

409538



P.- 52.763

IA/GFCS-L/DM G

F.C. 11-2-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

F.C. 11-2-75

Int. Cl.: C07c

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por DIEZ años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 343 State Street, Rochester, Nueva York,
Estados Unidos de América

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESTER DIMETI-
LICO DEL ACIDO TEREFTALICO"

(Clase Internacional C07c)

409538



5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico y, particularmente, a una esterificación mejorada de ácido tereftálico con metanol a temperaturas y presiones elevadas.

10 El procedimiento usual para la preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico, que es un importante producto intermedio para la síntesis de poliésteres, consiste en la esterificación de ácido tereftálico con metanol a temperaturas y presiones elevadas, y/o con la adición de catalizadores de esterificación, por ejemplo ácido sulfúrico, y, si se desea, en presencia de disolventes inertes incapaces de disolver el ácido tereftálico, tales como por ejemplo diésteres de ácido ortoftálico. Con el fin de obtener buenos rendimientos en tiempos de reacción suficientemente breves, especialmente en un método de trabajo continuo, y con el fin de asegurar el tratamiento continuo de la mezcla de reacción con diéster de ácido tereftálico que es escasamente soluble en metanol, se emplea generalmente un exceso sustancial de metanol líquido o gaseoso anhidro. Así, se utilizan al menos alrededor de 10 partes en volumen de metanol por 1 parte en peso de ácido tereftálico.

25 Este procedimiento tiene la desventaja de poseer un pequeño rendimiento por unidad de espacio y de tiempo

409 538



además del hecho de que el exceso de metanol es diluido por agua liberada durante la esterificación de manera que deben ser deshidratadas cantidades relativamente grandes de metanol antes de volver a ser utilizadas para la esterificación; además de ello, cantidades sustanciales de éster se disuelven en las grandes cantidades de metanol frío, lo que requiere un tratamiento especial antes de volver a utilizar el metanol. Finalmente, el éster dimetílico de ácido tereftálico obtenido por este procedimiento no es suficientemente puro de manera que generalmente debe ser recristalizado. Los procedimientos en los que se emplean catalizadores de esterificación ácidos tienen también la desventaja de que las mezclas de reacción tienen una acción corrosiva muy intensa a las elevadas temperaturas que se requieren. Finalmente, y no como menor dificultad, resulta muy difícil o imposible, obtener productos de reacción suficientemente puros que satisfagan las exigencias extremadamente elevadas para la preparación de poliésteres de alto peso molecular.

Se ha encontrado ahora que es posible mejorar el procedimiento para la preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico preparado por esterificación de ácido tereftálico con metanol a temperaturas de alrededor de 180°C a alrededor de 260°C y presiones de alrededor de 20 a alrededor de 110 atmósferas añadiendo a la mezcla de es

409538



terificación un hidrocarburo aromático, que es líquido a la temperatura ambiente y tiene un punto de ebullición por debajo de 250°C a la presión atmosférica.

5 Hidrocarburos aromáticos apropiados del grupo mencionado son, por ejemplo, benceno, tolueno, etilbenceno, cumeno, amilbenceno, heptilbenceno, xilenos, dietilbencenos, diisopropilbencenos, metiletilbencenos, metilcumenos, trimetilbencenos, trietilbencenos, etilxilenos, dietiltoluenos, tetrametilbencenos, tetraetilbencenos y
10 trimetiletilbencenos. Entre estos hidrocarburos se prefieren los xilenos.

Dado que la esterificación se lleva a cabo en un recipiente cerrado, el procedimiento de acuerdo con el invento no se refiere a la aplicación conocida de agentes
15 de arrastre en una esterificación en donde el agua de reacción es separada por destilación azeotrópica. Por lo tanto es sorprendente que en las mismas condiciones de reacción, es decir a la misma presión, a la misma temperatura y con el mismo tiempo de reacción, se obtengan mayores
20 rendimientos de diéster de ácido tereftálico si una porción, por ejemplo de $\frac{1}{3}$ a $\frac{2}{3}$ de la cantidad de metanol hasta ahora empleada, es reemplazada por una porción apropiada en volumen de un hidrocarburo aromático. Así, cuando se añaden alrededor de 7 a 3,5 partes en volumen de
25 hidrocarburo, sólo se requieren alrededor de 3 a 6,5 par-

409 538



tes en volumen de metanol por 1 parte en peso de ácido tereftálico.

