

JB.

C. NS 301 T

11 DIC. 1972



386951

386951

INDUSTRIAL
INNOVACION S.C.
CLASE 08
SUBCLASE G

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S.A., de nacionalidad española,
domiciliada en Avda. José Antonio Primo de Rivera, 654
BARCELONA,

por:

"Mejoras en la preparación de poliésteres tereftálicos
lineales"

=====

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

La presente patente se refiere a mejoras en la
preparación de poliésteres tereftálicos lineales y,
de una manera especial, a la primera fase de la prepa-
ración usual de estos polímeros, o sea, la reacción

386951

1. DIC. 1970



de un glicol, tal como el etilenglicol, con el tereftalato dimetílico, para formar un tereftalato de glicol con liberación de metanol.

La preparación de poliésteres tales como el
5 poli(tereftalato de etilenglicol) o el poli(tereftalato de propilenglicol) por cambio de ésteres seguido de condensación, es una operación industrial en si ya conocida. La mayor parte de los procedimientos de preparación de estos poliésteres comprenden, como operación
10 ción inicial, la reacción de un éster dialcohílico inferior de un ácido dicarboxílico bifuncional con un glicol bifuncional, en la que se utiliza el glicol en estado libre; asimismo puede utilizarse el glicol bajo forma de un éster de ácido alcanoico inferior, reaccionado dicho éster de la misma manera que el glicol del
15 que se deriva. En estos procedimientos, se empieza por preparar, en presencia de un catalizador, un "protopolímero" sensiblemente monómero en condiciones que faciliten la separación del alcohol inferior formado
20 por la reacción de cambio de ésteres entre el éster dialcohílico y el glicol. Esta reacción puede conducirse de varias formas, en condiciones operatorias bastantes diversas, utilizando diferentes aparatos de reacción. Por ejemplo, se ponen el éster dialcohílico
25 inferior y el glicol, en proporción molar inicial comprendida entre 1:1.5 y 1:10 en un recinto de reacción coronado por una columna enfundada con una camisa, y se calienta el recinto a una temperatura que permita el paso de alcohol inferior a través de la columna,

386951



pero no el del glicol, que refluye y vuelve al recinto de reacción, si bien, en principio, el alcohol inferior es eliminado durante esta primera operación, que tiene por resultado la formación del protopolímero sensiblemente monómero.

Los catalizadores que pueden utilizarse en la preparación de poliésteres abarcan compuestos orgánicos y minerales de metales tales como el titanio, el manganeso, el antimonio, el zinc, el estaño, el plomo, el calcio, el cobalto, el litio, las asociaciones de estos compuestos, etc. Como catalizadores pueden citarse, entre otros, el titanato tetraisopropílico, el bióxido de titanio, el acetato de zinc, el acetilacetato de zinc, el óxido de plomo el óxido de calcio, el etoxi-litio el trióxido de antimonio, los óxidos de manganeso, etc. Generalmente, interesa utilizar los acetatos, los cloruros, los nitratos, los sulfatos, los óxidos y los alkóxidos de uno o de varios de los metales siguientes: zinc, manganeso, estaño, plomo, titanio, antimonio, cobalto o litio. Por ejemplo la asociación de acetato de zinc y de titanato tetraisopropílico presenta la actividad catalítica conveniente para esta primera fase de la preparación de los poliésteres. La concentración en catalizador (o en mezcla catalítica) generalmente adoptada, está comprendida entre 2/100000 y 2/1000 respecto a la masa de los reactivos a condensar, aunque se puede salir de estos límites. Generalmente esta concentración está comprendida entre 1/100000 y 5/10000 respecto a la masa total de los



11 DIC. 1970

reactivos. Catalizadores ventajosos para el cambio de ésteres son, por ejemplo, el acetato de zinc, el acetato de manganeso, el acetato de cobalto, el acetato de litio y el titanato tetraisopropílico.

5 Como acaba de decirse, se sabe que la preparación de poliésteres a partir de un glicol y de un ácido dibásico o de un éster de dicho ácido se facilita mediante utilización de catalizadores. La poliesterificación es una reacción de equilibrio reversible, esta reacción es la siguiente:



en la que, en el caso de preparación del poli(tereftalato de etilenglicol) tomado como ejemplo, R designa un grupo $CH_3OCO-C_6H_4$, $HOCH_2CH_2OCOC_6H_4$ o $H(OCH_2CH_2OCOC_6H_4-CO)_xOCH_2CH_2OCOC_6H_4$, R' representa un grupo metilo o β -hidroxietilo y R'' representa un grupo β -hidroxietilo o un grupo $H(OCH_2CH_2-C_6H_4-CO)_xOCH_2CH_2$, siendo x un número entero pequeño. Generalmente son necesarias varias horas para que esta reacción sea completa.

20 Las poliesterificaciones son reacciones reversibles que conducen a un equilibrio. Durante el transcurso de estas reacciones (es decir desde la reacción de cambio de ésteres hasta la obtención del producto final, el sistema evoluciona para acercarse al equilibrio. La reacción no es completa si no se eliminan los productos formados. Hay una superposición de un gran número de reacciones reversibles en el conjunto de los compuestos en reacción, por ejemplo, el vapor por encima de la masa en reacción tiene una tendencia



a equilibrarse con el líquido que refluye, que está a su vez en equilibrio con el vapor que le sobrepuja. Este conjunto de factores regula la evolución de las reacciones opuestas cerca del equilibrio.

5 Tomando como ejemplo la formación de poli(tereftalato de etilenglicol) se hace reaccionar, en la reacción de cambio de ésteres, el tereftalato dimetílico y el etilenglicol. El metanol no se desprende hasta haberse formado por la reacción de cambio de ésteres.

