

406811

CAS B. 1589

Int. Cl.: C07C



406811

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA ESTERIFICAR CONTINUAMENTE ACIDOS DICARBOXILICOS AROMATICOS CON ALCOHOLES", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar continuamente ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, en particular ésteres de ácido tereftálico con alcoholes, más en particular, se refiere a un procedimiento continuo para esterificar ácido tereftálico y etilenglicol.

Es conocido esterificar ácidos dicarboxílicos con alcoholes en mezclas heterogéneas de sólido-líquido o de sólido-vapor.

En particular, se conocen procedimientos que emplean mezclas de ácido tereftálico y de etilenglicol, apropiadamente homogenizadas, pero la transferencia, la agitación y, aún más, el calentamiento de tales mezclas tixotró-



picas presenta inconvenientes técnicos considerables, especialmente cuando la relación molar de glicol/ácido es baja.

Las citadas desventajas se reducen parcialmente cuando se utilizan relaciones de glicol/ácido más altas, pero esto envuelve una mayor incidencia de reacciones secundarias y unas propiedades finales pobres del producto.

5.

Por otra parte, el uso de una gran cantidad de exceso de glicol presenta asimismo la desventaja de hacer necesaria la eliminación de cantidades mayores de glicol en la etapa sucesiva de policondensación así como también la purificación del citado glicol antes de reciclarlo.

10.

Recientemente, se han sugerido asimismo varios procedimientos con objeto de obviar las desventajas antes citadas.

15.

La patente belga nº 744.669, sugiere, por ejemplo, tratar ácido tereftálico en polvo con vapores de glicol y hacer reaccionar partículas embebidas de glicol en una cámara de reacción apropiada.

20.

Sin embargo, el equipo sugerido para este propósito es muy complejo y de baja productividad.

Otros procedimientos similares a los descritos en la solicitud de patente holandesa 6906984 requieren reactores complicados de un diseño particular.

25.

Además es conocido que se forman cantidades indeseables de subproductos etéreos, en particular dietilenglicol durante la esterificación de ácido carboxílico con etilenglicol. La presencia de estos éteres es particularmente indeseable para muchos usos del polímero final obtenible por policondensación del producto de esterificación. Se supone en

406811



5. general que para obtener fibras de tereftalato de polietileno que exhiban una buena estabilidad hidrolítica, a la luz y al calor, así como también buenas propiedades "de lavado y de uso", el contenido de dietilenglicol en el polímero debe ser inferior de 2 moles/100 moles de ácido tereftálico.

10. Los procedimientos hasta ahora conocidos, aunque permitan a veces reducir el contenido de subproductos etéreos, requieren equipos completos para alcanzar este propósito, o, en algunos casos, no son capaces de proporcionar una dosificación cuidadosa de los subproductos en reacción para las características del producto final.

15. Es también conocido por la patente italiana nº 823.350 hacer reaccionar ácido tereftálico y etilenglicol en presencia de tereftalato dimetílico, tereftalato dietílico, tereftalato metiletílico y/o tereftalato bis(beta-hidroxietílico) o sus polímeros. De acuerdo con tal procedimiento, se introduce etilenglicol como un gas, prácticamente por encima de su punto de condensación, en la mezcla reaccional. El agua que se forma durante la reacción es arrastrada por los vapores de glicol y luego separada del glicol por condensación.

20. El glicol, después de haber sido así purificado del agua, es reciclado. En esta patente ni se hace mención a la posibilidad de separar los subproductos de alto punto de ebullición, tal como el dietilenglicol, ni a su presencia en la fase de vapor sobre el sistema de reacción.

25.

El objeto de esta invención es suministrar un procedimiento particular para esterificar en continuo ácidos dicarboxílicos aromáticos con alcoholes:

- que permite reducir a valores bajos, y más generalmente,

406811




- a cualquier valor deseado, el contenido de subproductos etéreos en el producto de reacción;
- que permite obtener velocidades de reacción elevadas;
 - que permite variar fácilmente la composición del producto y en particular la relación de glicol/ácido según las necesidades;
 - que puede realizarse en un equipo sencillo de productividad elevada, y realizarlo fácilmente sobre escala superior;
10. - que no presenta serios problemas con respecto a la agitación y al intercambio térmico.

