modo casi uniforme, referido al camino de reacción o camino de circulación que se encuentra disponible para la reacción. En el reactor se constituye a lo largo del camino de circulación un perfil de temperaturas. En la figura 1 está representado un sistema de ejes, en el cual están representadas, en las abscisas, la longitud L del camino de circulación dentro del reactor, y en las ordenadas, la temperatura de la mezcla de reacción. La curva 1 representa esquemáticamente el perfil de temperaturas ideal característico, que se constituye si la reacción de transesterificación, con una longitud de circulación dada y con una temperatura inicial T_f dada y una temperatura final T_e dada se lleva a cabo de modo óptimo. El invento se basa en el conocimiento de que el perfil de temperaturas 1, que se constituye en el caso de una conducción óptima de la reacción, es utilizado para la dosificación de los productos de partida, y de esta manera el curso óptimo de la reacción puede ser asegurado en un tiempo de duración cualquiera, independientemente de las oscilaciones externas.

En una transesterificación realizada de modo con



tinuo, con una longitud L dada del camino de circulación, con
unas temperaturas inicial y final dadas T_F y T_E , sólo con una
única proporción que se puede fijar matemáticamente con exactitud,
de los participantes en la reacción, se puede obtener
5 la curva ideal 1 y mantener estable su posición durante largo
tiempo. Si se introduce en el reactor, por ejemplo por
inevitables oscilaciones del dispositivo de dosificación, algo
más de diol que lo que corresponde a esta proporción, la
posición de la curva 1 no permanece estable sino que comienza,
10 según la magnitud del exceso de diol, a desplazarse en
el sentido de la curva 2. Sin nuevas medidas opuestas, el
perfil de temperaturas se desplazará cada vez más hacia la
derecha, ya que el glicol en exceso se enriquece o concentra
cada vez más en la zona del comienzo de la reacción. Con
15 ello, el procedimiento es cargado energéticamente de modo
cada vez más intenso, y se llega a un desplazamiento de todas
las condiciones de trabajo así como a un empeoramiento
del rendimiento espacio-tiempo del reactor.

Si se añade al reactor, por oscilaciones del dispositivo
20 positivo de dosificación o por oscilaciones de la destilación
conectada a continuación, demasiado poco diol, el perfil de
temperaturas ideal 1 se desplaza hacia la izquierda en el
sentido de la curva 3. La mezcla de reacción se empobrece
en diol, lo cual también conduce a un desplazamiento
25 de las condiciones de trabajo y a un empeoramiento del grado
de reacción o transformación.

Las oscilaciones de éster alcohólico de ácido dicarboxílico
introducido influyen también evidentemente en



un desplazamiento del perfil de temperaturas ideal 1, hacia la derecha o hacia la izquierda. Si se mide entonces, en el lugar A de la longitud característica del camino de circulación, la temperatura T_A , un exceso de diol, tal como se puede ver en la figura 1, da lugar a una reducción de la temperatura ideal T_{A1} en dirección hacia el valor T_{A2} . Un déficit de diol da lugar correspondientemente a una elevación de la temperatura ideal T_{A1} en dirección hacia el valor T_{A3} . De acuerdo con el presente invento, la temperatura T_A en el lugar del punto de trabajo A es una medida de la cantidad presente de diol o de la magnitud de la proporción de diol a éster de ácido dicarboxílico, y por lo tanto es apropiada para accionar de manera de por sí conocida órganos de regulación, que influyen sobre la cantidad de diol añadida dosificadamente de tal manera que se mantiene constante la temperatura ideal T_{A1} . De esta manera se logra que el perfil de temperaturas ideal 1 sea estabilizado en su posición y con ello se mantengan constantes a fin de cuentas las condiciones de reacción óptimas. Las oscilaciones que aparecen en la proporción de las sustancias de partida entre sí son detectadas con seguridad automáticamente de manera simple y rentable. El procedimiento de acuerdo con el invento permite, sin perjudicar la constancia de la transesterificación, hacer la proporción de diol a éster de ácido de dicarboxílico tan pequeña que en la policondensación conectada a continuación de modo usual sólo resulte un mínimo de glicol de desdoblamiento.