10 Hacia el final de esta reacción, los productos iniciales se han transformado en una masa fundida. La composición de la fase vapor por encima de esta masa fundida, depende de factores tales como el grado de progreso de la reacción, la proporción molar entre el etilenglicol y el tereftalato dimetílico, las temperaturas

15 en el conjunto de compuestos en evolución, la naturaleza y concentración del catalizador. Los vapores que se desprenden son siempre más o menos sobrecalentados a consecuencia de las temperaturas de la masa

20 de reacción y del mismo aparato.

Las mezclas líquidas de etilenglicol y de metanol tienen, bajo presión atmosférica y a temperaturas inferiores a 197°C, puntos de ebullición definidos y composiciones de vapor precisas. Los vapores producidos por la reacción pueden estar a temperatura superior

25 a la temperatura correspondiente al equilibrio teórico.

Por consiguiente, durante la reacción de cambio de ésteres, el alcohol sobrecalentado, el metanol, (por ejemplo), el glicol (el etilenglicol, por ejemplo),

386951



que igualmente se sobrecalienta durante el fin de la
reacción, el diéster sublimado (por ejemplo, el tereftalato dimetílico) el agua, etc. se desprenden. Es
usual según la técnica conocida, separar el glicol y el
5 alcohol por destilación fraccionada, de esta forma se
aisla el alcohol bajo forma líquida relativamente pura
que se retira de la mezcla de reacción. Ya que es necesario impedir la separación del diéster sublimado, que
podría ser arrastrado con el metanol y perderse, generalmente se condensan los vapores de glicol, al menos
10 parcialmente, aunque el reflujo del glicol líquido hace refluir igualmente el producto sublimado, que se
disuelve en el glicol. Esto es necesario en fabricación industrial según la técnica usual.

15 Por otra parte, puesto que los vapores que se
desprenden están netamente sobrecalentados, es habitual
recircular una parte del alcohol en la columna de destilación (en la que se produce el fraccionamiento de la
mezcla de vapores de glicol y de metanol) a fin de eliminar el exceso de calor productor del sobrecalentamiento,
20 esta recirculación debe regularse exactamente para
suprimir el sobrecalentamiento a consecuencia del calor de evaporación del alcohol. Según la técnica usual
este resultado es muy difícil de lograr exactamente debido a las variaciones de composición de la corriente
25 gaseosa y a las interferencias complejas entre la duración, la temperatura, la velocidad de calentamiento,
los factores que regulan la refrigeración a lo largo de la columna, etc.

386951



Según el procedimiento de la presente patente la preparación de un poliéster del ácido tereftálico y del etilenglicol o del propilenglicol, comprende el calentamiento de una mezcla líquida de este glicol y de tereftalato dimetílico en presencia de un catalizador de cambio de éster a temperatura por lo menos igual a 150°C para formar un prepolímero sensiblemente monómero, que se polimerizará ulteriormente y una mezcla gaseosa de etilenglicol o de propilenglicol y de metanol, caracterizándose esencialmente por las características simultáneas siguientes:

a) Se mantienen las superficies del aparato de reacción que están en contacto con la mezcla de reacción a una temperatura superior a la de esta mezcla, la diferencia de temperatura esta comprendida entre 10° y 45°C, durante al menos las 90/100 partes del período de formación de dicha mezcla gaseosa;

b) Se elimina la cantidad de calor productora de un sobrecalentamiento de esta mezcla gaseosa, poniendo esta mezcla en contacto con una superficie enfriada de manera que se produzca un cambio de calor, la temperatura de esta superficie está comprendida entre 70°C y 185°C, condensándose al menos un 99/100 del glicol presente en la mezcla gaseosa. Durante este contacto de manera que se obtiene el glicol condensado de una parte y una corriente gaseosa parcialmente purificada, de otra parte;

c) Se devuelve por lo menos la mitad del glicol condensado hacia el aparato de reacción, la temperatura

38695



del glicol así recirculado difiere de la temperatura de ebullición del glicol por lo menos en 10°C;

(D) la corriente gaseosa parcialmente purificada se lleva, a temperatura comprendida entre 65°C y 185°C, hacia un condensador más frío; y

(e) se condensa el metanol y se le retira del circuito de reacción, circulando de manera ininterrumpida la corriente gaseosa inicial y la corriente gaseosa parcialmente purificada durante las operaciones (b) (c) y (d) antedichas, de suerte que la pérdida de carga entre el aparato de reacción y el condensador más frío sea por lo menos igual a 25 cm. de altura de agua.

En los dibujos anexos, que ilustran el procedimiento de la presente patente se muestra:

La figura 1 representa una parte de los aparatos que permiten la puesta en práctica del procedimiento de la presente patente.

La figura 2 es un esquema de principio mostrando la circulación de los fluidos en un aparato de tipo conocido.

La figura 3 es una gráfica explicativa en la que se han indicado como abscisas, los porcentos de conversión, y en ordenadas, las temperaturas en grados centígrados, y

La figura 4 es otra gráfica correspondiente a los ejemplos 1 y 2 explicativos en la que las temperaturas en grados centígrados se indican como abscisas y los porcentos de conversión en ordenadas.

