

Int. Cl.ª C07c 67/08, C07c 69/82
409315



409315

P- 52.735

F.C 17-7-75

IA/GPCS-L/DM P.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.ª: C07c

Para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION en España por 10 años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 343 State Street, Rochester, Nueva York,
Estados Unidos de América.

por: "PROCEDIMIENTO CONTINUO DE PREPARACION DE TEREFALATO
DIMETILICO"

(Clase Internacional C07c)

409315



La presente invención se refiere a la preparación industrial del tereftalato dimetílico, y, más particularmente, a un procedimiento y a un equipo en los que se hace refluir el tereftalato dimetílico desde una zona de reflujo hacia una zona de reacción. Por otro lado, la invención se refiere a un material cambiador de calor particular introducido en la zona de reflujo. Se recuerda que el tereftalato dimetílico es un producto industrial importante, ya que es el producto de partida para la fabricación de los poliésteres tereftálicos.

Por lo tanto, la mejora de las condiciones industriales de su fabricación es una aportación apreciable a la técnica.

Un procedimiento con el que está relacionado el procedimiento según la invención es el que se describe en la Patente francesa 1.345.591. Según esta patente, la fabricación del tereftalato dimetílico comprende la introducción de una suspensión formada por ácido tereftálico y metanol en un aparato de reacción, en el que el tereftalato dimetílico (ya presente) reacciona con el ácido tereftálico para formar tereftalato monometílico, que reacciona posteriormente con metanol formando tereftalato dimetílico y agua.

En el procedimiento descrito en esta patente, penetra tereftalato dimetílico de recirculación en la parte

8.1.73



superior del aparato de reacción, en una zona de reflujo,
y condensa una parte del vapor de tereftalato dimetílico,
que sigue una trayectoria ascendente en la columna, en -
tanto que el condensado desciende de nuevo en la columna
5 y se pone en contacto con vapor de tereftalato monometí-
lico. El vapor de tereftalato dimetílico bruto llega a la
parte superior del aparato de reacción, por encima de la
zona de reflujo, y experimenta un tratamiento de purifi-
cación en las partes de la instalación situadas aguas aba-
10 jo.

Los objetos de la invención son proporcionar
un procedimiento perfeccionado, que trabaja bajo presión,
para fabricar tereftalato dimetílico, y para mejorar es-
ta fabricación, desde el punto de vista económico, redu-
15 ciendo las dimensiones del equipo y el consumo de calor.

Se ha encontrado, según la invención, que -
puede introducirse xileno (orto-, meta- ó para-, o una -
mezcla de varios isómeros en proporciones cualesquiera)
como fluido de cambio de calor en la zona de reflujo del
20 aparato de reacción, en una instalación en que se aplica
el procedimiento de la patente citada anteriormente, y
que éste es un medio excelente de disminuir la concentra-
ción del vapor bruto de tereftalato dimetílico en teref-
talato monometílico, de mantener en el aparato de reacción
25 una concentración de tereftalato dimetílico que permite

409315



que la reacción transcurra en buenas condiciones, y de reducir considerablemente el coste de la destilación del metanol y del de la de xileno. Por consiguiente, en el procedimiento continuo de fabricación de tereftalato dimetílico según la invención se introduce ácido tereftálico y metanol en un aparato de reacción calentado, de manera que se forma una fase gaseosa que contiene los tereftalatos monometílico y dimetílico, después se licúa una parte de esta fase gaseosa por contacto con xileno líquido, y el tereftalato monometílico en fase de vapor se pone en contacto con el tereftalato dimetílico licuado, para licuar una nueva cantidad de tereftalato monometílico.

La invención tiene especialmente por objetos un procedimiento y un equipo de baja presión para la preparación de tereftalato dimetílico, que permiten mejorar los costes de producción, reduciendo el tamaño del equipo y las necesidades de energía calorífica.

El procedimiento continuo, según la invención, de preparación del tereftalato dimetílico, en el que se conducen ácido tereftálico y metanol en un aparato de reacción calentado, de manera que se forman vapores de tereftalato dimetílico y de tereftalato monometílico que penetran en una zona de reflujo, se caracteriza porque se introduce xileno líquido en dicha zona de reflujo, lo que

409315



5 da por resultado la condensación de una parte del vapor de tereftalato dimetílico y del vapor de tereftalato monometílico, y por que se pone en contacto el vapor de tereftalato dimetílico así condensado con los vapores de tereftalato monometílico no condensados.