En la realización del procedimiento de acuerdo



con el invento no es necesario regular las cantidades añadidas dosificadamente de los dos productos de partida, éster alcohólico de ácido dicarboxílico y diol. Es suficiente regular la dosificación de un producto de partida. A causa de
5 la exigencia, generalmente válida, de mantener constante la cantidad del producto de transesterificación que sale de la transesterificación realizada de modo continuo, se regulará solamente la cantidad de diol.

En el caso de la realización práctica del procedimiento, el punto de trabajo A, en el cual se mide la temperatura que sirve para la dosificación de los productos de partida, es situado convenientemente de tal manera que se encuentre en el margen de la mayor pendiente del perfil de temperaturas de la curva 1. Con ello se logra que ya un pequeño desplazamiento de la curva 1 produzca una variación relativamente grande de la temperatura medida. Por lo tanto, se medirá la temperatura en el reactor de transesterificación -
15 aproximadamente entre el primer y segundo tercio del camino de reacción global mediante un dispositivo de por sí conocido, y se utilizará para la regulación de la dosificación de los productos de partida. Dispositivos apropiados para la regulación dependiente de la temperatura son conocidos y se pueden obtener en el comercio.
20

Para que la temperatura medida en el punto de trabajo escogido resulte una medida inequívoca de la proporción de los productos de partida introducidos en el reactor de transesterificación, es necesario mantener constante la temperatura inicial T_F o la temperatura final T_E del perfil
25



de temperaturas 1. La temperatura final T_E puede ser mantenida constante de manera sencilla, introduciendo el medio de caldeo, que calienta el reactor en contracorriente con el flujo de la mezcla de reacción, con temperatura constante en el reactor de transesterificación. Con ello se fija la temperatura T_E del punto final E del perfil de temperaturas. Es posible utilizar la diferencia de temperaturas entre el punto de trabajo A y el punto final E para regular los productos de partida que se han de dosificar, en lugar de utilizar la temperatura T_A , medida en el punto de trabajo A, directamente para la regulación de los productos de partida añadidos dosificadamente. Sin embargo, esta variante del invento presupone también una medición de la temperatura en el punto de trabajo, y se encuentra dentro del campo del invento.

Puede ser conveniente, por ejemplo en el caso de la utilización de determinados catalizadores, fijar también la temperatura T_F del punto de partida F del perfil de temperaturas. No obstante, tal como se desprende de la figura 1, sólo por fijación de las temperaturas inicial y final T_F y T_E no es posible fijar el perfil de temperaturas 1 de la reacción óptima y con ello la reacción óptima propiamente dicha. Para esto se hace precisa la medición según el invento de la temperatura en un punto de trabajo del perfil de temperaturas para dosificar los productos de partida. La reacción de transesterificación se lleva a cabo en presencia de los catalizadores conocidos y apropiados para la realización de la reacción de transesterificación.



En las siguientes realizaciones, que sirven para explicar con más detalle el procedimiento de acuerdo con el invento para transesterificar ésteres alcohólicos de ácidos dicarboxílicos con dioles, especialmente tereftalato de dimetilo con etilén-glicol, y el dispositivo para llevar a cabo este procedimiento, se cita solamente el caso en que se regula sólo la cantidad de diol añadida dosificadamente. Sin embargo, la extensión del invento no está limitada a este caso. Análogamente, también es posible regular la cantidad de éster alcohólico de ácido dicarboxílico añadida dosificadamente o regular la dosificación de los dos productos de partida.

En la figura 2 está representada esquemáticamente y a título de ejemplo una instalación para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento. Consiste esencialmente en el reactor de transesterificación 10 con la columna 11 necesaria para separar los componentes de más alto punto de ebullición, diol y éster alcohólico de ácido dicarboxílico, del alcohol alcohólico resultante. En el lugar 12, el alcohol alcohólico abandona el procedimiento. Los productos de partida, éster de ácido dicarboxílico 13 y diol 14, son introducidos a partir de las bombas de dosificación 15 y 16 de modo continuo, a través de la conducción 17, en el plato superior del reactor 10. Los diversos platos del reactor 10 son calentados con un medio de caldeo líquido, por ejemplo difenilo, el cual penetra por la bomba de circulación 18, a través del calentador 19 y la conducción 20, en el dispositivo de caldeo del plato inferior del reactor 10,



y abandona nuevamente el reactor junto al plato superior a través de la conducción 21. La temperatura de entrada del difenilo es mantenida constante por el circuito de regulación TC-3 de modo de por sí conocido, y la cantidad de difenilo a través del reactor es mantenida constante mediante el circuito de regulación TC-2 con ayuda de la válvula de regulación 22.

