

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	468609		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			6-4-1.978		



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		785.577	7-4-1.977		Estados Unidos

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C 9 C08F		

54	TITULO DE LA INVENCION
	MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCESO CONTINUO DE ESTERIFICACION DIRECTA.

71	SOLICITANTE (S)
	E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Wilmington, Delaware - ESTADOS UNIDOS

72	INVENTOR (ES)
	George Richard Goodley y Donald Albert Shiffler, los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante.

73	TITULAR (ES)
	El mismo solicitante

74	REPRESENTANTE
	DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 :

RESUMEN

Se describe un proceso continuo para la esterificación directa de ácido tereftálico con etilenglicol para formar poliéster de bajo peso molecular con recuperación del glicol excesivo a partir de los gases desprendidos de la reacción. El ácido tereftálico se mezcla con un exceso de glicol, la mezcla se reacciona a 280° - 315° C en el producto de reacción circulado desde un reactor por un calentador externo y retornado al reactor, y el producto de reacción se saca del reactor para polimerización a un poliéster de elevado peso molecular. Los vapores formados en el reactor se alimentan a la parte inferior de una columna de rectificación en la que el glicol excesivo se recupera para ser reutilizado directamente. La alimentación de vapor se pulveriza con condensado a 140 - 195° C en la parte inferior de la columna para eliminar los sólidos y mantener las condiciones adecuadas para obtener menos de 0,05 por ciento de glicol en el destilado saliente y desde 0,3 a 10 por ciento de agua en el condensado de glicol.

10

15

20

25

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20

Esta invención se refiere a un proceso continuo de esterificación directa a usarse en la producción de (tereftalato de) poli(etileno) a partir de etilenglicol y ácido tereftálico, y se refiere más particularmente a la recuperación y reutilización de etilenglicol vaporizado en la reacción de esterificación.

25

1 Los procesos de esterificación directa usados en la
producción de (tereftalato de) poli(etileno) implican la este-
rificación del ácido tereftálico con etilenglicol, seguida de
polimerización de condensación de éster. El agua formada en las
5 reacciones se vaporiza y se elimina. En un proceso continuo,
el ácido tereftálico se mezcla con un exceso de etilenglicol
para formar una pasta que después se calienta para formar un
producto de reacción de bajo peso molecular. La reacción se
realiza mezclando la pasta con el producto de reacción de bajo
10 peso molecular que se calienta a la temperatura de reacción
requerida, como se ilustra en la Patente estadounidense de
Leybourne III número 3.590.072, la Patente estadounidense de
Lewis y otros número 3.676.485, la Patente estadounidense de
Balint y otros número 3.697.579, y la Patente estadounidense
15 de Chapman y otros número 3.927.982. Estas tres últimas paten-
tes ilustran los reactores que tienen un calentador externo,
circulando el producto de reacción desde el recipiente del reac-
tor por el calentador y volviendo al reactor, alimentándose la
pasta al producto circulante antes del calentador. Toda o la
20 mayor parte de la reacción de esterificación tiene lugar enton-
ces durante el paso del glicol y ácido tereftálico por el ca-
lentador, y el recipiente del reactor sirve principalmente para
la separación del vapor del producto de reacción. El poliéster
de bajo peso molecular producido se alimenta desde el reactor
25 a las subsiguientes fases de polimerización para formar polímero

1 de elevado peso molecular adecuado para hilarse en estado licua-
do en hilo de poliéster de manera convencional.

El etilenglicol excesivo usado en la alimentación de
pasta se vaporiza y saca del reactor con los vapores de agua y
5 pequeñas cantidades de impurezas orgánicas formadas en la reac-
ción (por ejemplo, acetaldehído, 2-metil-1,3-dioxolano y 1,4-
dioxano). Dichos vapores se han condensado y tratado para recu-
perar el etilenglicol para ser reutilizado. Un proceso para
purificar el etilenglicol se describe en la Patente estadouni-
10 dense de Pierson número 3.367.847, pero es deseable un método
más simple y menos caro.