La figura 2 ilustra esquemáticamente una ins-

386951



5 talación usual apropiada para el intercambio de ésteres. La mezcla de gas sobrecalentado se dirige desde el aparato de reacción representado por el rectángulo A hacia la columna F de separación por la conducción B, Esta columna es generalmente una columna guarnecida, una columna de borboteo, o cualquier otra columna análoga, que tenga por lo menos diez platos teóricos. Cualquiera que sea la disposición adoptada, la corriente gaseosa en el aparato que sirve para el
10 intercambio de ésteres, se interrumpe por pantallas, por la guarnición, el dispositivo de borboteo o cualquier otro dispositivo equivalente, existente en la columna, según los principios bien conocidos de construcción de aparatos destiladores, al objeto de obtener simultáneamente la separación del glicol y del metanol
15 y la evacuación del calor excedente, como ya se ha explicado. El metanol líquido recirculado se devuelve por la conducción E a la columna de separación por una o por varias toberas pulverizadoras, designadas por H.
20 El glicol líquido, que contiene tereftalato dimetílico disuelto, sublimado y arrastrado en la corriente de vapor, se devuelve hacia el aparato de reacción por la conducción B. Los vapores de metanol, que contienen a menudo una pequeña cantidad de agua, abandonan la
25 columna de separación por la conducción C que los conduce hacia un condensador de metanol, esquematizado por el rectángulo G; el metanol condensado llega al depósito I de metanol líquido por la conducción D. La cantidad de metanol pulverizado por las toberas H se



386951 Dic. 1970

regula ajustando el caudal a través de la conducción
E por cualquier medio apropiado.

En las condiciones industriales de funciona-
miento, generalmente se necesitan varias horas para que
5 la reacción de intercambio de ésteres alcance un grado
de conversión de 98/100. Es evidente el interés que
se tiene en reducir esta duración, habiéndose efectua-
do al respecto largas investigaciones sin gran éxito
hasta ahora. Así se ha operado bajo presión muy re-
10 ducida, bajo presión aumentada, aumentando o disminu-
yendo la concentración de catalizador, operando a tem-
peratura muy elevada o utilizando simultáneamente varios
de estos medios sin encontrar condiciones particular-
mente ventajosas.

15 El procedimiento de la presente patente tiene
por objeto unas mejoras en el proceso de intercambio
de ésteres, que permitan conseguir una reacción más rá-
pida y más completa. Se ha encontrado, contrariamente
a lo que las consideraciones teóricas podían hacer su-
20 poner, que puede obtenerse una reacción prácticamente
completa de intercambio de ésteres al cabo de un tiem-
po mucho más corto de lo usual, aumentando la eficacia
de los medios eliminadores del calor sobrante de la
corriente gaseosa sobrecalentada, de una parte, y dis-
25 minuyendo el reflujo y el tiempo de contacto entre el
vapor y el líquido que refluye, por otra parte, obser-
vando además ciertas precauciones que se expondrán de-
talladamente a continuación. Es así que la utiliza-
ción del procedimiento de la presente patente permite



la obtención en menos de cuarenta minutos de un grado de intercambio de ésteres de 99/100 en la fabricación de poli(tereftalato de etilenglicol), mientras que son necesarias más de cuatro horas para obtener este resultado en las condiciones habituales de la operación.

Más precisamente, se ha encontrado que, según el procedimiento de la presente patente, se acelera considerablemente la reacción de intercambio de ésteres y se obtiene un grado de conversión superior al que se puede obtener en otras condiciones, si se observan ciertas condiciones bien determinadas. Los factores críticos son los siguientes:

(1) prácticamente toda la cantidad de calor correspondiente a un sobrecalentamiento debe eliminarse de los vapores desprendidos durante el curso de la reacción, utilizando un cambiador de calor "externo" (es decir sin que intervenga el metanol recirculado);

(2) el contenido en alcohol de los líquidos que se refluyen (es decir los líquidos que vuelven a la mezcla de reacción después de haber sido condensados) debe reducirse al mínimo, esta proporción no debe sobrepasar 1/100 en masa y ventajosamente debe estar lo más cerca posible de cero;

(3) la temperatura de la corriente de líquido que refluye en la mezcla de reacción debe mantenerse lo más cercana posible a la temperatura de ebullición del glicol, la diferencia entre estas temperaturas debe ser inferior a 5°C para obtener los mejores resultados;

386951



1970

(4) la circulación del vapor debe ser absolutamente ininterrumpida durante la eliminación del calor excedente y la condensación del glicol y las materias sublimadas;

5 (5) la temperatura del medio de caldeo utilizada para la reacción (por ejemplo la temperatura de las paredes de la cámara de reacción) debe mantenerse a un valor superior en 25°C a 40°C a aquella de la mezcla de reacción en dicha cámara, al menos durante las 90/100
10 partes del período de formación del alcohol en el aparato, si se quiere mejorar notablemente la velocidad de reacción y obtener todas las ventajas que pueden sacarse del procedimiento de la presente patente;

(6) la temperatura del cambiador de calor, citado en (1), debe regularizarse para que prácticamente
15 no se condense ninguna cantidad de metanol y que la temperatura de la corriente gaseosa saliente de este cambiador esté comprendida entre 65°C y 80°C;

(7) la pérdida de carga en la instalación que
20 sirve para evacuar el exceso de calor correspondiente al sobrecalentamiento debe ser lo más débil posible (es decir de menos de 25 cm. de altura de agua, y, de preferencia, de menos de 15 cm. de altura de agua).

Es muy sorprendente que este conjunto de condi-
25 ciones de lugar a un resultado tan ventajoso, ya que el hecho de eliminar el calor por un cambiador externo, la reducción del equilibrio entre los vapores y el líquido que refluye y la vuelta del reflujo a la masa de reacción a temperatura lo más próxima posible del



dic. 1970

punto de ebullición del glicol parecían ser unas condiciones que debían conducir a un resultado práctico menos bueno que las condiciones usuales.

