

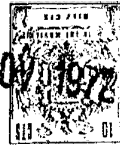
381060

P - 45.092

Dr. Eb/hu
A 5669

REHECHA I

18 NOV 1972

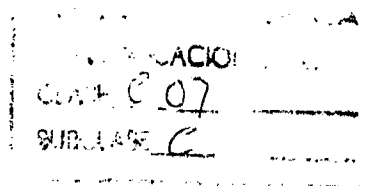


MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA



por VEINTE años

a nombre de INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVER-
WERTUNG, ZÜRICH

entidad suiza

establecida en Stampfenbachstrasse 38, Zürich, Suiza.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSESTERIFICACION CONTINUA
DE ESTERES ALCOHILICOS DE ACIDOS DICARBOXILICOS"

(Clase Internacional CO8g)

- 1 -

27.10.72



El invento concierne a un procedimiento para la transesterificación continua de ésteres alcohólicos de ácidos dicarboxílicos con dioles, especialmente de tereftalato de dimetilo con etilén-glicol, en presencia
5 de sales metálicas en calidad de catalizadores, lleván-dose a cabo la transesterificación en un reactor con al menos un canal abierto indirectamente calentado, especialmente en un reactor de acuerdo con la patente austríaca 258.580, y retirándose desde la zona de
10 reacción los compuestos volátiles separados.

En tales transesterificaciones es necesario que la reacción discurra con suficiente velocidad. Los productos de transesterificación resultantes, junto con el tereftalato de bis-(beta-hidroxietilo) resultan
15 además oligómeros, deben estar constituidos de tal ma-nera que, después de su policondensación, resulte un producto lo más claro que sea posible con elevado peso molecular y elevado punto de fusión.

Para satisfacer estas exigencias, es sabido
20 emplear en calidad de catalizadores, de modo ventajoso, los compuestos metálicos que junto con intenso efecto catalítico poseen buena solubilidad. Dichos compues-tos son por ejemplo acetatos, tales como acetato de cobalto, acetato de zinc y acetato de plomo (patente
25 USA 2.641.592).



5 Las diferentes propiedades y efectos de los diversos catalizadores son aprovechadas convenientemente agregando catalizadores a los sistemas catalíticos. Dicha mezcla de catalizadores fácilmente soluble está descrita en la DAS 1.273.196.

10 Además, es sabido que un pequeño exceso de etilén-glicol es ventajoso en la reacción de transesterificación, dado que el desplazamiento del equilibrio de reacción es influido favorablemente en el sentido de la formación del bis-glicol éster.

15 Para la transesterificación encuentran utilización la mayor parte de las veces aparatos de reacción de varias etapas. Uno de tales reactores está descrito por ejemplo en la memoria de patente alemana federal 1.189.060. La finalidad de estos dispositivos consiste en lograr un estrecho espectro de tiempos de permanencia.

20 En grado creciente están ganando importancia aparatos de reacción que hacen posible una circulación en forma intermitente del producto de reacción. Tales reactores aportan ventajas en la realización de la reacción. Tal dispositivo está descrito en la patente austriaca 258.580.

25 Se ha comprobado que, utilizando los aparatos de reacción que tienen una distribución especialmente



estrecha de tiempos de permanencia, se separa como compuesto insoluble, al comienzo de la reacción de transesterificación, una porción más o menos grande del catalizador. La cantidad de las porciones separadas es diferente según el catalizador utilizado, y depende también de las condiciones de trabajo utilizadas.

Las porciones separadas formadas se depositan en parte sobre las paredes de los reactores, y en parte atraviesan los aparatos de reacción y conducen a dificultades en la transformación ulterior del producto de transesterificación. Otra desventaja más consiste en que estas porciones separadas de catalizador conducen a pérdidas de catalizador, con lo cual disminuye la velocidad de la reacción de transesterificación y se reduce el rendimiento del producto de transesterificación.

Al invento corresponde la misión de hacer reaccionar ésteres alcohólicos de ácidos dicarboxílicos con dioles, especialmente tereftalato de dimetilo con etilén-glicol, con elevada velocidad de reacción y grandes rendimientos de productos de transesterificación en presencia de sales metálicas en calidad de catalizador.

Esta misión se resuelve de acuerdo con el invento llevando a cabo la transesterificación en pre-

18 NOVIEMBRE 1972

sencia de producto ya transesterificado, con el fin de evitar la formación de compuestos metálicos insolubles y por consiguiente ya no activos catalíticamente.