La regulación de la cantidad de difenilo a través del circuito de regulación TC-2 permite acomodar el punto inicial del perfil de temperaturas de acuerdo con la figura 1 al catalizador que se utiliza en cada caso.

La proporción de los productos de partida es regulada por el circuito de regulación TC-1, que mide la temperatura T_A del punto de trabajo A del perfil de temperaturas que se constituye de acuerdo con la figura 1 sobre un plato medio de la columna y con ello en el margen de la mayor pendiente del perfil de temperaturas, mediante un dispositivo de regulación de por sí conocido, por ajuste de la cantidad de alimentación del diol, de modo que permanece constante el valor nominal establecido T_{A1} .

Cuando no es necesario acomodar el punto inicial del perfil de temperaturas de acuerdo con la figura 1, también es posible, tal como ya se ha indicado, utilizar la diferencia de temperaturas entre los circuitos de regulación TC-3 y TC-1 para regular la cantidad de diol añadida dosificadamente. En el caso de un aumento de la diferencia de temperaturas entre TC-1 y TC-3 se debe reducir entonces la can



5 tidad de diol añadida dosificadamente por la regulación, y
a la inversa.

 Además, también es posible utilizar para el mismo fin la diferencia de temperaturas entre TC-1 y TC-2.

5 En la figura 3 está representado esquemáticamente en sección vertical un dispositivo, que se ha acreditado especialmente para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento. En la figura 4 está representada la vista sobre un plato de este reactor y en la figura 5, finalmente, una sección transversal a través de uno de dichos platos.
10

 De acuerdo con la figura 3, el dispositivo consiste en una envolvente cilíndrica 31, que está totalmente cerrada, excepto la salida de producto 32, la salida de vapores 33, así como los tubos para la introducción de diol 34 y la introducción del éster alcohílico de ácido dicarboxílico 35.
15

 En este recipiente están montados platos configurados especialmente 40a a n, cuyas dimensiones y número son dependientes de la capacidad deseada de la transesterificación. En el lugar en que se ha de esperar la más pronunciada elevación del perfil de temperaturas, está montado un tubo de medición 36, que es apropiado para alojar un dispositivo de medición de temperaturas, por ejemplo un termómetro neumático usual en el comercio, el cual sirve para medir la temperatura T_{A1} del punto de trabajo A. Un tubo de medición 37, por ejemplo igual, está montado en el plato superior 32a y hace posible la incorporación de un dispositi-
20
25



vo de medición de temperaturas para el circuito de regulación TC-2.

Los tubos 39 y 38 sirven para la introducción o la salida del medio de caldeo líquido, el cual es conducido de un plato a otro a través de las conducciones de comunicación 41 a-n .

Sobre los platos 40 a-n están montados de acuerdo con la figura 4, chapas separadoras 42, que dividen los platos en un canal largo varias veces acodado. En este canal está montado un serpentín de caldeo 43 que es atravesado por el medio de caldeo en contracorriente con el flujo de la mezcla de reacción. El medio de caldeo entra en el reactor de transesterificación a través del tubo 39, atraviesa el serpentín de caldeo montado sobre el plato inferior, es conducido a través de la conducción de comunicación 41 e al serpentín de caldeo del siguiente plato 40 e , y recorre el reactor de esta manera desde abajo hacia arriba, para penetrar finalmente en el plato 40 a en el lugar 41 a y abandonar el serpentín de caldeo de este plato a través de la tubería 38.

Cada plato posee un espacio vacío (44 en la figura 4) a través del cual pueden salir hacia arriba los vapores desde el plato situado debajo y puede penetrar el producto en el plato situado más abajo.