- Ahora se ha encontrado sorprendentemente que los propósitos antes citados pueden alcanzarse al controlar la fase de vapor sobre la mezcla de reacción de modo que los vapores contienen etilenglicol por a lo menos 90 % y preferiblemente 95 % en peso en relación a todos los reactivos presentes (materiales de partida y productos de reacción) excepto los inertes (nitrógeno, etc.) El método preferido para obtener la composición deseada en la fase de vapor que se encuentra sobre
15. la masa de reacción consiste en alimentar continuamente el reactor con glicol etilénico de recicló y de recarga a pureza superior a 99 % (en fase líquida y/o vapor con o sin inertes), en una cantidad que exceda a la correspondiente a la relación glicol/ácido deseada en el producto reaccional que sale del
20. reactor, y en mantener en el sistema de reacción tales condiciones de temperatura y presión de modo que se ocasione que el glicol en excesos deje el reactor en la fase de vapor.
- 25.

Con objeto de obtener los mejores resultados es esencial que se alimente una cantidad substancial de glicol

4068119



en la fase de vapor de modo que se prevenga que el glicol se evapore dentro del reactor en un ambiente y bajo condiciones de intercambio térmico más favorables para la formación de subproductos.

5. La relación molar entre el glicol alimentado (líquido o vapor) y el ácido dicarboxílico alimentado alcanza de 5 a 50, preferentemente de 10 a 30.

- Las condiciones operativas se seleccionan de modo que la relación glicol/ácido dicarboxílico aromático en el producto esté comprendida entre 1 y 5, más en particular, entre 1 y 2.
- 10.

- La relación glicol/ácido dicarboxílico aromático en el producto significa la relación entre las unidades de glicol reaccionadas y las no reaccionadas y las unidades tereftálicas reaccionadas y no reaccionadas contenidas en el citado producto.
- 15.

- El vapor de glicol puede introducirse como vapor saturado o asimismo como vapor recalentado. Los vapores de glicol alimentando al reactor pueden diluirse, si se desca, con un gas inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno o anhídrido carbónico. La relación gas inerte/glicol puede alcanzar apropiadamente de 0 a 1 en volumen, pero son también aceptables relaciones más elevadas.
- 20.

- Las condiciones de temperatura del reactor pueden seleccionarse dentro de un intervalo más bien amplio compatible con la velocidad de reacción deseada. Temperaturas apropiadas son aquellas que alcanzan de 200 a 300°C, más particularmente de 230 a 280°C. Pueden seleccionarse valores de presión total oportunos en el intervalo de 1 a 10 atmósferas
- 25.

406811

1986



absolutas, preferentemente de 1 a 5 atmósferas absolutas.

Como ya se ha indicado, los valores de temperatura y de presión deben ser tales, que el glicol en exceso rebose del reactor en la fase de vapor. Por ejemplo, cuando se opera

5. a presión atmosférica utilizando etilenglicol, la temperatura debe ser a lo menos de 197°C; se emplean temperaturas más elevadas en relación a presiones más elevadas. Los tiempos de permanencia en el reactor como una función de la conversión deseada y como una función de las condiciones operativas.
10. Los valores generalmente utilizados varían de unos pocos minutos a varias horas. Los tiempos de permanencia se definen aquí como la relación entre el volumen actual de la mezcla de reacción en el reactor bajo condiciones operativas y el volumen de la mezcla de glicol + ácido dicarboxílico aromático que fluye al reactor en la unidad de tiempo, medida a su temperatura propia.

- La conversión final de los grupos carboxílicos puede variar entre 85 % y 100 %. Si se precisa, puede obtenerse valores más bajos ya que la mezcla reaccional - incluso si
20. es heterogénea debido a la presencia de ácido dicarboxílico no disuelto - tiene una fluidez suficiente para obtener un contacto apropiado entre la mezcla de reacción y la fase de vapor.