5 De acuerdo con un perfeccionamiento del invento, se conduce de retorno al lugar de la adición del catalizador producto transesterificado por supresión de las chapas separadoras sobre el plato del primer canal del reactor.

10 De acuerdo con otra realización del invento, el producto transesterificado es retirado de la parte inferior del reactor y es introducido en el plato del primer canal.

15 Se ha mostrado como especialmente apropiado para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento un dispositivo de acuerdo con la patente austríaca 258.580. Este está representado esquemáticamente en las figuras 1, 1a y 2 y es descrito a continuación con más detalle.

20 La figura 1 es una sección vertical a través de un denominado plato de permanencia.

La figura 1a es una sección transversal a través de uno de dichos platos de permanencia según la línea de corte I-I.

25 La figura 2 representa una sección vertical

27.10.72

- 5 - 38 1060



a través de todo el reactor.

El plato de permanencia de acuerdo con la figura 1 es cargado por 1 con el producto, que circula a través del canal formado por las chapas separadoras 2 esencialmente en el sentido de las flechas y penetra a través de un tubo de rebosadero 3 en el plato de permanencia dispuesto debajo de él nuevamente por el lugar 1. El medio de calefacción es introducido en contracorriente con aquel desde el plato situado debajo al plato de permanencia por el lugar 4, circula a través del serpentín tubular 5 en contracorriente con el producto y penetra por 6 en el plato de permanencia inmediatamente superior.

A tal fin, la constitución de todo el reactor se desprende de la figura 2. Allí están dispuestos uno sobre otro un número cualquiera de platos de permanencia 7-7a, que depende del caudal y de la distribución de temperaturas así como de las dimensiones geométricas de los diversos platos de permanencia, similarmente a los platos de una columna de destilación, pero diferenciándose de éstos en que entre la periferia del plato de permanencia y la envolvente de columna calentada 8 queda una rendija 9, que permite el paso no obstaculizado de los vapores que resultan en cada uno de los platos de permanencia situados debajo

hacia la parte superior de la columna del reactor, sin que aquellos entren de nuevo en contacto directamente con el producto.

Sólo en la parte superior de la columna es condensada fraccionadamente la mezcla de todos los vapores que ascienden desde los diversos platos de permanencia reteniéndose tereftalato de dimetilo y/o tereftalato de bis(beta-hidroxi-etilo) conjuntamente evaporados y conduciéndoselos de nuevo al plato superior. El alcohol separado, por ejemplo glicol y metanol, es retirado en forma de vapor desde el sistema y a continuación es condensado.

Se ensayó primero a escala de laboratorio qué cantidad de producto de transesterificación es necesaria para impedir la precipitación del catalizador añadido en la transesterificación de tereftalato de dimetilo con etilenglicol. La aparición de un enturbiamiento fue considerada en este caso como criterio de la formación de compuestos metálicos insolubles. Cada una de las cargas fue puesta en ebullición a reflujo bajo condiciones constantes. La cantidad de etilenglicol fue en cada caso de 100 g. Los resultados están reunidos en la siguiente tabla.

25



Catalizador	Tereftalato de dimetilo g	Producto de transesterificación g	Cantidad de Catalizador g	Enturbiamiento g
acetato de cobalto	sin	sin	0,3	si
	"	"	0,6	si
	"	"	2,0	si
	"	2	1,0	si
	"	250	0,150	no
	"	100	0,090	no
	"	50	0,060	no
	"	15,5	0,043	no
acetato de plomo	sin	sin	0,3	si
	sin	10,0	0,3	no
	50	sin	0,3	si
	50	10,0	0,3	no
acetato de zinc	sin	sin	0,3	si
	sin	10,0	0,3	no
	50	sin	0,3	débil
	50	10,0	0,3	no
acetato de cobalto	sin	sin	0,3	si
	sin	10,0	0,3	no
	50	sin	0,3	débil
	50	10,0	0,3	no

27.10.72

38 1060



El invento es explicado con más detalle con ayuda de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1. Sobre el plato superior del reactor de transesterificación de acuerdo con la patente austriaca 258.580, del que se habían suprimido las chapas separadoras formadoras de los canales, se introdujeron de modo continuo 18,0 kg/hora de tereftalato de dimetilo y 9,2 kg/hora de etilén-glicol. Junto con el etilén-glicol se añadieron 0,3 milimoles de acetato de cobalto/mol de tereftalato de dimetilo. En el análisis del producto de transesterificación se siguieron encontrando 0,295 milimoles de cobalto/mol de tereftalato de dimetilo.