La carga de un plato es mantenida constante mediante la barrera de rebosadero 45 (véase figura 5). La entrada de la mezcla de reacción desde los tubos 34 y 35, o en el plato situado encima, se realiza en el lugar 46. Como consecuencia, cada plato debe estar dispuesto desplazado



180° con relación al siguiente plato, tal como está representado esquemáticamente en la figura 3.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 30 de Julio de 1.968, bajo el N° P 17 93 070.0, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la transesterificación continua de ésteres alcohólicos de ácidos dicarboxílicos con dioles, especialmente para la transesterificación de tereftalato de dimetilo con etilenglicol utilizando catalizadores, caracterizado porque la temperatura se eleva a lo largo del camino de circulación de la mezcla de reacción, se mide en un punto de trabajo del perfil de temperaturas que se constituye, se utiliza para la dosificación de los productos de partida, y con ello se mantiene constante la temperatura del punto de trabajo.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque sólo se regula la dosificación del diol.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque sólo se regula la dosificación del éster de ácido dicarboxílico.



4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se mantiene constante la temperatura de entrada del medio de caldeo necesario.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se mantiene constante la cantidad de paso del medio de caldeo necesario para la realización del procedimiento.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el diol y el éster alcohólico de ácido dicarboxílico, que se evaporan juntamente con el alcohol alcohólico que se libera en la reacción, son separados de éste por destilación fraccionada, y el diol y el éster de ácido dicarboxílico son introducidos nuevamente en el procedimiento sin regulación.

7.- Dispositivo para la realización del procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, que consta de una columna con varios platos dispuestos uno encima de otro, dispositivos para transferir la mezcla de reacción desde los diversos platos hasta los inmediatamente inferiores, dispositivos de caldeo para calentar los diversos platos, y un dispositivo para la devolución de condensado procedente de los vapores retirados al plato superior, así como dispositivos para la introducción de las sustancias de partida o para la retirada de los productos de reacción, caracterizado por un dispositivo para medir la temperatura del punto de trabajo y un dispositivo de regulación para regular la entrada de las sustancias de partida.

8.- Dispositivo según la reivindicación 7, ca-



racterizado porque el dispositivo para medir la temperatura del punto de trabajo está montado en un plato medio.

5 9.- Dispositivo según las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque el dispositivo medidor de temperaturas para la regulación de la cantidad de difenilo a través del dispositivo, según la reivindicación 7, está montado en el plato superior.

10 10.- Dispositivo según las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque los diversos platos constan de un canal abierto dividido mediante chapas separadoras, el cual posee una forma larga, varias veces acodada y en el cual están presentes los tubos para el caldeo indirecto.

15 11.- PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA TRANSESTERIFICACION CONTINUA DE ESTERES ALCOHILICOS DE ACIDOS DICARBOXILICOS CON DIOLES.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

P.A.