- La reacción puede realizarse en una o varias etapas.
25. En caso de que se opere solamente en una etapa, la conversión de los grupos carboxílicos en el producto será la requerida para la operación sucesiva, por ejemplo para la policondensación a polímero. Si se opera en varias etapas, la conversión de los grupos carboxílicos es diferente en cada etapa. Al va-

406811



riar apropiadamente las condiciones operativas, es asimismo posible variar el grado medio de polimerización en cada etapa. Los valores de grado medio de polimerización hasta 20 pueden alcanzarse apropiadamente. El contenido de dietilenglicol (DEG)

5. en la mezcla de reacción puede reducirse a valores muy bajos hasta de 0,4 moles de DEG (reaccionado y no reaccionado) por 100 moles de ácido dicarboxílico aromático (reaccionado y no reaccionado) e incluso menos.

Los catalizadores empleados usualmente para la reacción de esterificación pueden utilizarse en el procedimiento aquí descrito, así como también los productos capaces de inhibir la formación de subproductos etéreos.

10.

Entre los catalizadores de esterificación y/o inhibidores de éter usuales, pueden utilizarse los siguientes: el acetato de Ca, el oxalato de estaño, las alquilaminas, el acetato de dibutil estaño, el titanato de butilo, etc.

15.

El esquema anexo del procedimiento muestra como se realiza preferentemente la invención. De acuerdo con el citado esquema, la mezcla de reactivos homogenizados apropiadamente es alimentada continuamente, como se muestra en la figura 1, desde un alimentador A a un reactor R, que proporciona un contacto íntimo de gas-líquido.

20.

El mismo reactor es alimentado por (10) con una corriente de vapores de glicol opcionalmente diluidos con un gas inerte. Una porción de la mezcla de reacción, en una cantidad equivalente al ácido tereftálico alimentado y tal como para asegurar un nivel constante en el reactor, se extrae continuamente por (3). Los vapores que constan de etilenglicol por a lo menos el 95 % en peso (excepto los inertes) de-

25.

406811



ja el reactor a través de (4) y son enviados a un aparato para la purificación y separación de los subproductos, como por ejemplo, mediante destilación fraccionada.

En este caso específico, el sistema de purificación consiste en dos columnas, en la primera de las cuales (C1) se separan los productos de bajo punto de ebullición con respecto al glicol (principalmente agua) y los inertes, y se purgan por 6 y 5 respectivamente. Los productos del fondo son conducidos a través de 7 a la segunda columna (C2), en donde se separan los productos de alto punto de ebullición (principalmente dietilenglicol) y se purgan a través de 11. El etilenglicol así purificado es reciclado en la fase de vapor a un reactor R a través de 8. Si se requiere, se verifica un reingreso a través de 9.

El reactor R puede consistir en un único reactor o de varios reactores en serie; el tipo de reactor puede variar, previsto que permitan estar íntimamente los reactivos con la fase gaseosa. El producto que fluye del reactor puede ser alimentado directamente al reactor de polimerización o a un prepolimerizador.

De acuerdo con una realización preferida del procedimiento de esta invención, la mezcla homogénea en suspensión que consta de ácido dicarboxílico aromático y de glicol es enfriada apropiadamente a una temperatura por debajo de 50° C a lo largo de conducciones de alimentación (1) y (2), en particular cuando se emplean relaciones de glicol/ácido bajas, de modo para prevenir la aglutinación.

La mixturación de la mezcla fresca de glicol-ácido con la mezcla de reacción contenida en el reactor puede rea-

406811



lizarse en el mismo reactor o, si se prefiere, fuera del reactor.

La mezcla de glicol-ácido dicarboxílico que fluye del mezclador al reactor tiene una relación de glicol/ácido tal para que sea transportada fácilmente a través de las líneas de alimentación. En general se emplean relaciones molares de glicol/ácido entre 1 y 10, preferentemente entre 1,5 y 4.

La composición de la fase de vapor en el reactor se controla al ajustar apropiadamente el exceso de glicol en relación al que corresponde para la relación de glicol/ácido deseada en el producto.

