

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 706**

51 Int. Cl.:

**B01J 4/00** (2006.01)

**B01J 19/24** (2006.01)

**C08G 63/78** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2008 E 08725863 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 2114557**

54 Título: **Sistema de producción de poliéster que emplea un reactor de esterificación no agitado**

30 Prioridad:

**08.03.2007 US 715546**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.09.2013**

73 Titular/es:

**GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V. (100.0%)  
Ricardo Margain No. 444, Torre sur, Piso 16, Col.  
Valle de Campestre  
San Pedro Garza García, Nuevo León 66265, MX**

72 Inventor/es:

**DEBRUIN, BRUCE ROGER**

74 Agente/Representante:

**POLO FLORES, Carlos**

**ES 2 423 706 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

Sistema de producción de poliéster que emplea un reactor de esterificación no agitado.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

#### 1. Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a un sistema para producir poliésteres en fase fundida. En otro aspecto, la invención concierne a un sistema de esterificación que utiliza un reactor de esterificación alargado verticalmente que requiere poca o ninguna agitación mecánica.

#### 2. Descripción de la técnica anterior

- 10 La polimerización en fase fundida puede usarse para producir una variedad de poliésteres tales como, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) (PET). El PET se usa ampliamente en envases de bebidas, comidas y otros, así como en fibras sintéticas y resinas. Los avances en la tecnología del proceso acoplados con una demanda aumentada han conducido a un mercado cada vez más competitivo para la producción y venta de PET. Por lo tanto, es deseable un proceso de alta eficacia y bajo coste para la producción de PET.

- 15 Generalmente, las instalaciones de producción de poliéster en fase fundida, incluyendo aquellas usadas para preparar PET, emplean una sección de esterificación y una sección de policondensación. En la sección de esterificación, se convierten los materiales brutos poliméricos (concretamente, reactantes) en monómeros y/u oligómeros de poliéster. En la sección de policondensación, los monómeros de poliéster que salen de la sección de esterificación se convierten en un producto polimérico que tiene la longitud de cadena final deseada.

- 20 En la mayoría de instalaciones de producción de poliéster en fase fundida, la esterificación se lleva a cabo en uno o más reactores agitados mecánicamente tales como, por ejemplo, reactores continuos de tanque agitado (CSTR). Sin embargo, los CSTR y otros reactores agitados mecánicamente tienen una serie de desventajas que pueden dar como resultado costes de capital, operativos y/o de mantenimiento aumentados para la instalación de producción de poliéster global. Por ejemplo, los agitadores mecánicos y diversos equipos de control asociados típicamente a los CSTR son complejos, caros y pueden requerir un extenso mantenimiento. Además, los CSTR convencionales  
25 emplean frecuentemente tubos de intercambio de calor internos que ocupan una parte del volumen interno del reactor. Para compensar la pérdida de volumen de reactor eficaz, los CSTR con tubos de intercambio de calor internos requieren un mayor volumen global, lo que aumenta los costes de capital. Además, las serpentinas de intercambio de calor internas asociadas típicamente a los CSTR pueden interferir indeseablemente con los patrones de flujo del medio de reacción dentro del recipiente, dando así como resultado una pérdida de conversión. Para  
30 aumentar la conversión de producto, muchas instalaciones de producción de poliéster convencionales han empleado múltiples CSTR operativos en serie, lo que aumenta adicionalmente tanto los costes de capital como operativos.

Por tanto, existe la necesidad de un proceso de poliéster de alta eficacia que minimice los costes de capital, operativos y de mantenimiento maximizando la conversión de producto.

#### Sumario de la invención

- 35 En una realización de la presente invención, se proporciona un proceso que comprende: (a) someter un medio de reacción a esterificación en un reactor de esterificación alargado verticalmente y (b) opcionalmente, agitar el medio de reacción en el reactor de esterificación, en el que se proporciona menos de aproximadamente un 50% de la agitación por agitación mecánica.

- 40 En otra realización de la presente invención, se proporciona un proceso que comprende: (a) someter un primer medio de reacción a esterificación en una primera zona de esterificación para producir así un primer producto que tiene una conversión de al menos aproximadamente un 70% y (b) someter al menos una porción del primer producto a una esterificación adicional en una segunda zona de esterificación definida por un segundo reactor de esterificación para producir así un segundo producto que tiene una conversión de al menos un 80%, en el que dicho  
45 segundo reactor de esterificación define una entrada de fluido para recibir el primer producto y una salida de líquido para descargar el segundo producto, en el que la salida de líquido está localizada a una mayor elevación que la entrada de fluido.

- En aún otra realización de la presente invención, se proporciona un aparato que comprende un recipiente de reacción y una pluralidad de tubos de intercambio de calor espaciados verticalmente localizados en el recipiente de reacción. El recipiente de reacción está alargado a lo largo de un eje central vertical de alargamiento. El recipiente  
50 de reacción define una entrada de fluido, una pluralidad de salidas de líquido espaciadas verticalmente y una salida de vapor. La entrada de fluido está localizada a una elevación menor que la salida de vapor. Las salidas de líquido están localizadas a una elevación mayor que la entrada de fluido y menor que la salida de vapor.

