



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 176**

51 Int. Cl.:  
**C08G 63/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04784748 .8**

96 Fecha de presentación : **16.09.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1664151**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Proceso para calentar la alimentación de gránulos de PET a un proceso de tratamiento en estado sólido mediante intercambio de calor con gránulos calientes tratados en estado sólido.**

30 Prioridad: **19.09.2003 US 666415**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.06.2011**

73 Titular/es: **EASTMAN CHEMICAL COMPANY**  
**100 North Eastman Road**  
**Kingsport, Tennessee 37660, US**

72 Inventor/es: **Bonner, Richard, Gill y**  
**Debenport, Albert, Bob**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 361 176 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Proceso para calentar la alimentación de gránulos de PET a un proceso de tratamiento en estado sólido mediante intercambio de calor con gránulos calientes tratados en estado sólido.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

#### 5 1. Campo de la invención

La presente invención pertenece a la fabricación comercial de polímeros de poli(tereftalato de etileno) ("PET").

#### 2. Técnica antecedente

10 El PET tiene numerosos usos, entre los principales están las películas, fibras, y los recipientes alimentarios. A pesar de la estricta matriz de propiedades requeridas para los usos de este tipo, particularmente para envases alimentarios, el PET ha llegado a ser un polímero básico. La producción comercial de PET requiere alto consumo de energía, y por lo tanto incluso las mejoras relativamente pequeñas en consumo de energía son de valor comercial considerable.

15 La producción de PET (incluso copolímeros) comienza con una etapa de esterificación en la que se suspende el componente de ácido dicarboxílico, predominantemente ácido tereftálico, en etilenglicol y se calienta para producir una mezcla de oligómeros de bajo grado de polimerización. Esta etapa de "esterificación" puede continuarse con una etapa adicional de "oligomerización" o de "prepolímero", en la que se obtiene un grado de polimerización más alto. El producto todavía tiene un peso molecular muy bajo en esta fase.

20 Las etapas previamente descritas se continúan entonces con una policondensación. La policondensación se cataliza mediante compuestos de metales tales como Sb; Ti, Ge, Sn, etc. La policondensación se produce a temperatura relativamente alta, generalmente en el intervalo de 260-300°C, al vacío, y siendo retirados el agua y el etilenglicol producidos por la condensación. Al final de la policondensación el polímero tiene una viscosidad inherente generalmente en el intervalo de 0,4 a 0,65, correspondiente a un peso molecular demasiado bajo para muchas aplicaciones.

25 La producción comercial de poliésteres de PET ha requerido una postpolimerización posterior en el estado sólido, denominada "tratamiento en estado sólido". En esta fase del proceso, los gránulos de PET se calientan en gas inerte, preferiblemente nitrógeno, a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión, es decir de 210-220°C en muchos casos. El tratamiento en estado sólido es complicado por el hecho de que la mayoría de los polímeros de PET, después de extrusión de la masa fundida y formación de gránulos, son sustancialmente amorfos. A fin de impedir la sinterización y aglomeración de los gránulos en el reactor en estado sólido, los gránulos se cristalizan en primer lugar durante un período de 30 a 90 minutos a temperatura más baja, por ejemplo 160-190°C, típicamente en flujo de gas inerte. Se debería destacar que "tratamiento en estado sólido" se refiere en este documento a la policondensación en estado sólido per se, y no a los procesos combinados de cristalización y policondensación en estado sólido. Las etapas de esterificación, policondensación en fase fundida, cristalización, y policondensación en estado sólido son bien conocidas por los expertos en la técnica, como se ha evidenciado en las patentes de EE.UU. 30 5.597.891 y 6.159.406.

35 En el proceso convencional de PET, los gránulos que salen del reactor en estado sólido se enfrían en aire o nitrógeno. El gas de refrigeración se puede dirigir por un refrigerante y se puede reutilizar, o se puede pasar una sola vez por el mismo y expulsar. En uno y otro caso, el contenido en energía térmica se va sin ser usado. Más aun, cuando se usa nitrógeno como gas de refrigeración, el coste de materia prima es elevado, particularmente en refrigeradores de paso.

### RESUMEN DE LA INVENCION

45 La energía térmica en los gránulos calientes de poli(tereftalato de etileno) que salen de un reactor en estado sólido se puede recuperar mediante intercambio de calor entre el calor contenido en los gránulos calientes y los gránulos fríos que van a entrar en el reactor en estado sólido. Se elimina así la penalización energética asociada con el calentamiento de gránulos fríos en el reactor en estado sólido.

### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 ilustra el proceso de la técnica anterior de tratamiento en estado sólido.

La Figura 2 ilustra una realización de un proceso objeto de la invención.

La Figura 3 ilustra una realización adicional de un proceso objeto de la invención.

50 La Figura 4 ilustra un intercambiador de calor de tipo placas útil en procesos del objeto de la invención.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

La esterificación, oligomerización, y otras etapas de proceso, incluso la porción de cristalización del proceso de producción de poli(tereftalato de etileno) pueden ser los que se usan habitualmente, y que se conocen bien por los expertos en la técnica.

5 Los polímeros de PET se preparan a partir de ácido tereftálico y etilenglicol. Aun cuando se puede usar en principio tereftalato de dimetilo de la misma manera que ácido tereftálico, se prefiere el uso de este último. Además, los polímeros de PET pueden contener hasta 20 por ciento molar, preferiblemente hasta 10 por ciento molar, y más preferiblemente no más de 5 por ciento molar de ácidos dicarboxílicos que no son ácido tereftálico, y los mismos porcentajes molares de glicoles (dioles) que no son etilenglicol.

10 Ejemplos de otros ácidos dicarboxílicos adecuados que se pueden usar con ácido tereftálico son ácido isoftálico, ácido ftálico, ácidos naftaleno dicarboxílicos, ácidos ciclohexano dicarboxílicos, ácidos alifático dicarboxílicos, y similares. Esta lista es ilustrativa, y no limitante. En algunos casos, la presencia de cantidades minoritarias de ácidos tri- o tetracarboxílicos puede ser útil para generar poliésteres ramificados o parcialmente reticulados. El ácido isoftálico y los ácidos naftaleno dicarboxílicos son el ácido dicarboxílico preferido cuando se emplean mezclas de ácidos.

15 Ejemplos de dioles que no son etilenglicol que se pueden emplear incluyen, pero sin limitación, 1,2-propano diol (propilenglicol), 1,3-propano diol (trimetilenglicol), dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol, neopentilglicol, ciclohexano diol, y ciclohexano dimetanol. Glicoles preferidos que no son etilenglicol incluyen dietilenglicol, y lo más preferidamente ciclohexanodimetanol ("CHDM"), este último generalmente usado como una mezcla de isómeros. Además, se pueden usar polioles tales como pentaeritritol, glicerina, y trimetilolpropano en cantidades sumamente pequeñas cuando se desean poliésteres ramificados o parcialmente reticulados. Lo más preferiblemente, solamente se emplean ácidos carboxílicos difuncionales y compuestos hidroxilo-funcionales difuncionales (glicoles).

20 En la producción de PET convencional, los gránulos que se forman después de la policondensación se enfrían con agua, se secan y se almacenan en un silo de gránulos a una temperatura de 20°C a 30°C antes de ser introducidos en el cristizador. El cristizador funciona típicamente a 180°C, aunque algunos procesos emplean también temperaturas más altas o más bajas. Los gránulos cristalizados se introducen a continuación en el reactor de tratamiento en estado sólido.

25 El proceso convencional se puede ilustrar en forma esquemática de diagrama de bloques en la Figura 1. La policondensación 1 tiene lugar generalmente a temperaturas relativamente altas, esto es 260°C a 300°C, particularmente en las últimas fases, en las que la temperatura está más comúnmente en el intervalo de 285°C a 290°C. El poliéster que sale del reactor de policondensación se extruye en hebras, se enfría y se granula en el granulador 2, después de lo cual los gránulos se enfrían más y se secan (3). Antes de la granulación, las hebras se enfrían inicialmente con agua. Los gránulos son ahora esencialmente amorfos, y se almacenan de 20°C a 30°C en un silo 4 de almacenamiento de gránulos amorfos. Se ha pensado que la temperatura de almacenamiento relativamente baja es necesaria para prevenir la sinterización y aglomeración de los gránulos amorfos.