Por otra parte, al seleccionar las condiciones operativas en el reactor, es posible obtener, en la mezcla de reacción, la relación de glicol/ácido dicarboxílico aromático más apropiada. Como mezcla de reacción se entiende la fase líquida reactiva, que puede contener sólidos suspendidos.

Puede utilizarse en esta invención cualquier ácido dicarboxílico aromático. En particular, los utilizados de preferencia son: ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, y el ácido naftalen dicarboxílico o sus mezclas. El ácido tereftálico es con mucho el preferido.

Los alcoholes empleables en el procedimiento de acuerdo con esta invención son: los glicoles tal como, por ejemplo, etilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol y neopentilenglicol o sus mezclas. También pueden utilizarse los alcoholes monovalentes, tal como alcohol metílico o alcohol etílico.

Con objeto de alcanzar los mejores resultados es así-

406811



mismo necesario obtener una homogenización íntima de la mezcla de ácido-glicol alimentada.

Pueden utilizarse varios tipos de mezcladores para obtener la homogenización requerida para la mezcla de ácido-glicol.

5.

La viscosidad de tales mezclas está sujeta a un decrecimiento durante la mezcla como una función de la homogenización alcanzada, hasta que se obtienen valores casi constantes. El reactor es alimentado de preferencia con una mezcla de ácido-glicol que haya alcanzado tal valor constante.

10.

Ejemplo 1

Un procedimiento continuo para esterificar directamente ácido tereftálico y etilenglicol se realiza en el reactor mostrado en la figura 2, constituido por dos tubos concéntricos que comunican entre sí en sus extremos; en el tubo interior se insufla una corriente de glicol y nitrógeno de modo que permita una circulación de la masa reactiva del tipo de extracción de aire.

15.

El reactor, que tiene una capacidad útil de 7 litros, se carga inicialmente con un producto de reacción previamente obtenido.

20.

La temperatura interior se ajusta a 270°C y la presión a 0,7 kg/cm².

Por (1) se alimentan 10,3 kg/h de una mezcla que consta de etilenglicol y ácido tereftálico en una relación molar de 1,6, que contiene 0,56 g de oxalato estannoso/kg de ácido tereftálico, y por (2) 11 kg/h de vapor de etilenglicol recalentado a 270°C y diluido con 0,35 Nm³ de nitrógeno seco.

25.

406811

1935



5. Por (3) se descargan 7,9 kg/h de un producto esterificado al 95 %, que tiene una relación de unidad de etilenglicol/unidad de ácido tereftálico de 1,3. El contenido de dietilenglicol es igual a 1,4 unidades de dietilenglicol/100 unidades de ácido tereftálico.

10. Los vapores que tienen un contenido de glicol de aproximadamente 90 % en peso, que dejan el reactor por (4), son enviados al sistema de separación del cual se recicla el etilenglicol puro al reactor después del reintegro y recalentado. El producto de reacción que se derrama por (3) es conducido a la etapa de policondensación según métodos convencionales.

Ejemplo 2

15. En un equipo análogo al descrito en el ejemplo 1, se realiza una serie de pruebas continuas para esterificar directamente ácido tereftálico con etilenglicol de acuerdo con el método del ejemplo 1. La temperatura del reactor es de 270° C, la presión es constante a 0,7 kg/cm²; la relación molar etilenglicol/ácido tereftálico en la mezcla alimentada es de 1,6; la cantidad de oxalato estannoso contenido en la mezcla es de 0,56 g/kg de ácido tereftálico.

20. Las otras condiciones y los resultados se relacionan en la tabla 1

TABLA 1

| 25. Prueba | EG+AT (Kg/h) | Vapores de glicol (kg/h) | Relación molar glicol/ácido dicarboxílico en el producto | Conversión (%) | Etilenglicol, % en peso en los valores | Unidades DEG/100 unidades de ácido tereftálico |
|------------|--------------|--------------------------|--|----------------|--|--|
| 1 | 10.3 | 11.0 | 1.3 | 93.5 | 90 | 1.4 |
| 2 | 10.3 | 28.0 | 1.3 | 94.0 | 95 | 1.1 |
| 3 | 10.3 | 40.0 | 1.3 | 95.0 | 97 | 1.0 |
| 4 | 10.3 | 50.0 | 1.3 | 95.0 | 97.5 | 0.8 |

406811



Como resulta de los datos relacionados en la tabla 1, el incremento en la concentración de etilenglicol, en la fase gaseosa conduce a una reducción de DEG (dietilenglicol) en el producto.