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

Se describen con detalle a continuación ciertas realizaciones de la presente invención con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

La FIG. 1 es una representación esquemática de un sistema de esterificación de primera etapa configurado de acuerdo con una realización de la presente invención y adecuado para uso en una instalación de producción de poliéster en fase fundida;

La FIG. 2 es una representación esquemática de un reactor de esterificación de segunda etapa configurado de acuerdo con una realización de la presente invención y adecuado para uso en una instalación de producción de poliéster en fase fundida, conectando la tubería A el reactor de esterificación de segunda etapa de la FIG. 2 con el sistema de esterificación de primera etapa de la FIG. 1; y

La FIG. 3 es una vista en sección transversal del reactor de esterificación de segunda etapa de la FIG. 2, tomada a lo largo de la línea 3-3 en la FIG. 2.

**DESCRIPCIÓN DETALLADA**

La presente invención puede emplearse en instalaciones de producción de poliéster en fase fundida capaces de producir una variedad de poliésteres a partir de una variedad de materiales de partida. Como se usa en la presente memoria, el término "poliéster" incluye también derivados de poliéster tales como, por ejemplo, poliésteres, poliesteramidas y poliesteramidas. Los ejemplos de poliésteres en fase fundida que pueden producirse de acuerdo con la presente invención incluyen, pero sin limitación, homopolímeros y copolímeros de poli(tereftalato de etileno) (PET), PETG (PET modificado con comonomero de 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM)), poliésteres totalmente aromáticos o cristalinos líquidos, poliésteres biodegradables tales como aquellos que comprenden butanodiol, residuos de ácido tereftálico y ácido adípico, homopolímeros y copolímeros de poli(tereftalato de ciclohexanodimetileno) y homopolímeros y copolímeros de CHDM y ácido ciclohexanodicarboxílico o ciclohexanodicarboxilato de dimetilo.

En una realización de la presente invención, se someten materiales de partida de poliéster que comprenden al menos un alcohol y al menos un ácido a esterificación en una sección inicial del proceso. El material de partida ácido puede ser un ácido dicarboxílico tal que el producto de poliéster final comprenda al menos un residuo de ácido dicarboxílico que tenga en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 o de 8 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados para uso en la presente invención pueden incluir, pero sin limitación, ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido difenil-3,4'-dicarboxílico, ácido 2,2-dimetil-1,3-propanodiolcarboxílico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico y mezclas de los mismos. En una realización, el material de partida ácido puede ser el correspondiente éster, tal como tereftalato de dimetilo, en lugar de ácido tereftálico.

El material de partida alcohol puede ser un diol tal que el producto de poliéster final pueda comprender al menos un residuo de diol tal como, por ejemplo, aquellos originados a partir de dioles cicloalifáticos que tienen del orden de aproximadamente 3 a aproximadamente 25 átomos de carbono o de 6 a 20 átomos de carbono. Los dioles adecuados pueden incluir, pero sin limitación, etilenglicol (EG), dietilenglicol, trietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, neopentilglicol, 3-metilpentano-2,4-diol, 2-metilpentano-1,4-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, hexano-1,3-diol, 1,4-dihidroxietoxibenceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2,4,4-tetrametilciclobutanodiol, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)propano, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)propano, isosorbida, hidroquinona, BDS-(2,2-(sulfonilbis)-4,1-fenilenoxi))bis(etanol) y mezclas de los mismos.

Además, en una realización, los materiales de partida pueden comprender uno o más comonomeros. Los comonomeros adecuados pueden incluir, por ejemplo, comonomeros que comprenden ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido isoftálico, isoftalato de dimetilo, 2,6-naftalenodicarboxilato de dimetilo, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), 1,4-butanodiol, politetrametilenglicol, trans-DMCD, anhídrido trimelítico, ciclohexano-1,4-dicarboxilato de dimetilo, decalin-2,6-dicarboxilato de dimetilo, decalindimetanol, 2,6-dicarboxilato de decahidronaftaleno, 2,6-dihidroximetildecahidronaftaleno, hidroquinona, ácido hidroxibenzoico y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, pueden añadirse uno o más aditivos a los materiales de partida, el poliéster y/o los precursores de poliéster en una o más localizaciones del proceso. Los aditivos adecuados pueden incluir, por ejemplo, comonomeros trifuncionales o tetrafuncionales tales como anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico, pentaeritritol u otros poliácidos o polioles; agentes reticulantes o ramificadores; colorante; matizador; pigmento; negro de carbón; fibra de vidrio; cargas; modificador de impacto; antioxidante; compuesto absorbente de UV y compuesto secuestrante de oxígeno.

En general, el proceso de producción de poliéster según una realización de la presente invención puede emplear

dos secciones principales. La primera sección hace reaccionar los materiales de partida (a los que se hace referencia también en la presente memoria como “materiales brutos” o “reactantes”) hasta monómeros y/u oligómeros. La segunda sección hace reaccionar además los monómeros y/u oligómeros hasta el producto de poliéster final.