30 Los gránulos del silo de almacenamiento 4 se introducen a continuación en el cristizador 5, donde se tratan con gas caliente durante 30 a 50 minutos, por ejemplo, para convertir al menos una porción del PET amorfo en PET cristalino. Si no están cristalizados, los gránulos amorfos se aglomerarán en el reactor de tratamiento en estado sólido. La temperatura del cristizador generalmente es 180°C aproximadamente, pero también se pueden usar temperaturas más altas o más bajas. Los gránulos se transportan desde el cristizador al reactor 7 de policondensación en estado sólido. El reactor de tratamiento en estado sólido funciona generalmente a temperaturas solo ligeramente por debajo de la temperatura de fusión del polímero, por ejemplo aproximadamente 210°C, y que por tanto requieren calentamiento adicional para alcanzar esta temperatura. Después de la salida del reactor de tratamiento en estado sólido, los gránulos de producto caliente, ahora de peso molecular más alto debido al proceso de tratamiento en estado sólido, se enfrían 8 otra vez con gas, esto es nitrógeno, y a continuación se envasan o se embarcan 9.

35 Una realización preferida del proceso objeto de la invención se puede ilustrar con referencia a la Figura 2. En la Figura 2, se procesa el poli(tereftalato de etileno) como en las etapas 1-4 de la Figura 1, pero en lugar de transportarlo directamente desde el silo 4 de almacenamiento de gránulos amorfos al cristizador 5, los gránulos fríos pasan en primer lugar a través del intercambiador de calor 6, que tiene al menos una zona de calentamiento 6a y al menos una zona de enfriamiento 6b. Los gránulos calientes que salen del reactor 7 de tratamiento en estado sólido fluyen a través de la zona de enfriamiento 6b, transfiriendo su calor a la zona de calentamiento 6a. La cantidad de calor que se tiene que suministrar a los gránulos ordinariamente fríos que entran al cristizador 5 es menos en la cantidad de calor absorbida por los gránulos fríos en el intercambiador de calor antes de su entrada en el cristizador.

Una realización preferida se representa en la Figura 3, en la que los gránulos que salen de un reactor 11 de polimerización en estado sólido se encaminan a un refrigerador de gránulos 12 al que se suministra gas frío, por

ejemplo a 35°C, mediante la bomba 13. Los gránulos fríos que salen del refrigerador de gránulos están nominalmente a una temperatura de 50°C, y se embarcan o se envasan. El gas caliente que sale del refrigerador de gránulos, por ejemplo a una temperatura de 195°C, fluye a un calentador de gránulos 14 al que se suministran gránulos fríos, amorfos del silo de almacenamiento 15. El gas caliente hace que se calienten los gránulos fríos hasta cerca de 180°C, los cuales entran a continuación en el cristalizador 16. Los gránulos cristalizados se alimentan a continuación al reactor 11 de polimerización en estado sólido. El gas caliente del calentador de gránulos se dirige de retorno hacia el refrigerador de gránulos 12. Un refrigerador opcional 17 enfría más el gas caliente si es necesario. El refrigerador puede ser un refrigerador de tipo ciclo de refrigeración o un intercambiador de calor que emplea agua de río o de proceso como fluido refrigerante.

En una realización preferida tal como la de la Figura 3, el intercambiador de calor puede consistir en un bucle sustancialmente continuo de tuberías con aislamiento, interrumpidas por las válvulas necesarias y que se usan opcionalmente y preferiblemente en conjunción con dos lechos fluidizados, uno colocado antes de uno o de los dos cristalizador o reactor de tratamiento en estado sólido y otro colocado posteriormente al uno o los dos cristalizador o reactor de tratamiento en estado sólido. Los lechos fluidizados también constituyen una porción del bucle continuo. Esta realización también contiene separadores de partículas que facilitan la separación de partículas de la corriente de gas. Aunque el refrigerador y el calentador son ambos preferiblemente vasijas de lecho fluidizado, también se puede usar en ambos casos vasijas agitadas, si se desea; el criterio importante es la suficiente agitación y el tiempo de residencia de los gránulos y del gas para lograr el grado deseado de transferencia de calor. Cuando es apropiado, los "lechos fluidizados" se pueden cargar con los gránulos que absorben o liberan calor cuando fluyen por las propias tuberías. Por ejemplo, los gránulos que se han de alimentar la cristalizador se pueden dosificar en la corriente de gas que sale del refrigerador de gránulos, y por tanto se pueden calentar durante el transporte al cristalizador.

La ventaja del proceso de la Figura 3 es que permite que el calentador de gránulos esté en diferente ubicación que el refrigerador de gránulos. En procesos convencionales, el gas de refrigeración, por ejemplo, aire o nitrógeno, se recircula a través de un refrigerante de alta capacidad o se deja escapar. En el proceso de la Figura 3, el gas de refrigeración forma un bucle esencialmente cerrado. Por tanto, el uso de gas de nitrógeno, que se prefiere, se puede hacer económicamente.