En un ensayo comparativo, con mantenimiento de las mismas condiciones, pero sin suprimir las chapas separadoras del plato superior, se encontraron en el producto de transesterificación únicamente 0,21 milimoles de cobalto/mol de tereftalato de dimetilo. Por consiguiente, se había perdido 30% del cobalto empleado. Después de parar el aparato de ensayo, se pudo encontrar sobre el plato superior una deposición esencialmente de óxido de cobalto.

Ejemplo 2.- Se repitió el Ejemplo 1, empleándose 0,5 milimoles de acetato de zinc/mol de tereftalato de dimetilo en lugar de 0,3 milimoles de acetato de cobalto/mol de tereftalato de dimetilo. Las restantes

18 NOV 1972

condiciones de trabajo permanecieron inalteradas. En el análisis del producto de transesterificación se siguió encontrando, dentro de los límites de error, todo el acetato de zinc, es decir no hubo ninguna precipitación más.

5

En un ensayo comparativo, realizado bajo las mismas condiciones, en el que, no obstante, no se habían suprimido las chapas separadoras formadoras de los canales sobre el plato superior del reactor, se siguió encontrando en el producto transesterificado únicamente 50% del catalizador empleado.

10

Ejemplo 3.- Sobre el plato superior del reactor de transesterificación de acuerdo con la patente austriaca 258.580 se introdujeron de modo continuo 17,0 kg/hora de tereftalato de dimetilo y 9,2 kg/hora de etilén-glicol. Junto con el etilén-glicol, se añadió el catalizador en cantidades de 0,3 o de 0,5 milimoles de catalizador/mol de tereftalato de dimetilo. Por la parte inferior del reactor se retiró producto de transesterificación con ayuda de una bomba dosificadora ajustable de modo infinitamente variable, y se le introdujo en el plato superior del reactor al principio del canal.

15

20

Los resultados de los ensayos están reunidos en la siguiente tabla. Las columnas 1 a 3 indican los números de ensayo, el tipo del catalizador utilizado y

25

28.10.72

- 10 -

581060

18



su concentración. En la columna 4 se indica en kg/hora la cantidad del producto de transesterificación retornado. La última columna indica en % la cantidad del catalizador que se sigue encontrando en el producto de transesterificación.

5

Ensayo	Catalizador	Concentración de catalizador milimoles/mol de tereftalato de dimetilo	Producto de transesterificación retornado kg/hora	Cantidad de catalizador que se sigue encontrando %
10	1 acetato de cobalto	0,3	0,5	89
	2 "	0,3	2,0	96
	3 "	0,3	3,0	100
15	4 "	0,3	5,0	100
	5 acetato de plomo	0,3	0,5	79
	6 "	0,3	2,0	91
	7 "	0,3	5,0	100
20	8 acetato de zinc	0,5	0,5	62

Las ventajas logradas con el invento consisten especialmente en que en la transesterificación de tereftalato de dimetilo con etilénglicol con utilización de catalizadores, se evita de modo amplio la separación del

25

- 11 - 38 10 60

28.10.72



catalizador. En efecto, se designan como bien solubles los catalizadores, generalmente usuales, acetato de cobalto, acetato de zinc y acetato de plomo. Sin embargo, en el uso práctico se muestra sin embargo que estos catalizadores precipitan en parte y se vuelven inactivos. El invento es especialmente apropiado también para los procedimientos que hacen uso de aparatos con espectros de tiempos de permanencia especialmente estrechos. En efecto, es sabido llevar a cabo la esterificación directa de ácido tereftálico con etilenglicol en presencia de éster glicólico de ácido tereftálico ya formado. La adición de producto ya transesterificado se efectúa sin embargo para la aceleración de la reacción de esterificación (patente británica 776.282). Además de ello, la presencia de un producto ya transesterificado hace necesario generalmente que durante la reacción de esterificación de ácido tereftálico con etilenglicol esté presente en una determinada cantidad la porción del producto ya transesterificado. (Patente británica 1.001.787); sin embargo, esto se puede llevar a cabo técnicamente únicamente de modo muy difícil.