1 ABO. 1969

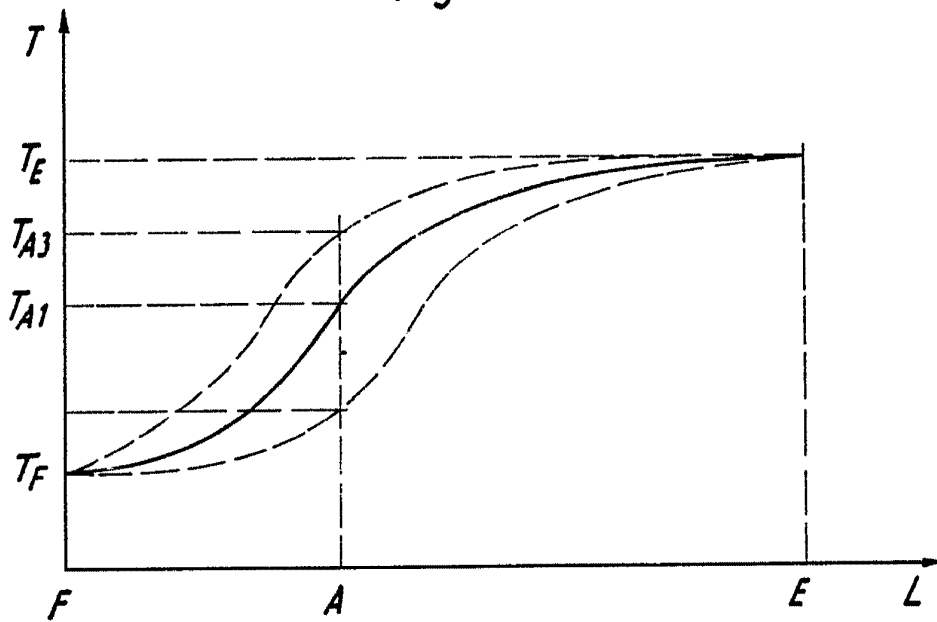
Alf. de Encarnación

Por F. de

04



Fig. 1



Arka



Fig. 2

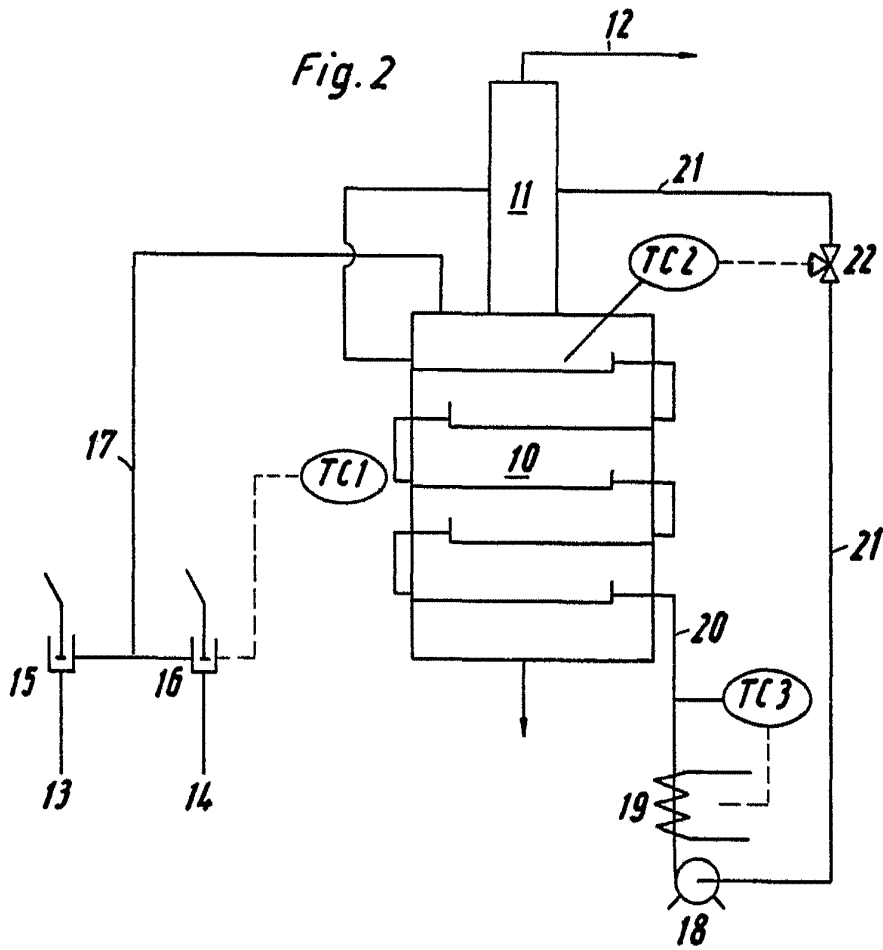
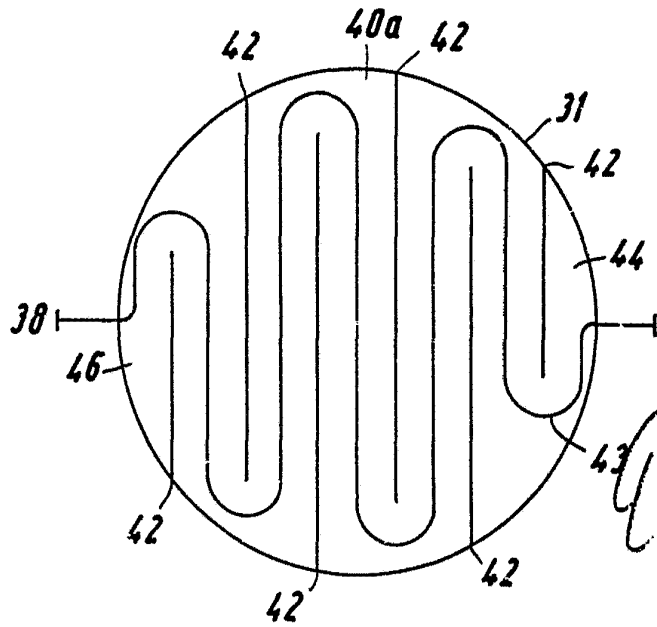