Los vapores del reactor también contendrán producto
de reacción vaporizado o arrastrado. La Patente de Lewis y otros
describe el uso de un condensador parcial encima del recipiente
15 del reactor, que se hace funcionar a una temperatura suficien-
temente baja para condensar "el monómero vaporizado" como lí-
quido pero no suficientemente baja para condensar el etilengli-
col. La Patente también describe (columna 4, líneas 65-73) que
una columna de destilación puede usarse en lugar del condensa-
20 dor parcial si se desea una reducción mayor en la pérdida de
monómero, pero no se hace referencia a la recuperación de eti-
lenglicol a partir de los vapores desprendidos.

La separación del producto de éster de los vapores
antes de la recuperación de etilenglicol vaporizado es impor-
25 tante. A las temperaturas usadas para separar etilenglicol de

1 impurezas orgánicas más volátiles y agua formada en la reacción,
el producto de éster formará depósitos que producirán atascos
en la operación de recuperación.

RESUMEN DE LA INVENCION

5 La presente invención facilita un proceso de esterifi-
cación directa continuo en el que el etilenglicol se recupera
continuamente a partir de los vapores de reacción y se utiliza
nuevamente en la pasta de etilenglicol y ácido tereftálico ali-
mentada a la reacción de esterificación directa para producir
10 un producto de éster. Sustancialmente todo el etilenglicol en
los vapores de reacción se recupera en una columna de rectifi-
cación-condensador de pulverización de combinación única y se
recicla a la pasta de alimentación sin ulterior purificación.
La rectificación se realiza de forma que la capacidad calorífica
15 de los vapores de reacción suministre todo el calor requerido
para conseguir la adecuada destilación del agua e impurezas or-
gánicas a partir del etilenglicol recuperado.

La presente invención es una mejora para recuperar
y reutilizar continuamente el etilenglicol excesivo en un pro-
20 ceso de esterificación directa continuo del tipo en el que una
alimentación de pasta de etilenglicol y ácido tereftálico en
proporciones molares de desde 1,5 a 4 (preferiblemente desde
1,8 a 3,0) de glicol a 1,0 de ácido tereftálico se calienta
a desde 280° a 315°C en el producto de reacción para esterifi-
25 car el ácido tereftálico y formar un producto de éster que tiene

1 un grado medio de polimerización de 2 a 10, y los vapores de
reacción calientes que contienen etilenglicol y agua más peque-
ñas cantidades de producto de éster e impurezas orgánicas se se-
paran del producto de reacción. La mejora de esta invención com-
5 prende conducir los vapores de reacción calientes a una zona
de pulverización en la parte inferior de una columna de recti-
ficación, condensar los vapores en la parte superior de la colum-
na como destilado acuoso, refluir aproximadamente 40 a 70 por
ciento de peso del destilado a la columna para que dé un destila-
10 do que contenga menos de 0,5 por ciento (preferiblemente menos
de 0,05 por ciento) de etilenglicol y un condensado de glicol
en la parte inferior de la columna que contenga menos de 10 por
ciento de agua, pulverizar los vapores de reacción con el con-
densado a 140° a 180°C (preferiblemente desde 155° a 175°C) en
15 la zona de pulverización para mantener constantes las condicio-
nes de temperatura y separar el producto de éster y una gran
fracción del glicol de los vapores, y reciclar el condensado
a la alimentación de pasta.

La columna de rectificación tiene desde 5 a 20 pla-
20 cas (preferiblemente unas 12 placas). El reflujo se ajusta pre-
feriblemente para mantener una temperatura constante en la placa
inferior del orden de 110° a 140°C. Los vapores de reacción se
pulverizan con desde 1 a 25 (preferiblemente 1 a 8) kilogramos
de condensado por kilogramo de alimentación de pasta a la reacción

25 La columna se hace funcionar preferiblemente de forma

1 que el condensado de glicol contenga desde 2 a 7 por ciento de peso de agua para reducir la formación de otros compuestos a partir del glicol en la reacción de esterificación.