Aun cuando la invención se ha ilustrado respecto a la utilización de la energía térmica de los gránulos del reactor de polimerización en estado sólido para precalentar gránulos antes de su entrada al cristalizador, también es posible, por la adición de un calentador de gránulos más, utilizar el aire caliente (por ejemplo, a 195°C) del refrigerador de gránulos policondensados para calentar inicialmente los gránulos que salen del cristalizador (180°C) antes de su entrada en el reactor de polimerización en estado sólido. El aire caliente que sale del calentador de alimentación de gránulos del reactor de polimerización en estado sólido, por ejemplo a una temperatura de aproximadamente 180-190°C se encaminaría entonces al calentador de alimentación de gránulos del cristalizador.

En instalaciones de producción de capacidad nominal de 200 toneladas/día en las que solo se someten a intercambio de calor la corriente de producto en gránulos del reactor de tratamiento en estado sólido y la corriente de entrada de gránulos de cristalizador, es posible teóricamente un ahorro de energía de  $50 \times 10^6$  BTU/día ( $5,3 \times 10^4$  MJ/día,  $5,3 \times 10^{10}$  J =  $5,3 \times 10^4$  MJ). Cuando se considera la pérdida de eficiencia durante el intercambio de calor debida a pérdidas mecánicas y térmicas, un ahorro realista de  $30-40 \times 10^6$  BTU/día ( $3,2-4,2$  MJ/día) es enteramente factible.

El mecanismo de intercambio de calor no es crítico para el funcionamiento del proceso, y en principio, se puede usar cualquier medio. Lo más preferiblemente, cuando el espacio y la ubicación del equipo lo permiten, se usan preferiblemente y están disponibles comercialmente intercambiadores de calor de tubo dentro de tubo, tipo placa ("placa-placa"), placa y carcasa, y dispositivos "estáticos" similares. Los intercambiadores de calor tipo placa se usan comúnmente para enfriar perlas de fertilizantes, por ejemplo, y consisten en una pluralidad de compartimentos paralelos. Los gránulos que se han de calentar fluyen por compartimentos que se alternan, mientras los gránulos que se han de enfriar fluyen por compartimentos intermedios. Se puede usar flujo en corriente paralela o en contracorriente. Se puede ayudar al flujo hacia arriba mediante una corriente de gas que se puede recircular. Si la densidad de empaquetamiento de los gránulos que fluyen hacia abajo es alta, en algunos casos, tales como el calentamiento de gránulos antes de introducción al cristalizador, es preferible mantener los gránulos en estado fluidizado o agitado mediante paso de gas por los gránulos en dirección hacia arriba.

En la Figura 4 se muestra una versión simplificada de un intercambiador de calor de tipo placa de dos capas. El intercambiador de calor 20 consiste en dos cámaras paralelas 21, 22, separadas por el tabique 23. Los gránulos fríos entran en la cámara de calentamiento 21 por la entrada 24, y salen como gránulos calientes por la salida 25, mientras gránulos calientes entran por la entrada 26 y salen como gránulos fríos por la salida 27. En la práctica, el intercambiador de calor puede consistir en una pluralidad de pares alternantes de cámaras de calentamiento/enfriamiento, y las entradas y salidas comunes pueden estar agrupadas conjuntamente. Se puede usar una serie de pantallas deflectoras dentro de los compartimentos para redirigir el flujo de gránulos hacia las paredes del intercambiador de calor y para aumentar el tiempo de residencia, como también se puede usar placas que están estampadas para proporcionar irregularidades en la superficie. En una realización preferida, se emplean dos intercambiadores de calor de tipo placa, uno para enfriar gránulos, y otro para calentar gránulos, con un fluido

común que se usa para intercambio de calor entre los dos intercambiadores.

5 En un intercambiador de calor todavía más simple, se puede usar una cámara única, como cámara tanto de calentamiento como de refrigeración, con una pluralidad de cámaras paralelas espaciadas entre ellas que sirven como cámaras de refrigeración o de calentamiento, esto es un intercambiador de placa y carcasa. Estos dos últimos tipos de intercambiadores de calor ofrecen las ventajas de construcción simple y robusta, y gran área superficial para intercambio de calor eficaz. El material de construcción es preferiblemente acero inoxidable, aunque también se puede emplear acero al carbono. Cuando las funciones de calentamiento y refrigeración se realizan en el mismo dispositivo, ambos tipos de intercambiadores de calor se denominan en este documento intercambiadores de calor de "contacto directo".