5: Ejemplo 3

Un reactor provisto de un propulsor, un tubo de entrada que alcanza el fondo del reactor, un tubo de alimentación en la parte superior y una salida en el fondo, es alimentado continuamente con 1,47 kg/h de una mezcla de etilenglicol/ácido tereftálico que tiene una relación molar de 1,6; además, 4 kg/h de vapores de glicol diluidos con 50 N litros de nitrógeno seco son alimentados a través del tubo de entrada que alcanza el fondo del reactor. La capacidad útil del reactor es de 0,9 litros.

15. La mezcla de ácido-glicol contiene 0,46 g de monohidrato de acetato de calcio y 0,25 g de Sb_2O_3 por 1 kg de ácido tereftálico.

La presión en el reactor se ajusta a $1,7 \text{ kg/cm}^2$ y la temperatura a 270°C . Los vapores generados, que contienen alrededor de 95 % de etilenglicol son enviados al sistema de destilación.

20. 1,25 kg/h de producto, que tiene una conversión de grupos carboxílicos igual a 93 %, una relación molar de glicol/ácido de 1,5 y un contenido de etilenglicol que corresponde a 1,45 unidades de dietilenglicol/100 unidades de ácido tereftálico, se descarga continuamente por el fondo.

Ejemplo 4

Un reactor igual que el del ejemplo 3 y que tiene un volumen útil de 0,9 litros es alimentado continuamente con

406811
19 SE



3,80 kg/h de una mezcla de etilenglicol-ácido tereftálico que tiene una relación molar = 2, que contiene 0,56 g de acetato de dibutil estaño/kg de ácido tereftálico y 8,0 kg/h de vapor de glicol diluído con 50 N litros/h de nitrógeno seco.

5. La presión dentro del reactor se ajusta a 3,0 kg/cm², la temperatura se ajusta a 270° C. Los vapores generados que contienen alrededor de 93 % de etilenglicol se envían a un sistema de separación que trabaja por destilación. 3,07 kg/h de producto, que tiene una conversión de grupos carboxílicos que corresponde al 90 %, una relación molar de glicol/ácido igual a 1,6 y un contenido de dietilenglicol de 0,8 unidades/100 unidades de ácido tereftálico, se descargan por el fondo del reactor.

Ejemplo 5

15. Se adopta el procedimiento descrito en el ejemplo 4 utilizando:
1,47 kg/h de una mezcla de etilenglicol-ácido tereftálico que tiene una relación molar = 1,6 y que contiene 0,56 g de oxalato estannoso/kg de ácido tereftálico; 6,7 kg/h de vapor de etilenglicol; 50 N litros/h de nitrógeno seco.

La presión se ajusta a 0,7 kg/cm² y la temperatura a 240° C.

25. 1,16 kg/h de producto que tiene una conversión de grupos carboxílicos que corresponde a 85 %, una relación molar de glicol/ácido de 1,25 y un contenido de dietilenglicol igual a 0,5 unidades/100 unidades de ácido tereftálico se descargan por el fondo.