5 El procedimiento de acuerdo con el presente invento puede llevarse a cabo de manera muy ventajosa utilizando no más de una tercera a una quinta parte de la cantidad de metanol hasta ahora utilizada y además sólo aproximadamente el mismo volumen de un hidrocarburo aromático de manera que el espacio total requerido no sea mayor de la mitad que el que hasta ahora se requería. Aunque en este caso el rendimiento de diéster de ácido tereftálico no es mayor que el obtenido mediante los procedimientos hasta ahora conocidos, el rendimiento por unidad de espacio y de tiempo es al menos del doble y, por lo tanto, no se necesita tratar para nueva utilización más de una tercera hasta una quinta parte de la cantidad usual de metanol. Por lo tanto, sólo se requieren aproximadamente 2 a 3 partes en volumen de metanol y aproximadamente 3 a 2 partes en volumen de hidrocarburo por 1 parte en peso de ácido tereftálico.

20 Una ventaja adicional del procedimiento de acuerdo con el presente invento consiste en el tratamiento simple de la mezcla de reacción que se puede llevar a cabo, por ejemplo, del siguiente modo:

25 La mezcla es sometida primero a una destilación con vapor de metanol con lo cual es separado el ácido só-

400 538



lido que no ha reaccionado. La mezcla de vapor libre de ácido es condensada luego y el producto condensado es enfriado, con lo cual se separa por cristalización el diés-
ter de ácido tereftálico bruto. Este es purificado de ma-
5 nera usual por recristalización, por ejemplo en xileno,
Las aguas madres se separan en dos capas, una de las cua-
les consiste en la mayor parte del hidrocarburo aromático
y un poco de metanol acuoso, y la otra consiste en la mayor
parte del metanol y la mayor parte del agua de reacción. La
10 capa de hidrocarburo es separada y liberada de metanol y
de humedad mediante lavado con agua. El hidrocarburo así
purificado puede ser utilizado de nuevo para ulterior es-
terificación. La capa de metanol es liberada de agua me-
diante destilación fraccionada. El metanol puede también
15 ser utilizado de nuevo para esterificación.

Por un método especial de tratamiento de la mez-
cla de vapor liberada del ácido tereftálico que no ha
reaccionado, también es posible obtener el éster dimetíli-
co de ácido tereftálico de modo directo y en un estado
20 muy puro de manera que generalmente es innecesaria una re-
cristalización. Para este fin, la mezcla de vapor, que
consiste en éster dimetílico de ácido tereftálico, meta-
nol e hidrocarburo, es hecha pasar a través de una columna
de manera que se puede retirar de la parte superior de la
25 columna una mezcla de metanol y agua, mientras que en la

parte inferior de la columna se obtiene una solución caliente de éster dimetílico de ácido tereftálico e hidrocarburo, que puede ser transformada directamente en el éster puro después de lavar con solución de carbonato de sodio.

5 Ejemplo.

Esterificación.

A. Una suspensión de 100 partes en peso de ácido tereftálico en 1000 partes en volumen de metanol es inyectada continuamente a una velocidad de 20 litros por hora en un tubo a presión calentado a 245°C y que tiene una capacidad de alrededor de 70 litros a una presión de 90 atmósferas. La mezcla esterificada es retirada continuamente en el otro extremo del tubo. El rendimiento de éster dimetílico de ácido tereftálico es de 90%.

15 B. Una suspensión de 100 partes en peso de ácido tereftálico en 500 partes en volumen de metanol y 500 partes en volumen de xileno es tratada del mismo modo que se describe en el apartado A. El rendimiento de éster dimetílico de ácido tereftálico es de 94%.

20 C. Una suspensión de 100 partes en peso de ácido tereftálico en 250 partes en volumen de metanol y 250 partes en volumen de xileno es tratada de la misma manera que se describe en el apartado A. El rendimiento de éster dimetílico de ácido tereftálico es de 89%.

25 En el experimento B (procedimiento de acuerdo

409 538



con el presente invento) el volumen total es el mismo, pero el consumo de metanol es sólo de la mitad y el rendimiento es mayor que el del Experimento A (procedimiento conocido). En el Experimento C (procedimiento de acuerdo con el invento) el volumen total es sólo de la mitad y el consumo de metanol es sólo de una cuarta parte del utilizado en el Experimento A (procedimiento convencional) siendo el rendimiento prácticamente el mismo.

5

Tratamiento.

10 La mezcla de reacción del Experimento B que está siendo retirada de modo continuo en el extremo del tubo de presión y puesta en libertad se evapora a 180°C. La mezcla de vapor es hecha pasar a través de un separador en el cual el ácido tereftálico que no ha reaccionado, en estado sólido, es separado de los vapores. Luego la mezcla de vapor es introducida en el centro de una columna vertical. La parte superior de la columna es mantenida a una temperatura de 65°C de manera que se puede retirar continuamente de la parte superior de la columna un producto

15

condensado que consiste en metanol, agua y algo de xileno. En la parte inferior de la columna se obtiene de modo continuo una solución caliente del éster dimetílico de ácido tereftálico en xileno. Esta es lavada con solución alcalina acuosa caliente y luego es enfriada. De este modo se

20

25 separa por cristalización el éster dimetílico de ácido te

409 538



5 reftálico en estado puro. Después de filtrar y secar, el éster tiene un índice de acidez menor de 0,03 y un punto de fusión de 140,6°C. El rendimiento es de 90% del teórico. Las aguas madres de xileno, en que todavía está disuelto aproximadamente 4% de diéster, son recirculadas para esterificación. La mezcla de metanol y agua retirada por la parte superior de la columna es sometida a destilación fraccionada, y el metanol anhidro así recuperado es también recirculado para esterificación.