5 La composición de los vapores de reacción dependerá de la proporción molar de etilenglicol en la alimentación de pasta y la temperatura y presión de la reacción de esterificación. Preferiblemente, la reacción se realiza aproximadamente a presión atmosférica. Los vapores de reacción típicos contienen desde 47 a 84 partes por peso de etilenglicol, 53 a 16 partes
10 de agua, hasta 10 por ciento de producto de éster, y hasta 2 por ciento de impurezas orgánicas volátiles. La mayor parte del agua e impurezas orgánicas volátiles se eliminan en el destilado acuoso, y sustancialmente todo el etilenglicol y el producto de éster se recuperan en el condensado de glicol.

15 BREVE DESCRIPCION DEL DIBUJO

El dibujo es una representación esquemática del aparato que puede usarse en el proceso de esta invención.

DESCRIPCION DETALLADA

20 Como se muestra en el dibujo, ácido tereftálico se suministra desde el depósito 10 por el alimentador de tornillo 12 al depósito de mezcla 14. Etilenglicol se suministra al depósito de mezcla desde el depósito de glicol 16. Los reactivos se mezclan para formar una pasta por el mezclador 18 movido por el motor 20. La bomba de pasta 22 alimenta la pasta al tubo de re-
25 circulación 24 que conduce desde el reactor de esterificación

1 directa 26. La alimentación de pasta se mezcla con el producto
de reacción y se calienta a la temperatura de reacción durante
el paso por el termopermutador 28, y se introduce en el reactor.
El producto de reacción líquido se retira del reactor por el
5 conducto de producto 30. Los vapores que contienen etilenglicol
y agua, más pequeñas cantidades de producto de éster e impure-
zas orgánicas formadas en la reacción, se separan en el reac-
tor y pasan por el conducto de vapor 32 a la zona de pulveriza-
ción 34 en la parte inferior de la columna de rectificación 36.

10 La columna de rectificación es preferiblemente una
columna de casquete de burbujeo que tiene desde 5 a 20 (pefe-
riblemente unas 12) placas. La alimentación de vapor a la colum-
na sube por la placa inferior 38 desde la zona de pulverización
34. Los vapores que salen de la placa superior 40 se enfrían por
15 el condensador 42 para formar un destilado que se recoge en el
depósito 44. Parte del destilado se hace volver a la placa su-
perior como reflujo por la bomba 46. El resto del destilado
se retirará a desperdicios por el conducto 48. Los vapores resi-
duales se purgan a desperdicios por el conducto de ventilación
20 50 desde el condensador. Un reflujo de aproximadamente desde
40 a 70 por ciento del destilado total se usa para dar un des-
tilado que contenga menos de 0,5 por ciento (preferiblemente
menos de 0,05%) de etilenglicol y un condensado de glicol en
la parte inferior de la columna que contenga menos de 10 por
25 ciento de agua. El porcentaje usado como reflujo dependerá de

1 la composición de la alimentación de vapor desde el reactor. El
ajuste se realiza por la válvula 52; la compensación automática
de los cambios de la composición del vapor se facilita por un
controlador de velocidad de reflujo convencional 54 accionado
5 por un transductor de temperatura 56 en la placa inferior de la
columna.