Fig. 4



Write

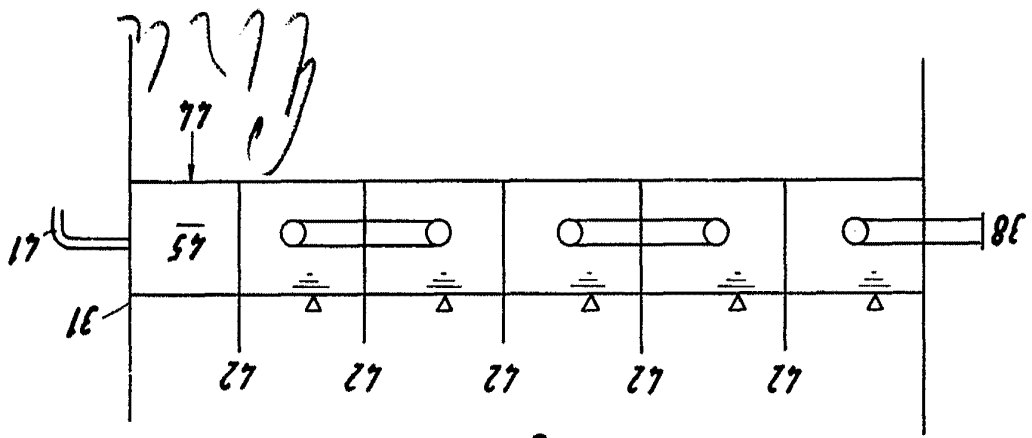


Fig. 5

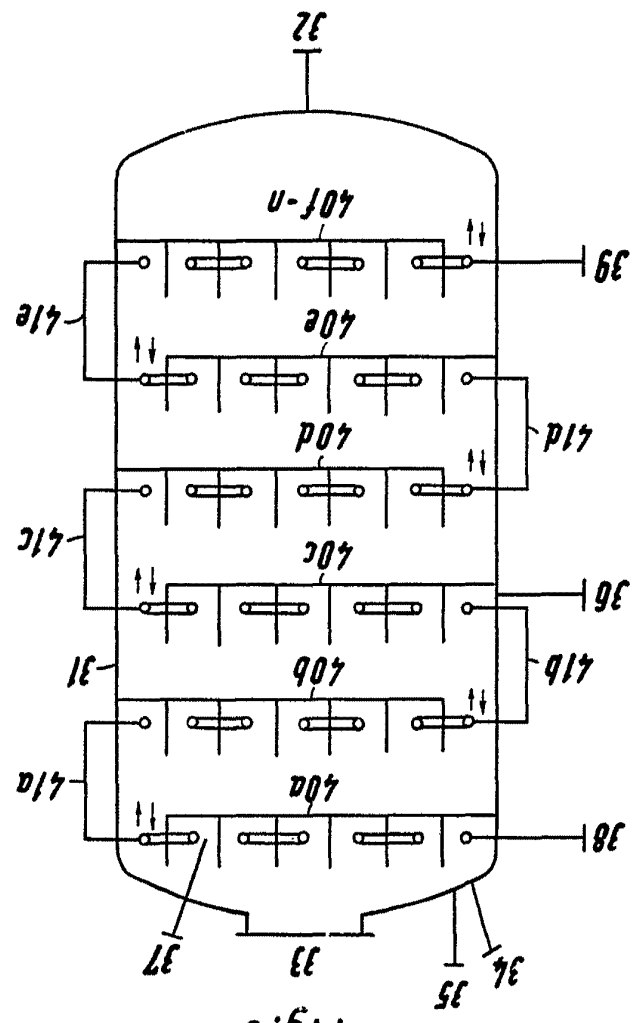


Fig. 3



REPRODUCED FROM THE ORIGINAL DRAWING BY THE NATIONAL ARCHIVES