10 Según la invención, el equipo para preparar en continuo tereftalato dimetílico, comprende un aparato de reacción en el cual se introduce continuamente ácido tereftálico y metanol para formar una fase gaseosa que contiene tereftalato monometílico, tereftalato dimetílico y agua, comprendiendo este aparato, además, una zona de reflujo, una columna de destilación del metanol que comunica con dicho aparato, en la que se introduce el producto bruto que sale del aparato de reacción y que contiene tereftalato dimetílico y metanol, una columna de destilación de xileno en comunicación con dicha columna de destilación de metanol, que permite introducir xileno en dicha columna de destilación de metanol, siendo introducidos en dicha columna de destilación de xileno tereftalato dimetílico crudo y xileno que provienen de la columna de destilación de metanol, se caracteriza porque comprende un medio de recirculación del xileno desde la columna de destilación de xileno hacia la zona de reflujo del aparato de reacción.

25 El xileno líquido es un cambiador de calor

8.1.73

409315

12



5 excepcionalmente ventajoso. Muestra, en efecto, todo un conjunto de características particularmente valiosas: no se degrada por calentamiento ni por reacción química; - no se oxida en las condiciones de la reacción; por su-
10 puesto, no se esterifica; su calor latente de vaporización, su calor específico y su peso molecular son tales que por destilación se consigue el fraccionamiento conveniente y un buen equilibrio en el funcionamiento del aparato, desde los puntos de vista de los cambios de ca-
15 lor y de la circulación de los diversos flúidos de la instalación. Su tensión de vapor, y el diagrama de equilibrio vapor-líquido del sistema xileno/tereftalato dimetí-
lico, son tales que la columna de destilación del metanol, que contiene la instalación, puede funcionar bajo
20 la presión atmosférica; los equilibrios en el sistema - cuaternario xileno/tereftalato dimetilico/metanol/agua son tales que se puede separar una composición líquida que contiene xileno, metanol y agua, por extracción lateral sobre la columna de destilación del metanol, lo que
25 permite recircular el xileno y el metanol hacia esta columna, eliminando de ella el agua por decantación del producto así extraído, que se separa espontáneamente en fases netas; el xileno tiene un punto de congelación suficiente-
mente bajo para permanecer líquido cuando se le condensa por medio de condensadores enfriados con aire o con agua;

409315



por otro lado, su punto de ebullición es inferior al del p-toluato de metilo, que es un producto secundario recogido en la columna de destilación del xileno; el xileno, finalmente, no forma azeótropo con el tereftalato dimetílico, el tereftalato monometílico ni el p-formilbenzoato de metilo, y es fácil su separación del tereftalato dimetílico.

Un equipo según un modo ventajoso de realizar la invención comprende: un aparato de reacción, provisto de un medio de calentamiento, dispositivos de entrada de los reaccionantes y de salida de los productos obtenidos, así como un dispositivo de introducción del flúido cambiador de calor; un aparato de destilación del metanol; un aparato de destilación del flúido cambiador de calor; un dispositivo de suministro de reaccionantes; una comunicación entre este medio de suministro y el dispositivo de entrada de los reaccionantes en el aparato de reacción; una comunicación entre dicho dispositivo de salida y el orificio de entrada del aparato de destilación de metanol; una comunicación entre la salida del producto destilado en dicho aparato de destilación del metanol y la entrada del aparato de destilación del flúido cambiador de calor; una comunicación entre la salida de dicho flúido de su aparato de destilación y su entrada en el aparato de destilación del metanol; una comunica-

8.1.73

409315



5 ción entre la salida del aparato de destilación del flúido
cambiador de calor y la entrada de dicho flúido en el
aparato de reacción; y una salida del aparato de destila-
ción del flúido cambiador de calor, para el producto for-
mado. Ha de entenderse que las expresiones "dispositivos
de entrada", y "dispositivos de salida", "comunicaciones",
etc, indican conjuntos de tuberías, válvulas de control
y de aparatos de control de los caudales, entradas y sali-
das de productos, etc., como es evidente para el experto.

10 El procedimiento descrito más dadelante es
un ejemplo típico de procedimiento de fabricación de te-
reftalato dimetílico según la invención.

15 Por ejemplo, se dispersan cien partes en pe-
so de ácido tereftálico en ciento cochenta y una partes
de metanol que contiene cuatro partes de xileno y una par-
te de agua, y se introducen doscientas ochenta y una par-
tes de esta composición, a la temperatura ambiente, en la
parte inferior del recinto de reacción. La relación molar
metanol/ácido tereftálico es de 10:1; ésto no es una ca-
20 racterística de la invención, y se habría podido tomar -
otra relación comprendida entre 5:1 y 20:1. La temperatu-
ra de reacción es de alrededor de 300°C, y la presión es
de aproximadamente 650 kPa por encima de la presión atmós-
férica. Por otro lado, la temperatura podría variar entre
25 límites relativamente separados, entre aproximadamente -