10 Si se desea, o si las configuraciones de la planta existente no dejan espacio para intercambiadores de calor de contacto directo, se pueden usar intercambiadores de contacto remoto que emplean un fluido de trabajo líquido o intercambiadores tales como intercambiadores de calor de tipo refrigerante. En estos últimos intercambiadores de calor, se evapora un fluido de trabajo por el calor de los gránulos calientes y se transporta a la ubicación en la que se desea calentar los gránulos, donde el vapor se condensa en un líquido, como una bomba de calor típica. El intercambio de calor al fluido de trabajo puede ser mediante un intercambiador de placa y carcasa, etc., pero uno que es más pequeño que el que se requeriría por contacto directo o gránulos calientes y fríos como se ha descrito anteriormente. En otra realización, se puede usar un líquido que es relativamente no volátil para transferir calor de un intercambiador de calor a otro. En una realización adicional, según se ha indicado previamente, la transferencia de calor puede tener lugar con medios gaseosos, esto es aire, nitrógeno, etc., que se pueden calentar o enfriar según sea necesario. Así, la refrigeración de los gránulos calientes y el calentamiento de los gránulos fríos pueden tener lugar en un dispositivo que tiene intercambiadores de calor ubicados físicamente en el mismo dispositivo, o situados lejos uno de otro.

25 Dependiendo de la eficacia de los diversos intercambiadores de calor, las pérdidas por transmisión de calor al exterior, y otros factores, puede que sea necesario emplear calentadores o refrigeradores en porciones de las tuberías de los fluidos de transferencia de calor. Dichos calentadores y refrigeradores reducirán la recuperación de energía que se consiga mediante el sistema, y se deberían evitar en lo posible. Cuanto más eficaces sean los intercambiadores de calor, será menos probable que se necesite calentamiento o refrigeración adicional. Sin embargo, la eficacia del intercambiador de calor generalmente es proporcional al tamaño, y por lo tanto, es de esperar ordinariamente cierto compromiso en eficacia. Por estas razones, el ahorro de energía esperado es menor que el que se pueda obtener teóricamente.

30 Aun cuando se han ilustrado y descrito realizaciones de la invención, no se pretende que estas realizaciones ilustren y describan todas las formas posibles de la invención. Más bien, las palabras usadas en la memoria de patente son palabras de descripción, más bien que de limitación, y se entiende que se pueden hacer diversos cambios sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

35

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un procedimiento para minimizar el consumo de energía durante la producción de poli(tereftalato de etileno) en el que se cristalizan gránulos amorfos a temperatura elevada y se introducen posteriormente en un reactor de polimerización en estado sólido, que comprende retirar calor de gránulos calientes del reactor de polimerización en estado sólido, transferir el calor retirado para calentar gránulos fríos que constituyen la alimentación a un cristalizador.
- 10 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se emplea un intercambiador de calor, en el que gránulos calientes que salen de un reactor de polimerización en estado sólido se introducen en una zona de refrigeración de un primer intercambiador de calor y gránulos fríos que se han de introducir en un cristalizador se introducen en una zona de calentamiento de un segundo intercambiador de calor, el calor retirado de los gránulos calientes en dicho primer intercambiador de calor se suministra a dicho segundo intercambiador de calor.
- 15 3.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicho primer intercambiador de calor y dicho segundo intercambiador de calor están físicamente ubicados en un dispositivo.
- 4.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicho intercambiador de calor es un intercambiador de calor de contacto directo.
- 5.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicho intercambiador de calor es un intercambiador de calor placa-placa.
- 20 6.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicho intercambiador de calor es un intercambiador de calor de placa y carcasa.
- 7.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el flujo de gránulos al menos en una porción de dicho intercambiador de calor se acompaña con un flujo de gas en corriente paralela o en contracorriente.
- 8.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicho intercambiador de calor es un intercambiador de calor de contacto remoto.
- 25 9.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicho intercambiador de calor comprende una zona de calentamiento ubicada lejos de una zona de refrigeración y el calor se transfiere desde dicha zona de refrigeración a dicha zona de calentamiento por medio de un fluido.
- 10.- El procedimiento de la reivindicación 9, en el que dicho fluido es un gas que atraviesa dicha zona de calentamiento y dicha zona de refrigeración en un bucle cerrado.
- 30 11.- El procedimiento de la reivindicación 10, en el que se separan mecánicamente gránulos enfriados del gas calentado en la zona de refrigeración o después de ella y dicho gas calentado arrastra gránulos fríos a una zona de calentamiento o antes de ella.
- 12.- El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dicho intercambiador de calor comprende un bucle continuo de tuberías por el que se circula dicho gas.
- 35 13.- El procedimiento de la reivindicación 12, en el que dicho bucle continuo de tuberías contiene en el mismo o está interrumpido al menos por un separador de gránulos que separa gránulos del gas que fluye.
- 14.- El procedimiento de la reivindicación 9, en el se enfrían gránulos calientes mediante una corriente de gas en un lecho fluidizado o agitado, y la corriente de gas se dirige a un lecho fluidizado adicional en el que se calientan gránulos fríos mediante dicho gas.
- 40 15.- El procedimiento de la reivindicación 14, en el que dicha corriente de gas y dichos lechos fluidizados constituyen un bucle continuo por el que se circula dicho gas.
- 45 16.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que una porción del calor retirado de gránulos que salen del reactor de polimerización en estado sólido se usa para calentar gránulos que salen de un cristalizador antes de su entrada en un reactor de polimerización en estado sólido, y la porción restante de dicho calor retirado se usa para calentar gránulos antes de su entrada en dicho cristalizador.