El cambio de calor "externo" distingue radicalmente el procedimiento de la presente patente de los procedimientos conocidos, que comprenden, como ya se ha explicado, la eliminación del exceso de calor, productor de sobrecalentamiento, por evaporación del metanol recirculado en una columna de destilación. Según el procedimiento de esta patente, este tipo de recirculación no solo es inútil, sino, más aún, nefasto, ya que necesita disponer de una superficie libre relativamente grande en la columna para evaporar una cantidad suficiente de alcohol líquido, lo que evidentemente estará en contradicción con las condiciones (1), (2), (4) y (7) antes citadas.

Se puede satisfacer simultáneamente a las condiciones (1), (4) y (7) utilizando, por ejemplo, un simple cambiador de calor formado por un tubo y una envuelta doble, lo que crea una pérdida de carga mínima. La temperatura de las paredes de este cambiador de calor es fácil de regular, de igual modo puede ajustarse diferentemente en las diferentes zonas repartidas a lo largo del cambiador, lo que permite fijar con precisión los diversos parámetros que intervienen en la reacción.

Según un modo ventajoso de poner en práctica el procedimiento de esta patente, se opera como se muestra en la figura 1 que esquematiza la instalación provista

386951



de un cambiador externo de calor.

Por ejemplo, cuando se hace reaccionar etilenglicol con tereftalato dimetílico, la temperatura de las paredes del aparato 1 (figura 1) en contacto con la mezcla 3 de reacción se mantiene a una temperatura que excede al menos en 10°C, y ventajosamente de 20°C a 40°C la de la mezcla 3 de reacción durante toda la duración de ésta, sin que, no obstante, la diferencia de temperatura sea excesivamente grande. Para obtener verdaderamente los resultados óptimos, se mantiene la temperatura de las paredes del aparato al valor indicado por la curva AB del gráfico de la Figura 3, a un grado cercano, durante toda la operación, determinándose el punto representativo en cada instante por el estado de acabamiento de reacción, es decir por la cantidad de metanol recogida en el condensador 35 de la figura 1. Durante la reacción los vapores sobrecalentados de etilenglicol y de metanol que contienen también un poco de tereftalato dimetílico y, algunas veces, un poco de agua, se dirigen por una primera conducción 7 a un primer condensador 9, en donde se mantiene la temperatura a un valor tal que el vapor 17 sale de este condensador entre unos 90°C y 160°C. En este condensador, el fluido frío 13 penetra por conducción 11, y el fluido 16 caliente sale por la conducción 15.

La temperatura del vapor 17 que sale del condensador 9 está regulada por varias condiciones: debe ser lo suficientemente elevada para que todo el tereft-



talato dimetílico sublimado que se condensa, esté en estado líquido o disuelto en el reflujo de glicol y no se deposite en una cantidad demasiado grande sobre las paredes del condensador; esta temperatura debe ser lo suficientemente elevada para que no se condense el metanol, pero a la vez debe ser inferior a la temperatura de ebullición del glicol para asegurar la condensación prácticamente completa del glicol remanente en el vapor de este lugar. Una cantidad notable de tereftalato dimetílico puede estar disuelta en el glicol. En la práctica, la temperatura óptima está cerca de los 140°C que es el punto de fusión del tereftalato dimetílico. El vapor a baja presión, el aire, el agua y cualquier fluido pueden utilizarse como agentes de regulación de la temperatura en el cambiador de calor; el detalle de esta regulación está fuera del procedimiento de esta patente.

De consiguiente, la mayor parte del glicol y una parte del tereftalato dimetílico se condensan en este primer cambiador 9 y refluven hacia el recinto de reacción por la conducción 7. La corriente gaseosa parcialmente purificada de este modo pasa seguidamente hacia un segundo cambiador de temperatura, de doble cubierta, designado por 21, en donde la temperatura se mantiene por una circulación de agua de refrigeración, cuya temperatura óptima es cercana a los 65° a 85°C, preferiblemente entre 70° y 75°C. La corriente gaseosa saliente 33 está formada casi exclusivamente de metanol, y es preferible que contenga a lo más



5/1000 moles de etilenglicol; prácticamente todo el resto de etilenglicol de la corriente gaseosa se ha condensado en el segundo cambiador de temperatura. El tereftalato dimetílico se disuelve en el glicol a las 5 temperaturas antes indicadas. Así el aparato puede mantenerse limpio, sin obstrucciones por el tereftalato dimetílico sublimado, mientras que el riesgo de atascos es muy grave con los procedimientos usuales de cambio de ésteres. Después de abandonar el segun- 10 do cambiador, los vapores de metanol pasan por la conducción 31 hacia un condensador 35 descendente, donde el metanol se condensa y es evacuado por la conducción 37, aunque, como ya se ha explicado, ninguna fracción de metanol líquido es devuelta al recinto de reac- 15 ción.

El gráfico de la figura 3 permite poner en evidencia uno de los factores importantes del procedimiento de esta patente. Esta figura muestra las relaciones existentes entre la temperatura del medio 20 de calentamiento del aparato de reacción, la de la mezcla de reacción y el grado de acabamiento de la reacción, (expresado por la relación, en centésimas, entre el metanol desprendido y recogido y la cantidad teórica correspondiente a la reacción completa). La cur- 25 va GH representa la evolución de la temperatura de la mezcla de reacción en un experimento práctico de reacción entre el etilenglicol y el tereftalato dimetílico terminando con la formación de metanol y de "monómero" en un procedimiento tal como el descrito más arriba,

386951



y AB, en el mismo experimento, la evolución de la temperatura de las paredes del aparato, en contacto con la mezcla de reacción. La zona delimitada por el cuadrilátero curvilíneo, en trazo discontinuo, indica las
5 temperaturas óptimas para las superficies calentadas; puede sin embargo apartarse un poco de los límites así indicados, generalmente para obtener todo el beneficio que se pueda obtener del procedimiento de la presente patente; la temperatura de las superficies calentadas en contacto con la mezcla de reacción, tal como
10 se ha descrito más arriba, debe estar comprendida en el cuadrilátero curvilíneo CDEF, durante al menos 95/100 de la duración de la reacción. La elevación relativamente rápida de la temperatura, hacia el fin de la
15 reacción, facilita el principio de la reacción de polimerización de los productos procedentes de la reacción inicial de intercambio de ésteres. Esta elevación de la temperatura no es por supuesto una característica esencial del procedimiento de la presente
20 patente.