409315

12



250°C y aproximadamente 350°C. La presión debe ser mantenida por debajo de 2070 kPa, y puede ser muy pequeña, de 207 kPa o incluso menos, según las demás características de la instalación. La mezcla líquida de reacción (en la parte superior de la capa líquida en el aparato de reacción) comprende aproximadamente 15% de tereftalato monometílico, aproximadamente 85% de tereftalato dimetílico, y diversas impurezas. La parte superior del aparato de reacción contiene platos de fraccionamiento, y sirven para reducir considerablemente el contenido de tereftalato monometílico de fase vapor. Se recirculan aproximadamente treinta y tres partes por hora de xileno a unos 20°C (pudiendo variar la temperatura de recirculación de aproximadamente 0°C a aproximadamente 50°C) desde la columna de destilación del xileno hacia la zona de reflujo del aparato de reacción. De manera general, es recomendable recircular de aproximadamente treinta a aproximadamente cincuenta partes de xileno por hora; la cantidad precisa de xileno a recircular depende de diversos factores, especialmente de la temperatura, que se puede hacer variar para obtener las mejores condiciones de funcionamiento del conjunto de la instalación. Es evidente que las cantidades de calor que deben proporcionar las diversas fuentes de calor situadas en la base de los diversos aparatos, así como las demás condiciones precisas del funcionamiento

409315

12 MAR 1973



de la instalación, dependen, en gran medida, de las características, especialmente geométricas, de la instalación empleada. El establecimiento de estas condiciones de trabajo es muy conocido por el experto en la técnica. Se encontrarán indicaciones sobre estas condiciones en las patentes francesas Nos. 2.992.168 y 3.103.470.

La figura única del dibujo anexo representa esquemáticamente una instalación de fabricación de tereftalato dimetílico por el procedimiento descrito según la invención.

El ácido tereftálico y el metanol entran en el recipiente 10 de mezcla, que contiene un agitador mecánico, por las conducciones 12 y 14 respectivamente. La suspensión obtenida es dirigida por la bomba 16, por las conducciones 18 y 20, hacia la zona 22 de reacción del aparato 23 de reacción, calentado por un cambiador de calor 24 situado en la base del aparato 23, y conectado con la zona de reacción por las conducciones 30 y 32, que aseguran la circulación de la mezcla de reacción. Ventajosamente, hay dispuesta una pluralidad de platos de destilación (o dispositivos equivalentes) en la parte superior 34 del aparato de reacción, en la zona de reflujo. La zona 22 de reacción puede contener un relleno inerte, o platos de destilación, pero ventajosamente es un simple cilindro vacío. La zona 22 de reacción y la zona 34 de

409315



reflujo pueden formar aparatos separados, comunicados por conducciones dispuestas convenientemente, pero es ventajoso que formen un aparato único, como se representa en el dibujo.

5 Una mezcla gaseosa que contiene esencialmente tereftalato dimetílico, metanol, agua y xileno, abandona la zona 34 por la conducción 36, para llegar hacia la mitad de la columna 38 de destilación del metanol, descrita en la patente francesa 1.279.716. Por la conducción 40 se introduce xileno líquido en la columna 38, de la que salen el metanol y el agua por las conducciones 42 y 44, respectivamente. Como consecuencia de la presencia del xileno, la temperatura en la columna 38 no excede de aproximadamente 190°C. Una parte del xileno se recircula por la conducción 10 64, después de haber sido condensado, hacia la zona 34 de reflujo del aparato de reacción. Pueden estar dispuestas válvulas de control (que no se representan) en las conducciones 15 40 y 64, para controlar el caudal de recirculación del xileno.

20 El tereftalato dimetílico crudo es conducido desde la columna de destilación del metanol hacia la columna 50 de destilación del xileno, por la conducción 48; en esta columna 50, el xileno y el tereftalato dimetílico son separados: el xileno sale por la conducción 52 y el tereftalato dimetílico fabricado sale por la base, a través de 25

409315



la conducción 62; unas impurezas de bajos puntos de ebullición salen de la columna 50 por la conducción 54 situada hacia la cúspide de esta columna, que es descrita con detalle en la patente francesa 1.261.584.

5 Para asociar en una misma instalación de fabricación de tereftalato dimetílico la columna de destilación de metanol descrita en la patente francesa 1.279.716, la columna de destilación de xileno descrita en la patente francesa 1.261.584, y la instalación según la invención, -
10 basta con hacer las ramificaciones siguientes:

 la conducción 36 de la presente descripción y la conducción 1 de la figura 1 de la patente 1.279.716;

 la conducción 2 de la figura 1 de la patente 1.279.716 y la conducción 12 de la figura 1 de la patente 1.261.584;

15 la conducción 5 de la figura 1 de la patente 1.261.584 y la conducción 6 de la figura 1 de la patente 1.279.716; y

 la conducción 6 y la conducción 12 de la figura 1 de la patente 1.261.584.