El condensado procedente de la placa inferior 38 baja
por la zona de pulverización 34 y se recoge en el depósito de
condensación 58 juntamente con el material condensado a partir
10 de la pulverización. La mezcla de condensado se recircula desde
el depósito de condensación por la bomba 60 a la cabeza pulveri-
zadora 62, donde se pulveriza a una temperatura de desde 140°
a 180°C para enfriar parcialmente la alimentación de vapor, con-
densar gran parte del glicol, y sacar el producto de éster que
15 de lo contrario produciría atascos en la columna. La cantidad
de pulverización de condensado se ajusta por la válvula 63 para
mantener constantes las condiciones de temperatura en la columna.
El glicol que contiene menos de 10 por ciento de agua se recupe-
ra en el depósito de condensación y pasa al depósito de trata-
20 miento 64 para la separación de materiales sólidos. El glicol
recuperado se hace volver después al depósito de glicol 16, por
el conducto 66, para reutilizarse al preparar la alimentación
de pasta al reactor. La velocidad a la que se recicla el glicol
recuperado se regula por la válvula 68 para mantener un nivel
25 constante en el depósito de condensación. La automatización pue-

1 de facilitarse por un controlador de flujo convencional 70 accionado por un interruptor de palanca 72. Composición de glicol se añade al depósito de glicol 16 para sustituir el glicol sacado del sistema como producto de éster.

Los vapores que salen de la placa superior de la columna tienen una temperatura de aproximadamente 100° - 102° C. Se licuan y enfrían en el condensador 42. El reflujo a dicha placa se mantiene a 35 - 98° C ajustando el flujo de agua de refrigeración al condensador. La relación de reflujo de líquido a vapor dependerá de la relación de moles de la alimentación de pasta de etilenglicol (2G) al ácido tereftálico (TPA) alimentado al reactor. Las relaciones de reflujo preferidas para varias relaciones de moles de la alimentación de pasta son aproximadamente las siguientes:

2G/TPA	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
Relación de reflujo	0,48	0,53	0,58	0,61	0,63	0,64	0,65

La temperatura del líquido en la placa inferior de la columna depende de la relación de reflujo usada. Dicha temperatura es normalmente del orden de 105° a 140° C. La temperatura del condensado en el depósito de condensación 58 es más elevada, porque el condensado se usa para enfriar la alimentación de vapor procedente del reactor. Las temperaturas del depósito de condensación inferiores a aproximadamente 155° C harán que en el depósito de condensación se forme una cantidad indeseable de sólidos.

1 Compuestos indeseables de glicol éter se forman a velocidades crecientes a temperaturas más elevadas. Las temperaturas máximas preferidas del depósito de codensación para varias relaciones de moles de la alimentación de pasta son aproximadamente las siguientes:

5	2G/TPA	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
	TDC(°C)	160	164	167	169	171	173	175

Se elimina suficiente calor del sistema por el condensador 42 para operar en las condiciones anteriores sin refrigeración adicional del condensado del depósito de condensación. La refrigeración adecuada de la alimentación de vapor en la zona de pulverización puede realizarse cuando el condensado se usa a una velocidad de desde 1 a 25 kilogramos de pulverización por kilogramo de alimentación de pasta al reactor.

EJEMPLO

15 Usando un aparato del tipo indicado en el dibujo, 1.000 libras (453,6 kg) de etilenglicol (2G) por hora se mezclan con 1.070 libras (485,3 kg) de ácido tereftálico (TPA) por hora para formar una pasta, que tiene una relación de moles 2G/TPA de 2,5, que se alimenta al tubo de recirculación de un reactor que tiene un termopermutador externo. La pasta entra en la parte inferior del termopermutador y se calienta a 305°C en el producto de reacción de éster. La presión del reactor es 2,5 psig (17,2 kPag). El ácido tereftálico se esterifica para formar un producto de éster que tiene una viscosidad relativa (HRV) de 2,9 (que corresponde a un grado medio de polimerización de apro-

20

25

1 ximadamente 7), que después se polimeriza a una HRV de 21,5
para formar un poliéster que tiene excelentes propiedades para
hilarse en filamentos textiles. Los filamentos de poliéster se
hilan, se estiran y cortan para formar una fibra cortada de
5 4,25 denier con características de gran calidad basadas en las
determinaciones de color y contenido de dietilenglicol.