La figura 4 ilustra los grados de reacción que pueden obtenerse en la puesta en práctica del procedimiento de la presente patente, es decir, cuando se realiza el conjunto de condiciones indicadas más arriba
25 y se comparan estos grados con aquellos que se obtienen en la técnica habitual. La curva KL ilustra la práctica usual utilizando un aparato análogo al de la figura 1, mientras que la curva XY corresponde al procedimiento de la presente patente. En el primer caso, el grado



DIC. 1970

de reacción es de 99,8% en 35 min.; en el segundo, sólo es de un 97,5% en 4h 30 min.

Los catalizadores particulares escogidos, su concentración, las cantidades de etilenglicol y el tereftalato dimetílico, así como los cambios de calor en el aparato de reacción, modifican la evolución de la temperatura de la mezcla de reacción, representada por una curva tal como la curva GH de la figura 3. En la práctica, las desviaciones de temperatura en relación con la curva GH sólo son de algunos grados. Por ejemplo, se obtiene una curva análoga a GH cuando se utiliza una mezcla catalítica formada por unas sesenta a ciento cincuenta partes de zinc (inicialmente bajo forma de acetato de zinc dihidratado), de unas cinco a treinta partes de titanio (inicialmente bajo forma de titanato tetraisopropílico) o de unas cien partes a unas quinientas partes de antimonio (inicialmente bajo forma de trióxido o de triacetato) en un millón de partes de una mezcla de reacción formada por unos 1,6 moles a 2 moles de etilenglicol por mol de tereftalato dimetílico. Esta mezcla de reacción, que es una de las más ventajosas en la práctica de la patente; empieza a reaccionar a una temperatura de unos 150°C.

La finalidad esencial de la instalación dispuesta por encima de la mezcla de reacción es eliminar el calor productor del sobrecalentamiento de la mezcla gaseosa con la mínima acción sobre la corriente gaseosa que circula desde el recinto de reacción al conden-



sador de metanol, con el resultado de una pérdida de
carga mínima en la travesía del cambiador de calor.
Ello ocasiona una disminución de la presión parcial
del tereftalato dimetílico sublimado a un valor tal
5 que esta sublimación no plantea ningún problema desde
el punto de vista práctico. Se ha encontrado que es
necesario, para conseguir los resultados ventajosos
que el procedimiento de la presente patente permite
lograr, que la pérdida de carga en la corriente de
10 vapor que atraviesa el cambiador a los cambiadores
de calor que separan el aparato de reacción del con-
densador de metanol, sea inferior a 25 cm. de altura
de agua. Se obtienen los mejores resultados cuando
esta pérdida de carga es a lo más igual a 12,5 cm.
15 de agua.

La refrigeración del vapor sobrecalentado de
metanol que contiene el tereftalato dimetílico subli-
mado, cuya formación se desea evitar y las trazas de
etilenglicol, puede también hacerse en un condensa-
20 dor a temperatura relativamente elevada, pero simul-
táneamente regulada, que algunas veces se llama sifón
térmico. Por ejemplo, se puede regular la temperatu-
ra del vapor utilizando un condensador de agua hirvien-
te para eliminar la mayor parte del calor producido
25 en el sobrecalentamiento, y un segundo condensador a
temperatura superior a la ambiente, utilizando un hi-
drocarburo líquido, tal como el hexano, que hierve a
69°C, o agua mantenida hirviendo bajo presión reducida
para eliminar la totalidad o casi la totalidad del



exceso de calor acumulado en la corriente gaseosa,
por conducto del cambiador "externo" de calor in-
dispensable. La manera en que se realiza el cambia-
dor de calor dispuesto a lo largo de la circulación
5 de vapor caliente, no es una característica esencial
del procedimiento de la presente patente, lo esencial
es que los criterios de "pérdida de carga mínima"
sean respetados. Es así que los fluidos de refrige-
ración que están en contacto con la corriente calien-
10 te de vapor pueden simplemente circular entre las pa-
redes de un condensador de doble envoltura, lo que es
un modo ventajoso de puesta en práctica del procedi-
miento de esta patente. Los fluidos de refrigeración
también pueden circular en los serpentines dispuestos
15 en la corriente de vapor que pasa por dentro de un
recinto de paredes calorifrigadas. No es indispen-
sable que las superficies de cambio de calor sean muy
considerables, ya que es suficiente eliminar el exce-
so de calor productor del sobrecalentamiento del me-
20 tanol. El glicol y el tereftalato dimetílico se con-
densan al mismo tiempo. Esto se opone fundamentalmente
a la técnica habitual, que se ha recordado preceden-
tamente, en la que es necesario disponer de una super-
ficie de cambio de calor muy grande en las columnas
25 de fraccionamiento dispuestas encima del recinto de
reacción, a fin de que una superficie suficiente sea
expuesta a la corriente de vapor y se permita la eva-
poración del metanol líquido que se recircula según
esta técnica.