Ejemplo 6

Operando como se ha descrito en el ejemplo 3, 1,47

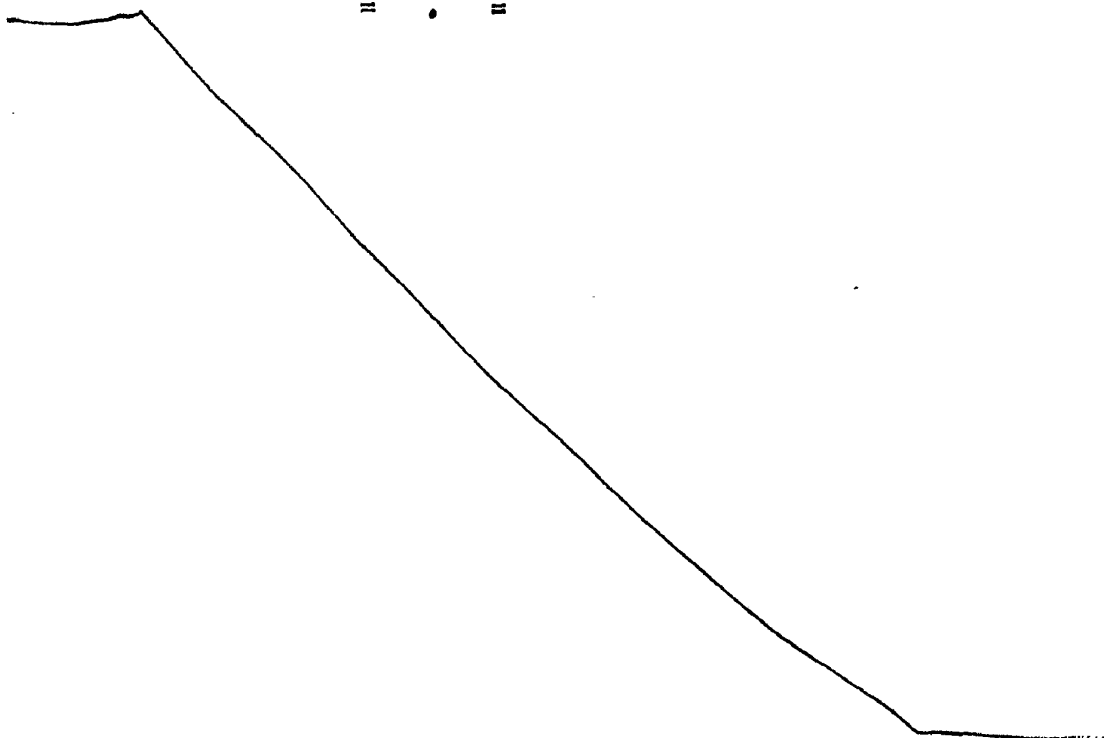
406811

19 SET. 1972



- kg/h de una mezcla de etilenglicol-ácido tereftálico-ácido isoftálico (15 % en peso de ácido isoftálico calculado sobre el ácido tereftálico), que tiene una relación molar de 1,6 y que contiene 0,56 g de oxalato estannoso/kg de mezcla de
5. ácido tereftálico-ácido isoftálico, se alimentan continuamente al reactor, en el que se introducen también, a través del tubo que alcanza el fondo, 4 kg/h de vapores de glicol diluidos con 50 N litros de nitrógeno seco. La presión en el reactor se ajusta a 1,7 kg/cm² y la temperatura a 270° C.
 10. Los vapores generados que contienen alrededor de 95 % de etilenglicol son enviados al sistema de destilación.

- Por el fondo del reactor se descargan continuamente 1,25 kg/h de producto que tiene una conversión de grupos carboxílicos que corresponde a 95 %; la relación molar glicol/ácido es de 1,5 y el contenido de dietilenglicol es igual
15. a 1,35 unidades de dietilenglicol/100 unidades de ácido.



406811

19 SE



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº

5. 28833 A/71 del 20.9.71.

10. 1.- Un procedimiento para esterificar continuamente ácidos dicarboxílicos aromáticos con alcoholes, en particular glicoles con ácido tereftálico solo o en una mezcla con otros ácidos, tal como ácido isoftálico, mediante alimentación en continuo a una zona de reacción, a temperaturas que alcanzan de 200 a 300° C y a presiones entre 1 y 10 atmósferas absolutas, del ácido y de un exceso de glicol, parte del cual a lo menos en la forma de vapor, caracterizado porque en el sistema de reacción se mantiene una fase de vapor constituida por etilenglicol por a lo menos al 90 %, preferiblemente por a lo menos el 95 % en peso con respecto a todos los reactivos.