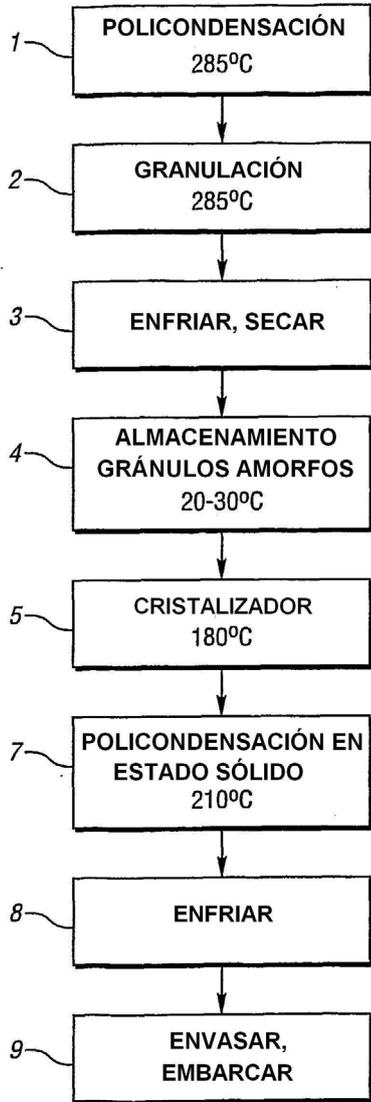


FIGURA 1

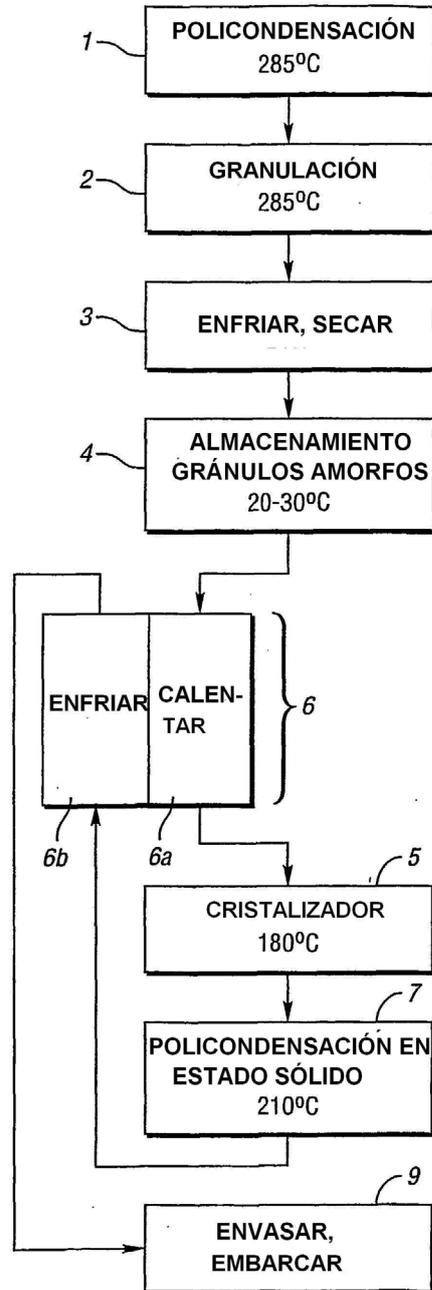


FIGURA 2