386951



11 Dic. 1970

Por consiguiente, como ya se ha dicho y como lo ilustran los ejemplos que siguen la reacción de cambio de ésteres se acelera al máximo por el procedimiento de la presente patente en el que se asocia la presencia de una gran concentración en etilenglicol en el condensado que refluye, con la instalación de un circuito externo de refrigeración de vapor (ocambiador externo de calor), en el que las paredes mojadas equivalen a una columna que tenga de uno a cuatro platos teóricos que sirven para fraccionar el etilenglicol y el metanol, este cambiador de calor está provisto de medios reguladores de la cantidad de calor correspondiente al sobrecalentamiento del metanol liberado, funcionando este conjunto con una pérdida de carga mínima y absolutamente sin recirculación del metanol líquido.

El etilenglicol que refluye hacia la mezcla de reacción sirve de agente transportador para el tereftalato dimetílico que se sublima fuera de la mezcla de reacción. Se puede, por otra parte, utilizar un agente transportador suplementario además del etilenglicol. Es así que pueden utilizarse líquidos inertes, con puntos de ebullición intermedios, tales como el xileno o el tricloropropano.

Cuando se prepara poli(tereftalato de etilenglicol), es ventajoso que la temperatura de la superficie del recinto de reacción se regule entre los límites siguientes, en función de la evolución de la reacción. El cuadrilátero curvilíneo CDEF de la figura 3 es la representación gráfica de los datos numéricos siguientes:

386951



DIC. 1970

	<u>Metanol liberado x 100</u> <u>Metanol liberable</u>	<u>Temperatura límites (en °C)</u>	
		<u>mínima</u>	<u>máxima</u>
	0	202	219
	10	203	220
5	20	204	221
	30	206	222
	40	208	225
	50	210	228
	60	214	230
10	70	217	235
	75	221	239
	80	226	244
	85	231	249
	90	236	259
15	93	242	271
	95	244	280
	97	249	280
	99	260	280
	100	263	280

20 Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento de la presente patente:

25 Ejemplo 1.- Se utiliza para la reacción de cambio de ésteres un aparato, de una capacidad de 190 l, provisto de un agitador mecánico, completamente rodeado por una camisa y lleno de un gas inerte bajo presión atmosférica. Dos refrigeradores tubulares, fabricados en acero inoxidable y de diámetro interno de 100 mm, se disponen en serie y sirven para enfriar los vapores desprendidos. Cada refrigerador está provisto de un



dispositivo de regulación de la temperatura: el primero está alimentado por agua hirviente y tiene por finalidad enfriar los vapores cerca de los 100°C, por lo que, prácticamente se condensa todo el tereftalato dimetílico y todo el glicol, mientras que el segundo está alimentado por hexano hirviente, escogido porque su punto de ebullición es algo superior al del metanol; si bien prácticamente todo el sobrecalentamiento del metanol se suprime sin condensación de este compuesto. Los dos cambiadores son del tipo tubular de envolvente doble y presentan tabiques internos en forma de haz, provistos de una superficie suficiente para el cambio de calor y el enfriamiento, sin que se produzcan zonas de derrame privilegiadas, presentando una pérdida de carga muy débil, del orden de 10 cm. de altura de agua, y con una capacidad de cambio del orden de tres platos teóricos.

Se introducen en el recinto de reacción 45,4 Kg. de tereftalato dimetílico, 24,9 Kg. de etilenglicol (siendo la relación molar (etilenglicol)/(tereftalato dimetílico) de 1,72), 10 g. de acetato de zinc dihidratado, lo que corresponde a un contenido de zinc de 65 partes por millón, y 12,5 g de trióxido de antimonio, lo que corresponde a un contenido en antimonio de doscientas treinta partes por millón. Se obtienen los resultados consignados en la siguiente tabla I, en la que K designa la constante específica de velocidad de la reacción de segundo orden, y N es el equivalente de catalizador por mol de grupo tereftálico:

386951



TABLA I

	Duración de la reacción (en min.)	Temp. de la envoltura (en °C)	Temp. de la masa en reacción (en °C)	Masa de metanol desprendido (en Kg.)	Fracción que ha reaccionado (%)	Grado de reactividad $KM \times 10^4$
5	0	210	177	0,00	0	-
	15	215	180	3,85	25,8	2,1
	30	220	185	6,93	46,2	2,6
	45	223	190	9,52	63,6	3,8
	60	228	195	11,68	78,0	5,4
	10	75	240	210	13,72	88,6
90		250	212	14,06	93,9	8,4
105		270	221	14,86	99,2	22,6
				14,97	100,0	

15 A 190°C, el grado de reactividad KM es igual a $4,3 \times 10^{-4}$ y la constante específica de velocidad K tiene un valor de 2,2 por un equivalente de zinc catalizador por mol de grupo tereftálico. La duración de la reacción es sólo de 1 a 5 min.

20 El siguiente ejemplo 2 ilustra, a título de comparación, una reacción de cambio de éster según la técnica usual.

25 Ejemplo 2. - Se utiliza la misma mezcla de reacción que en el ejemplo 1, pero se opera en un aparato corriente de cambio de éster, correspondiente al esquema de la figura 2, que comprende una columna de borboteo, que tenga doce platos teóricos, presentando una pérdida de carga de unos 56 cm. de altura de agua. La cantidad de metanol recirculada se fija por el sobre-

386954



calentamiento de la corriente de vapor. Se conduce la
reacción, calentando el aparato de reacción, lo más
aprisa posible, pero sin hacer subir líquido por la
columna y sin obstruir ésta por el tereftalato dime-
5 tílico sublimado, lo que corresponde a la mayor velo-
cidad práctica. Se necesitan entonces 4 horas 30 min.
para obtener un grado de transformación de 97,5%.

La curva KL de la figura 4 corresponde a este
ejemplo 2, mientras que la curva XY corresponde muy
10 sensiblemente al ejemplo 1 según el procedimiento de
esta patente. Ambas curvas presentan partes sensible-
mente rectilíneas. El grado de reactividad es sólo
de $0,8 \times 10^{-4}$ o $0,4 \times 10^{-4}$ por equivalente de zinc uti-
lizando como catalizador lo que es bastante menos que
15 en el ejemplo 1.