El glicol excesivo y otros vapores se separan del
producto de éster en el reactor y se alimentan a una zona de
pulverización en la parte inferior de la columna de rectifica-
10 ción usada para la recuperación de etilenglicol. Dichos vapores
de alimentación calientes se pulverizan con 5.500 libras (2.495
kg) por hora de condensado del depósito de condensación para
enfriar los vapores a 163°C y separar los productos de éster
sublimados o arrastrados que forman sólidos a temperaturas in-
15 feriores. Los vapores ascienden después a una columna de cas-
quete de burbujeo, de 12 placas, de 15-1/2 pulgadas (39,4 cm)
de diámetro. Se facilita el reflujo a 95°C a la placa superior
a una velocidad de aproximadamente 308 libras (140 kg) por hora
para recuperar sustancialmente 100 por ciento del etilenglicol
20 en los vapores del reactor. La velocidad de reflujo se controla
por una señal de temperatura procedente de la placa inferior.
Cuando la temperatura aumenta, la velocidad de reflujo aumenta
para mantener el condensado del depósito de condensación a una
temperatura de aproximadamente 157°C . Igualmente, cuando dismi-
25 nuye la temperatura, disminuye la velocidad de reflujo. Se miden

1 las siguientes temperaturas del líquido sobre las placas de la columna:

	<u>Placa</u>	<u>Placa</u>	<u>Placa</u>
	(1) 120°C	(4) 102°C	(10) 100,5°C
5	(2) 106	(8) 101	(12) 100

Los vapores que salen de la placa superior tienen aproximadamente la siguiente composición en porcentaje por peso:

	Agua	98,13
	Etilenglicol	0,016
10	Acetaldehído	1,05
	2-metil-1,3-	
	dioxolano	0,76
	1,4-dioxano	0,043

Los vapores salientes condensados se usan para el reflujo y el
15 destilado restante se lleva al tratamiento de desperdicios a 250 libras (113,4 kg) por hora. Los vapores no condensados se ventean a un separador de desperdicios que usa 150 libras (68 kg) de agua de 8,2 pH por hora para elevar el pH de la mezcla por encima de 6,0. El pH menos ácido facilita la manipulación
20 del tratamiento de desperdicios reduciendo la descomposición de 2-metil-1,3-dioxolano.

El etilenglicol en los vapores de alimentación se recupera como condensado del depósito de condensación de aproximadamente la siguiente composición en porcentaje por peso:

25	Etilenglicol	89,5
----	--------------	------

1	Agua	5,6
	Sólidos	4,5
	Dietilenglicol	0,4

5 Dicho condensado de glicol se recupera a una velocidad de aproximadamente 625 libras (283 kg) por hora y se recicla para usarse en la alimentación de pasta al reactor sin ulterior purificación. El contenido de "sólidos" del condensado procede de los productos de éster sublimados y arrastrados separados de los vapores de alimentación por pulverización con condensado. El
10 tratamiento de pulverización evita efectivamente los atascos en la columna.

La viscosidad relativa (HRV) es la relación de la viscosidad de una solución de 0,8 gm del poliéster disuelto a temperatura ambiente en 10 ml de hexafluoroisopropanol que
15 contiene 80 ppm de H_2SO_4 a la viscosidad del hexafluoroisopropanol mismo que contiene H_2SO_4 , medidas ambas a $25^{\circ}C$ en un viscosímetro capilar y expresadas en las mismas unidades.

En resumen, la patente de invención que se solicita recaerá sobre las siguientes

20

- REIVINDICACIONES -

1. Mejoras introducidas en un proceso continuo de esterificación directa en el que una alimentación de pasta de etilenglicol y ácido tereftálico en proporciones molares de 1,5 a 4,0 de glicol a 1,0 de ácido tereftálico se
25 calienta a desde 280° a $315^{\circ}C$ en el producto de reacción pa