25

- 12 -

28.10.72

38 1060



REIVINDICACIONES

=====

5 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:

10 1.- Procedimiento para la transesterificación continua de ésteres alcohólicos de ácidos dicarbo- xílicos con dioles, especialmente de tereftalato de di- metilo con etilén-glicol, en presencia de sales metáli- cas en calidad de catalizadores, llevándose a cabo la transesterificación en un reactor con al menos un canal abierto indirectamente calentado, especialmente en un
15 reactor de acuerdo con la patente austriaca 258.580, y retirándose desde la zona de reacción los compuestos volátiles separados, caracterizado porque para evitar la formación de compuestos metálicos insolubles y por consiguiente ya no activos catalíticamente, se lleva a
20 cabo la transesterificación en presencia de producto ya transesterificado.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por supresión de las chapas sepa- radoras en el plato del primer canal del reactor se hace volver producto transesterificado al lugar de adi-

28.10.72

18 NOV 1972

ción del catalizador.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto transesterificado es retirado por la parte inferior del reactor y es introducido en el plato del primer canal.

4.- Procedimiento para la transesterificación continua de esteres alcohilicos de ácidos dicarboxílicos.

10 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.

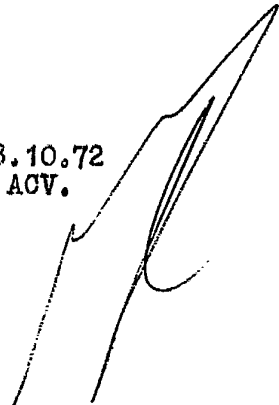
Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 NOV. 1972
P. A.