20. 2.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que la concentración de glicol en la fase de vapor se mantiene en los valores antes citados al someter la fase de vapor que deja la zona de reacción a una separación de los subproductos de ebullición baja y alta y al reciclar los mismos a la zona de reacción.

25. 3.- Un procedimiento, según la reivindicación 2, en el que la separación se realiza por destilación fraccionada.

4.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido se alimenta como una suspensión homogénea en una parte de glicol y el gli-

406811

19 SET. 1972



col restante es alimentado separadamente en la forma de vapor.

5.- Un procedimiento, según la reivindicación 4, en el que la suspensión de ácido-glicol se alimenta de acuerdo con las relaciones molares de glicol/ácido que alcanzan de 1 a 10, preferentemente de 1,5 a 4.

6.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que se emplea en la zona de reacción una relación molar de glicol/ácido, que incluye asimismo el glicol en exceso alimentado en la fase gaseosa, que alcanza de 5 a 50, preferentemente de 10 a 30.

7.- Un procedimiento para esterificar continuamente ácidos dicarboxílicos aromáticos con alcoholes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y acompañadas de los dibujos reglamentarios.

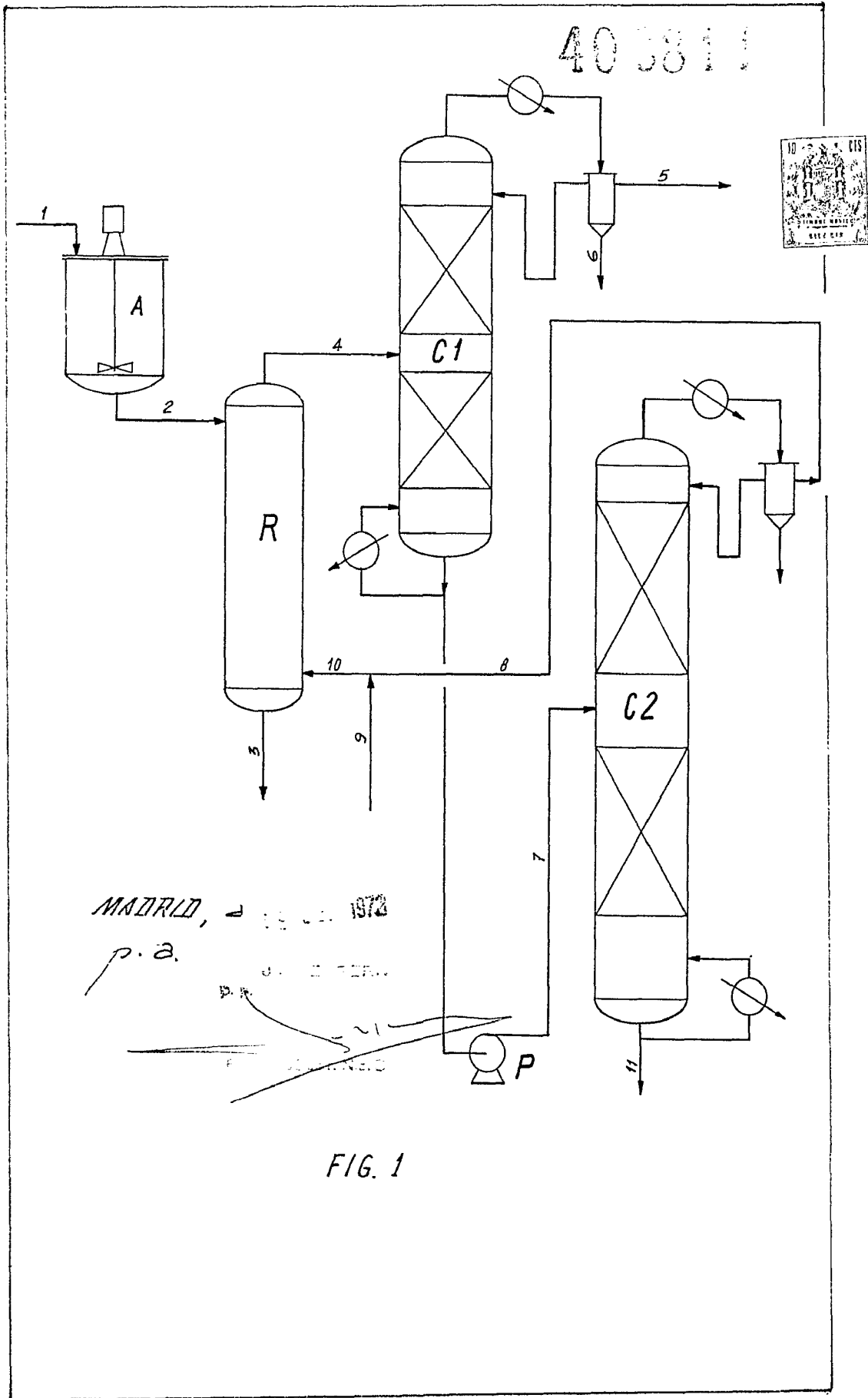
Madrid, a 19 de Septiembre de 1972.