1 ra esterificar el ácido tereftálico y formar un producto
de éster que tiene un grado medio de polimerización de -
desde 2 a 10, y los vapores de reacción calientes que con-
tienen etilenglicol y agua más pequeñas cantidades de pro-
5 ducto de éster e impurezas orgánicas se separan del produc-
to de reacción; caracterizadas las mejoras para recuperar
y reutilizar continuamente el etilenglicol en dichos vapo-
res que comprende conducir los vapores de reacción calien-
tes a una zona de pulverización en la parte inferior de -
10 una columna de rectificación, condensar los vapores en la
parte superior de la columna como un destilado acuoso, re-
fluir aproximadamente desde 40 a 70 por ciento de peso del
destilado a la columna para dar un destilado que contenga -
menos de 0,5 por ciento de etilenglicol y un condensado de -
15 glicol en la parte inferior de la columna que contenga me-
nos de 10 por ciento de agua, pulverizar los vapores de reac-
ción con condensado a desde 140° a 180°C en la zona de pul-
verización para mantener constantes las condiciones de tempe-
ratura y separar el producto de éster y una gran porción del
20 glicol de los vapores, y reciclar el condensado a la alimen-
tación de pasta.

2. Mejoras según la reivindicación 1 en las que -
la columna de rectificación tiene desde 5 a 20 placas.

3. Mejoras según la reivindicación 2 en las que
25 el reflujo se ajusta para mantener una temperatura constante



1 sobre la placa inferior del orden de 110° a 140° C.

4. Mejoras según la reivindicación 1 en las que los vapores de reacción se pulverizan con desde 1 a 25 kilogramos de condensado por kilogramo de alimentación de pasta a la reacción.

5. Mejoras según la reivindicación 1 en las que el condensado de glicol contiene desde 2 a 7 por ciento de peso de agua para reducir la formación de otros productos a partir del glicol en la reacción de esterificación.

10 6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCESO CONTINUO DE ESTERIFICACION DIRECTA.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 6 de Abril de 1.978

BERNARDO UNGRIA

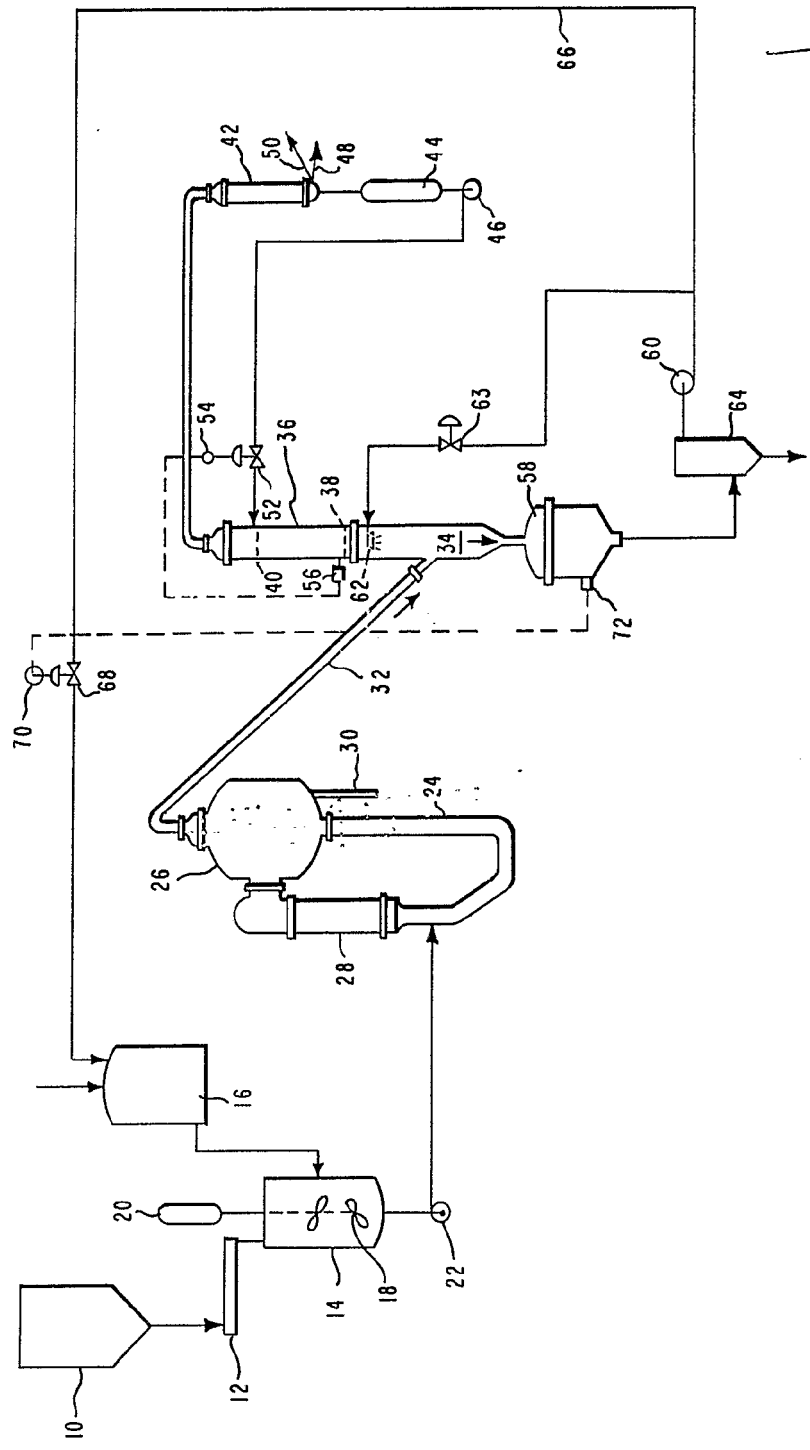
P.D.