15

Alberio de Eizaburu
Per. Páez

28.10.72
ACV.



381060

38 1060

HOJA 1-2

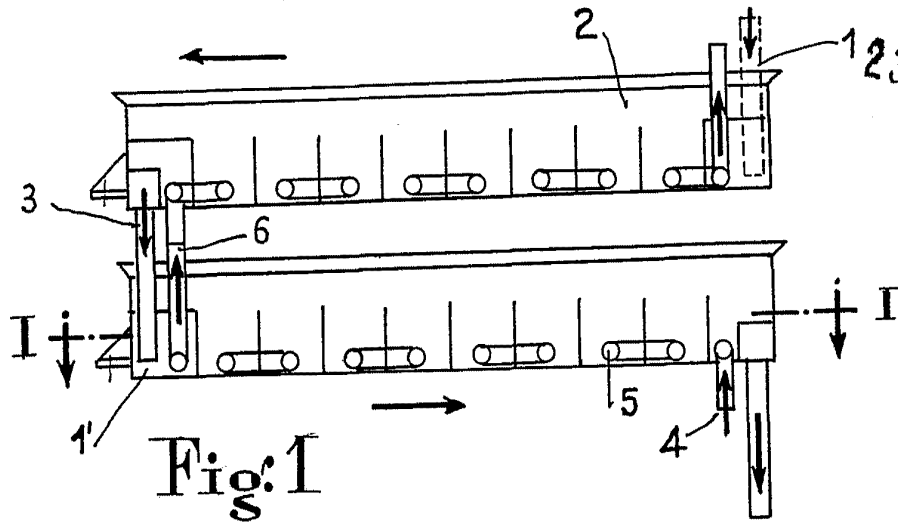


Fig: 1

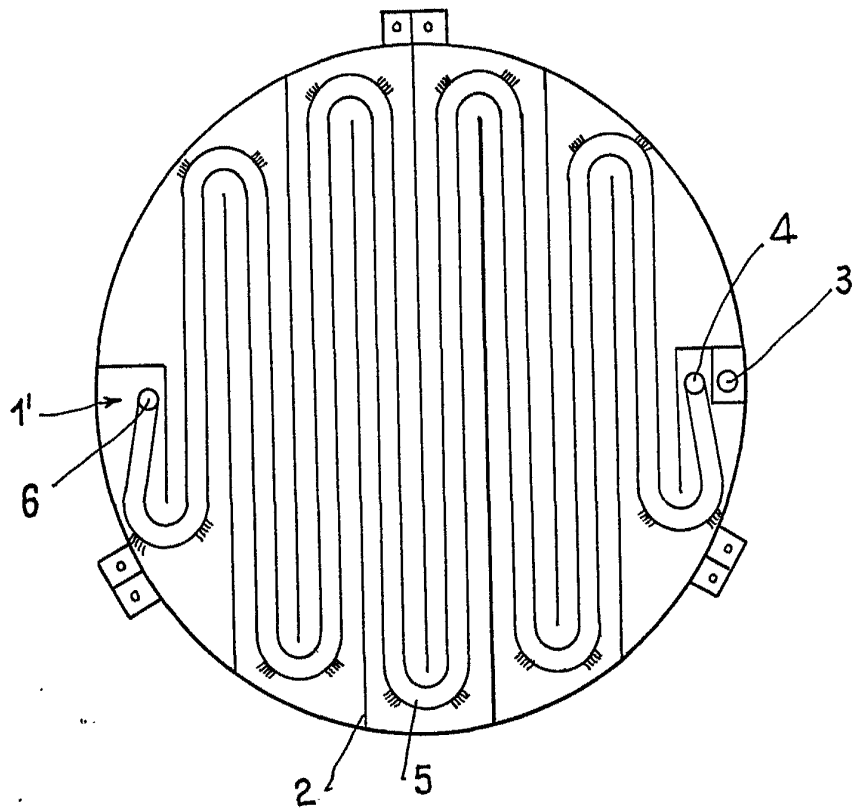
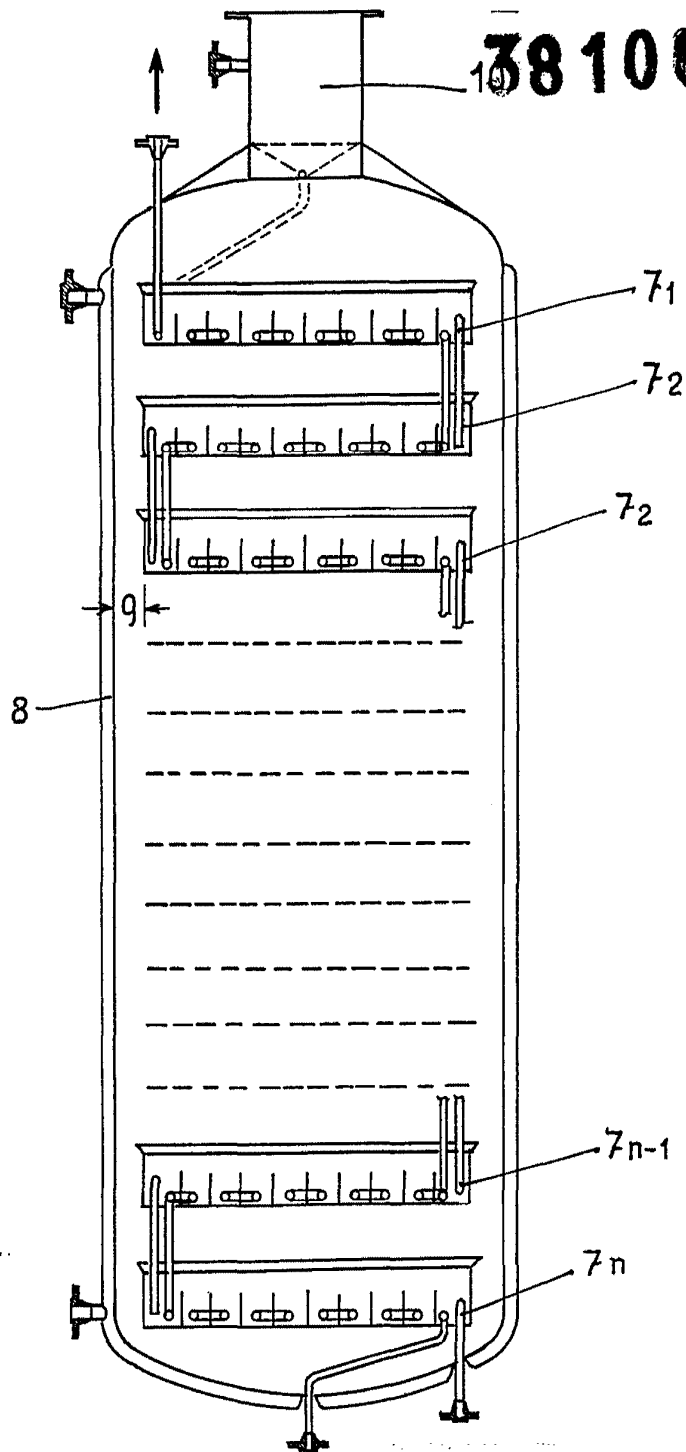


Fig: 1a

ESCALA VARIABLE

A. M. 1920
 Per. 10000

381060²



↑ Fig: 2

ESCALA VARIABLE

Attesto que he inventado
Por Poder *Arri*