Ejemplo 3.- Se utilizan los mismos reactivos
del ejemplo 1, y se les introduce en un aparato de
reacción de acero inoxidable, que se calienta por un
dispositivo eléctrico de forma que se puedan regular
20 rápidamente los cambios de calor. El aparato está co-
ronado de una columna guarnecida de puntas de acero
inoxidable. Esta columna refrigerada por una circu-
lación de aire se utiliza como medio de cambio de ca-
lor para eliminar el sobrecalentamiento de los vapores
25 de etilenglicol y de metanol (que contienen el teref-
talato dimetílico sublimado) y corresponde a dos platos
teóricos. A la salida de este cambiador de calor, se
ha instalado un condensador de agua fría que sirve para
condensar los vapores de metanol que son así eliminados

386951



desde su condensación. En las condiciones óptimas en que la absorción de calor es máxima, la columna proporciona metanol prácticamente puro con un gran suministro; las temperaturas de reacción corresponden a la curva GH de la figura 3, las pérdidas de carga y las pérdidas de calor son mínimas para cada reacción (la pérdida de carga en el cambiador de calor es a lo más de 12,5 cm. de altura de agua). La concentración en zinc, utilizado como catalizador, varia de 32 a 320 partes por millón; la constante específica de velocidad del zinc puede variar de 4,0 a 5,0 con un valor medio de 4,5. Se puede lograr una duración de la reacción tan corta como 17 min. en el ensayo utilizando 320 partes de zinc por millón, lo que se debe al grado de reacción a 190°C, que es diez veces mayor que el que se obtiene con 32 partes por millón. En estas últimas condiciones, son necesarios unos 48 min.

Se comprenderá que el procedimiento de esta patente no queda limitado a los modos de realización descritos y representados, que sólo se han escogido a título de ejemplo.

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente:

- 1.- Mejoras en la preparación de poliésteres tereftálicos lineales por reacción de un glicol, escogido del grupo formado por el etilenglicol y el propilenglicol, con el tereftalato dimetílico, caracteri-

Ref.



zadas por las particularidades siguientes: (a) se mantienen las superficies del aparato de reacción que están en contacto con la mezcla de reacción, a una temperatura superior a la de esta mezcla, de forma que la diferencia de temperaturas esté comprendida entre 10° y 45°C, durante al menos los 90/100 del período de formación de dicha mezcla gaseosa; (b) se elimina la cantidad de calor productora de un sobrecalentamiento de esta mezcla gaseosa, poniendo esta mezcla en contacto con una superficie enfriada que de lugar a un cambio de calor; la temperatura de esta superficie está comprendida entre 70°C y 185 °C, condensándose lo menos 99/100 del glicol presente en la mezcla gaseosa durante este contacto de manera que se obtiene glicol condensado, de una parte, y una corriente gaseosa parcialmente purificada, de otra parte; (c) se devuelve por lo menos la mitad del glicol condensado hacia el aparato de reacción, diferenciándose la temperatura del glicol así devuelto de la temperatura de ebullición del glicol en menos de 10°C; (d) se conduce la corriente gaseosa parcialmente purificada, a una temperatura comprendida entre 65°C y 185 °C, hacia un condensador más frío; y (e) se condensa el metanol y se le retira del circuito de reacción, circulando la corriente gaseosa inicial y la corriente gaseosa parcialmente purificada de manera ininterrumpida durante las operaciones (b), (c) y (d) anteriores, de forma que la pérdida de carga entre el aparato de reacción y el condensador más frío sea a lo más igual a 25 cm. de altura de agua.

h. p.

386951



2.- Mejoras según la reivindicación 1 caracterizadas en que la temperatura del recinto de reacción se regula en función del grado de avance de ésta, entre los límites siguientes:

5	<u>Metanol liberado x 100</u> <u>Metanol liberable</u>	<u>Temperaturas límite(en °C)</u>	
		<u>Mínima</u>	<u>Máxima</u>
	0	202	219
	10	203	220
	20	204	221
	30	206	222
10	40	208	225
	50	210	228
	60	214	230
	70	217	235
	75	221	239
15	80	226	244
	85	231	249
	90	236	259
	93	242	271
	95	244	280
20	97	249	280
	99	260	280
	100	263	280

25 3.- Mejoras según las reivindicaciones prede-
dentes caracterizadas en que la superficie enfriada productora de un cambio de calor está formada de un primer cambiador de calor y de un segundo cambiador, montados en serie, ambos constituidos por un tubo y una camisa, la temperatura de la corriente gaseosa entre

Handwritten signature or initials.



11 DIC 1970

ambos cambiadores está comprendida entre 90°C y 160°C y la de esta corriente a su salida del segundo cambiador es cercana a los 70°C.