20 Los contenidos de las columnas de destilación 38 y 50 se calientan haciéndolos circular, por los cambiadores de calor 50 y 58', unidos a estas columnas por las conducciones 56 y 56', respectivamente, por un lado, y 60
25 y 60', por otro lado. Los suministros de calor a los tres

409315



5 cambiadores 24, 58 y 58' se hacen por medios conocidos, no comprendidos en la invención, simbolizados por serpentines cuyas salidas están marcadas 26-28, 63-65 y 63'-65'. Las columnas 38 y 50 pueden comprender platos de destilación, sólos o asociados a un relleno inerte, como es bien conocido.

10 La conducción 42 aboca a un conjunto, representado esquemáticamente por el rectángulo 46, de condensación y de purificación del metanol, cuyo detalle está fuera de la invención. El metanol de nueva aportación es introducido en este conjunto por la conducción 14a. Por tanto, la conducción 14 introduce en el recipiente 10 mezcla del metanol que contiene un poco de xileno y un poco de agua.

15 Recirculando hacia el aparato de reacción xileno, según la invención, en lugar de tereftalato dimetílico, según la técnica conocida, se reduce un poco la carga que circula en la columna de metanol y se reduce considerablemente la que circula en la columna de xileno; este último resultado es inesperado. La supresión de la recirculación del -tereftalato dimetílico disminuye considerablemente la cantidad de este compuesto que circula en las columnas; por tanto, se puede reducir considerablemente la dimensión de las columnas y se disminuye la aportación necesaria de calor.

25 Se observará que el esquema del dibujo anexo indica una circulación cerrada del xileno; ha de entenderse

12 FEB 1973

409315

que se puede también hacer circular el xileno de un recipiente de suministro hacia un recipiente colector, interrumpiendo convenientemente el circuito cerrado del dibujo anexo. Ha de indicarse que el empleo del xileno como flúido cambiador de calor no necesita equipo de separación o de purificación, que podrían ser necesarios con otros flúidos cambiadores de calor.

El ejemplo siguiente ilustra la invención.

EJEMPLO - Se compara el funcionamiento de una instalación con recirculación de tereftalato dimetílico, según la técnica conocida, con la misma instalación modificada para recircular el xileno, según la invención. Los caudales que circulan en las diversas conducciones están indicados en partes por hora.

Líquido recirculado

	<u>Tereftalato dimetílico</u>	<u>Xileno</u>
Alimentación del aparato de reacción		
Acido tereftálico (conducción 12)	100	100
Metanol (conducción 14)	181	181
Xileno (conducción 14)	4	4

409315



Líquido recirculado

		<u>Tereftalato dimetílico</u>	<u>Xileno</u>
5	Agua (conducción 14)	1	1
	Efluente del aparato de reacción por la conducción 36		
	Tereftalato dimetílico	195	139
	Metanol	145	145
10	Agua	24	24
	Xileno	4	33
	Recirculación del xileno		
	hacia la columna de metanol (conducción 40)	105	46
15	hacia el aparato de reacción (conducción 64)	nada	29
	Caudal en la conducción 48 (hacia la columna de xileno)		
	Tereftalato dimetílico	195	139
	Xileno	105	75
20	Tereftalato dimetílico fabricado	116	116

25 Se observará la reducción de los caudales hacia la columna de xileno y hacia la columna de metanol, lo que permite reducir las dimensiones de las columnas y los su-

8.1.73

409315



ministros de calor.

5

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento continuo de preparación de tereftalato dimetílico, en el que se conduce ácido tereftálico y metanol en un aparato de reacción calentado de manera que se forman vapores de tereftalato dimetílico y de tereftalato monometílico que penetran en una zona de reflujo, caracterizado porque se introduce xileno líquido en dicha zona de reflujo, lo que da como resultado la condensación de una parte del vapor de tereftalato dimetílico y del vapor de tereftalato monometílico; y porque se pone el vapor de tereftalato dimetílico, así condensado, en contacto con los vapores de tereftalato monometílico no condensados.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,

8.1.73

Rey

409315



5

caracterizado porque se dirige el xileno vaporizado en dicha zona de reacción, con vapor de tereftalato dimetílico, vapor de metanol y vapor de agua, hacia una columna de destilación de metanol, en la que la presencia del xileno mantiene la temperatura a menos de aproximadamente 190°C.

10

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se dirige el xileno y el tereftalato dimetílico, procedentes de la columna de destilación del metanol, a una columna de destilación del xileno, y porque se separa el xileno destilado en dos corrientes, volviendo una de ellas a la columna de destilación del metanol, y siendo dirigida la otra hacia el aparato de reacción.

15

4ª.- Procedimiento continuo de preparación de tereftalato dimetílico.

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 diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 2 MAYO 1975

P.A.

Alberto de Cárdenas
Por Poder.

23-4-75
VGD.