10

REIVINDICACIONES

15 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:

20 1ª.- Procedimiento para la fabricación de éster dimetílico de ácido tereftálico que comprende esterificar ácido tereftálico con metanol a temperaturas de alrededor de 180°C a alrededor de 260°C y a presiones de alrededor de 20 a alrededor de 110 atmósferas en presencia de un hidrocarburo aromático, que es líquido a la temperatura am-

25

23.12.72

409 538



5 biente, y que tiene un punto de ebullición por debajo de 250°C a la presión atmosférica, conteniendo la mezcla de reacción inicial 10 volúmenes de metanol e hidrocarburo aromático combinados por cada 1-2 partes en peso de ácido tereftálico, incluyendo cada 10 volúmenes de metanol e hidrocarburo aromático combinados entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 7 volúmenes de hidrocarburo aromático (estando basada la proporción en el sistema métrico).

10 2ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en que el hidrocarburo es xileno.

3ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en que se utilizan 1 parte en peso de ácido tereftálico, de 3 a 6,5 partes en volumen de metanol y de 7 a 3,6 partes en volumen del hidrocarburo aromático.

15 4ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en que por 1 parte en peso de ácido tereftálico se utilizan de 2 a 3 partes en volumen de metanol y de 3 a 2 partes en volumen del hidrocarburo aromático.

20 5ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en que la mezcla de esterificación es evaporada, el ácido tereftálico sólido que no ha reaccionado es separado de la mezcla de vapor y la mezcla de vapor es condensada en una columna vertical para obtener en la parte superior de la columna principalmente metanol y agua, y
25 en la parte inferior de la columna una solución caliente

De

1409 538

- 4 EN



del éster dimetílico de ácido tereftálico en hidrocarburo.

6.- Procedimiento para la fabricación de éster dimetílico de ácido tereftálico que comprende inyectar de modo continuo la suspensión de 100 partes en peso de ácido tereftálico en 500 partes en volumen de metanol y 500 partes en volumen de xileno en un tubo de presión calentado a 245°C a una presión de 90 atmósferas, retirar de modo continuo la mezcla en el otro extremo del tubo mientras que se disminuye la presión y se evapora la mezcla a 180°C, hacer pasar la mezcla de vapor a través de un separador en donde el ácido tereftálico sólido que no ha reaccionado es separado de los vapores, introducir la mezcla de vapor en el centro de una columna vertical, cuya parte superior es mantenida a una temperatura de 65°C de modo que se puede retirar continuamente de la parte superior de la columna un producto condensado que consiste en metanol, agua y algo de xileno, y retirar de modo continuo por la parte inferior de la columna una solución caliente del éster dimetílico de ácido tereftálico en xileno, lavar la solución antedicha con una solución alcalina acuosa caliente, enfriar la solución, y separar el éster dimetílico de ácido tereftálico que ha cristalizado.

7.- Procedimiento para la fabricación de éster dimetílico de ácido tereftálico que comprende inyectar de

23.12.72

409 538



modo continuo la suspensión de 100 partes en peso de ácido tereftálico en 250 partes en volumen de metanol y 250 partes en volumen de xileno en un tubo de presión calentado a 245°C. a una presión de 90 atmósferas, retirar de modo continuo la mezcla en el otro extremo del tubo al mismo tiempo que se disminuye la presión y se evapora la mezcla a 180°C, hacer pasar la mezcla de vapor a través de un separador en donde el ácido tereftálico sólido que no ha reaccionado es separado de los vapores, introducir la mezcla de vapor en el centro de una columna vertical, cuya parte superior es mantenida a una temperatura de 65°C. de manera que se puede retirar de modo continuo de la parte superior de la columna un producto condensado que consiste en metanol, agua y algo de xileno, y retirar de modo continuo por la parte inferior de la columna una solución caliente del éster dimetílico de ácido tereftálico en xileno, lavar esta solución con una solución alcalina acuosa caliente, enfriar la solución y separar el éster dimetílico de ácido tereftálico que ha cristalizado.

8.- Procedimiento para la fabricación de éster dimetílico del ácido tereftálico.

h₂

409 538



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, -4 ENE. 1973

P.A.

Alberto de Elzaburu
Per Poder

23.12.72
MJJ