p.a. JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

fm.



408611

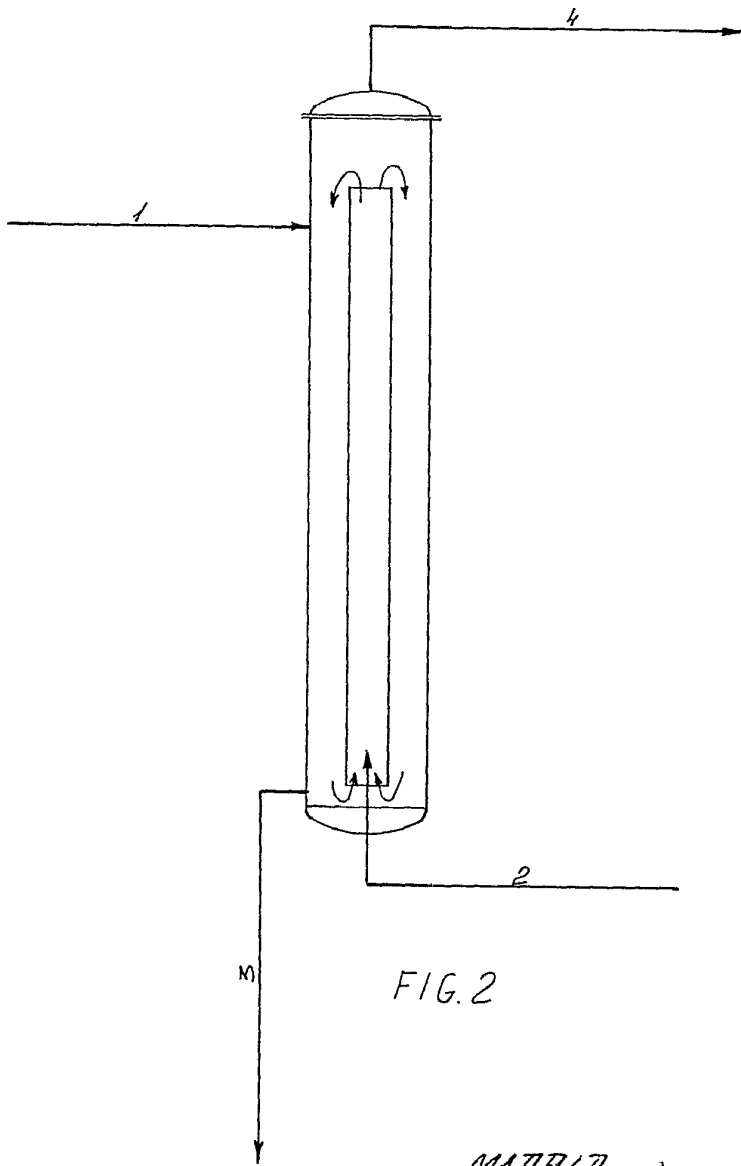


FIG. 2

MADRID, a 10 de Mayo de 1972

p. a.
JUAN E. BERN
p. p.
Firmado: JOSE F. NIETO