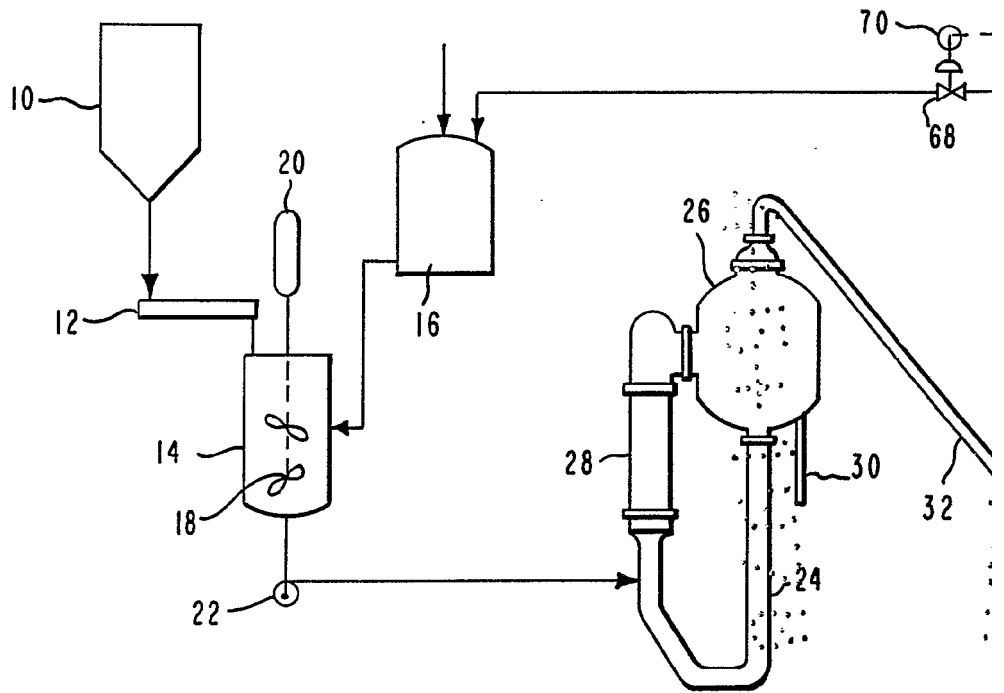
20

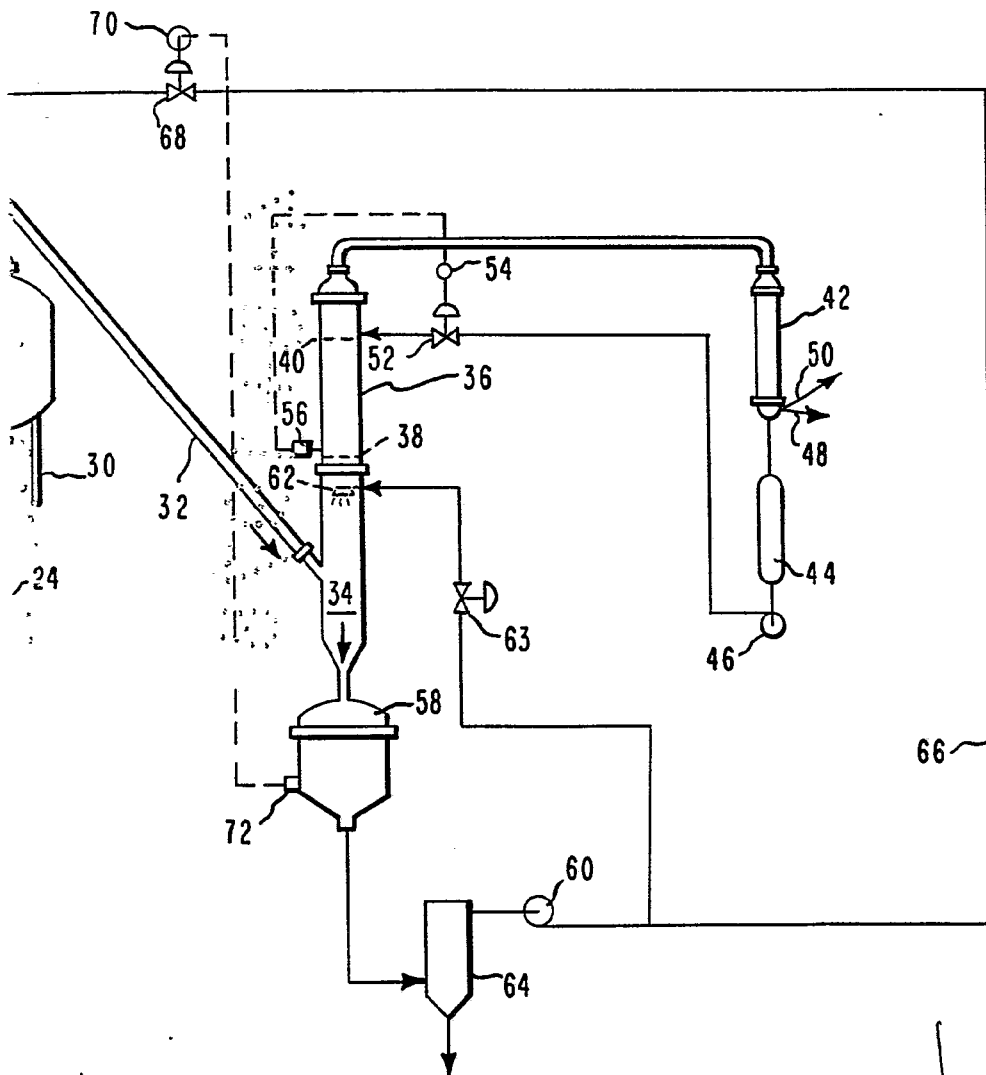
25





ESCALA VARIABLE
Madrid 6 Abril de 1978
BERNARDO JUNGRETA
p.p.





ESCALA VARIABLE
Madrid 6 Abril de 1978
BERNARDO UNGRÍA
P.P.