4.- Mejoras según las reivindicaciones precedentes caracterizadas en que se mantiene la superficie de la pared del aparato de reacción en contacto con la mezcla, a una temperatura superior en 20°C a 40°C a la mezcla, durante un 90/100 del periodo de formación de la mezcla gaseosa de manera que se obtenga una mezcla gaseosa sobrecalentada de vapor de glicol y de vapores de metanol, luego se conduce esta mezcla gaseosa sobrecalentada a un primer cambiador de calor, dispuesto de manera que el condensado refluya en el recinto de reacción, con una pérdida de carga de este cambiador a lo más igual a 12.5 cm. de agua, la temperatura en este primer cambiador es lo suficientemente baja para que al menos 95/100 del glicol se condense, siendo esta temperatura, sin embargo, superior al menos en 10°C a la temperatura de ebullición del metanol bajo la presión existente en el recinto de reacción y la temperatura del glicol que refluye hacia el recinto de reacción inferior en al menos 10°C al punto de ebullición del glicol bajo esta misma presión, luego se conduce esta mezcla gaseosa parcialmente purificada hacia un segundo cambiador de calor, dispuesto de manera que los productos condensados refluyan hacia el primer cambiador, el segundo cambiador de calor tiene una pérdida de carga igual a lo más a 12,5 cm. de agua y se mantiene a una temperatura suficientemente alta para im-



pedir la condensación del metanol, pero a lo más igual a 185°C, lo que condensa al menos un 99/100 del glicol contenido en la mezcla gaseosa que ha sufrido una primera purificación en el primer cambiador, la temperatura del metanol saliente, al estado de vapor, de este segundo cambiador de calor es a lo más vecina de los 80°C, finalmente, se condensa y se recoge el metanol.

5.- Mejoras según la reivindicación 4 caracterizadas en que el glicol utilizado es el etilenglicol.

10 6.- Mejoras según las reivindicaciones 4 y 5 caracterizadas en que la temperatura de la mezcla gaseosa parcialmente purificada que sale del primer cambiador de calor es cercana a los 140°C, y la corriente gaseosa atraviesa sin interrupción los dos cambiadores de temperatura con una pérdida de carga a lo más cercana a los 12,5 cm. de altura de agua, sin que una cantidad apreciable de metanol refluya hacia el recinto de reacción.

20 7.- Mejoras en la preparación de poliésteres tereftálicos lineales.

Esta memoria consta de treinta páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 11 de Diciembre 1970

P.A.

Refi

386951

NS 3017

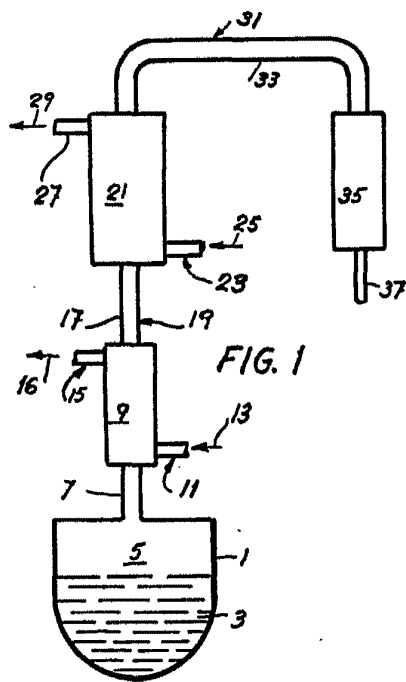


FIG. 1

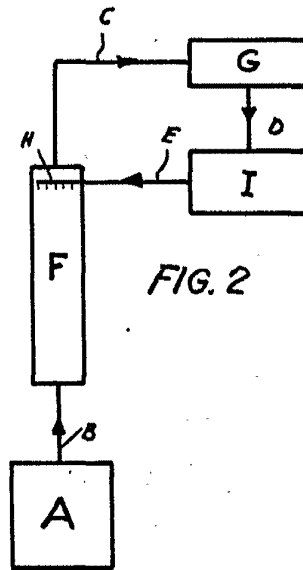


FIG. 2

POR AUTORIZACIÓN

386951

NS 3017

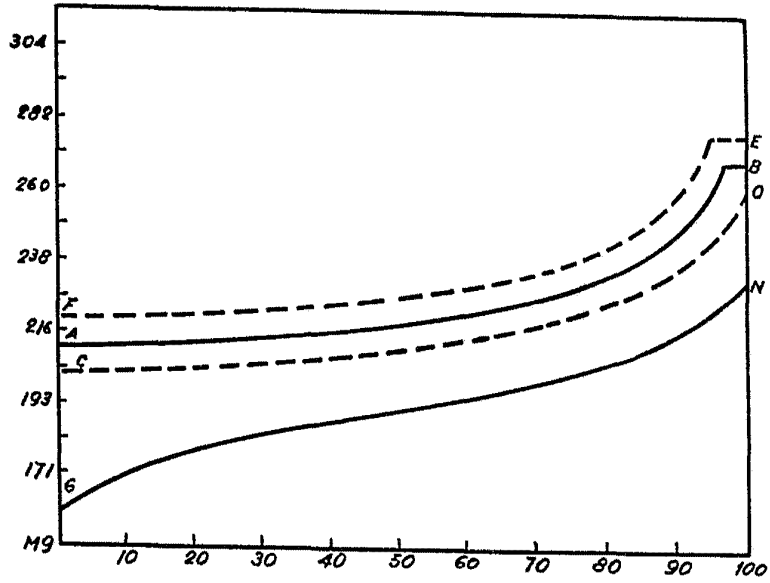


FIG. 3

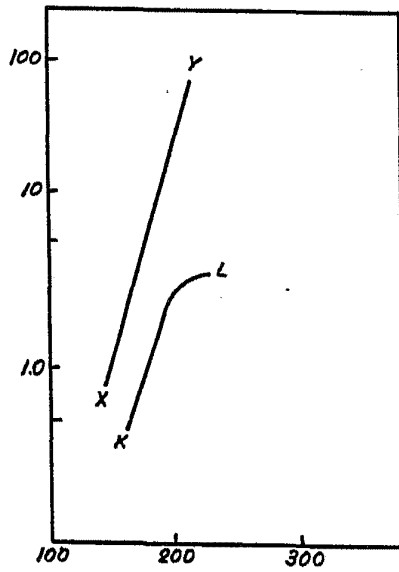


FIG. 4

FOR AUTORIZACION