- 5 Si los materiales de partida que entran en la primera sección incluyen grupos terminales ácidos tales como, por ejemplo, ácido tereftálico o ácido isoftálico, puede hacerse referencia a la primera sección como esterificación. Si los materiales de partida tienen grupos terminales metilo tales como, por ejemplo, tereftalato de dimetilo o isoftalato de dimetilo, puede hacerse referencia a la primera sección como intercambio de éster o transesterificación. Por simplicidad, el término “esterificación” como se usa en la presente memoria incluye tanto reacciones de esterificación como de intercambio de éster. Por lo tanto, si la primera sección se usa para esterificación, intercambio de éster o transesterificación, puede hacerse referencia como la “sección de esterificación” del proceso. Según una realización de la presente invención, la esterificación puede llevarse a cabo en una o más etapas de la sección de esterificación a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 220 a aproximadamente 300°C, o de aproximadamente 235 a aproximadamente 290°C, o de 245 a 280°C, y a una presión de menos de aproximadamente 172 kPa, o una presión en el intervalo de aproximadamente 6,9 kPa a aproximadamente 68,9 kPa, o de 13,8 a 34,5 kPa. En una realización, la longitud media de cadena del monómero y/u oligómero que sale de la sección de esterificación puede ser menor de aproximadamente 25, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20, o de 5 a 15.

- Puede hacerse referencia a la segunda sección del proceso como la sección de policondensación. La sección de policondensación puede emplear un proceso de una sola etapa, o puede dividirse en una etapa de prepolicondensación (o prepolimerización) y una etapa de policondensación final (o de acabado). Generalmente, pueden producirse polímeros de cadena más larga mediante un proceso de policondensación multietapa. Generalmente, la policondensación puede llevarse a cabo en la sección de policondensación a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 220 a aproximadamente 350°C, o de aproximadamente 240 a aproximadamente 320°C, y a una presión subatmosférica (por ejemplo, a vacío). Cuando se lleva a cabo la policondensación en un proceso de dos etapas, el reactor de prepolimerización (o prepolímero) puede convertir el monómero que sale de la sección de esterificación en un oligómero que tiene una longitud media de cadena en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 40, de aproximadamente 5 a aproximadamente 35 o de 10 a 30. El reactor de acabado convierte entonces la mezcla de oligómero/polímero en el producto polimérico final que tiene la longitud media de cadena deseada, típicamente mayor de aproximadamente 30, mayor de aproximadamente 50, mayor de aproximadamente 75 o mayor de 90.

Se representa en las FIG. 1-3 una sección de esterificación multietapa configurada de acuerdo con una realización de la presente invención. En particular, la FIG. 1 ilustra un sistema de esterificación de primera etapa ejemplar, mientras que las FIG. 2 y 3 ilustran un reactor de esterificación de segunda etapa ejemplar. La sección de esterificación multietapa de las FIG. 1-3 se describirá ahora con más detalle.

- 35 Con referencia ahora a la FIG. 1, se ilustra un sistema de esterificación de primera etapa 10 configurado de acuerdo con una realización de la presente invención, que comprende en general un intercambiador de calor 12, un recipiente de esterificación 14, una columna de destilación 16 y un bucle de recirculación 18. en general, el proceso llevado a cabo en el sistema de esterificación de primera etapa 10 incluye las siguientes etapas amplias: (1) introducir una alimentación de esterificación en el intercambiador de calor 12; (2) calentar y esterificar parcialmente la alimentación de esterificación en el intercambiador de calor 12; (3) introducir al menos una porción del producto calentado y parcialmente esterificado desde el intercambiador de calor 12 al recipiente de esterificación 14; (4) esterificar adicionalmente el producto parcialmente esterificado del intercambiador de calor 12 en el recipiente de esterificación 14; (5) separar el producto líquido del subproducto de vapor en el recipiente de esterificación 14; (6) introducir al menos una porción del subproducto de vapor del recipiente de esterificación 14 en la columna de destilación 16; (7) separar el subproducto de vapor en una corriente de cabeza predominantemente de agua y una corriente de fondo predominantemente de alcohol en la columna de destilación 16; (8) encauzar una parte de la recirculación del producto líquido desde el recipiente de esterificación 14 de vuelta al intercambiador de calor 12 a través del bucle de recirculación 18; (9) mientras la parte de recirculación del producto líquido fluye a través del bucle de recirculación 18, añadir al mismo alcohol recirculado de la columna de destilación 16, alcohol reciente, aditivo o aditivos y/o ácido y (10) extraer una parte de producto del producto líquido del recipiente de esterificación 14 para procesamiento posterior más adelante.

- Como se indica anteriormente, la esterificación de primera etapa puede llevarse a cabo tanto en el intercambiador de calor 12 como en el recipiente de esterificación 14 o en el sistema de esterificación 10. Por lo tanto, puede hacerse referencia a cada uno del intercambiador de calor 12 y al recipiente de esterificación 14 como los “reactores de esterificación de primera etapa”, definiendo cada uno una parte de una “zona de esterificación de primera etapa”. Sin embargo, debido a que una función adicional del intercambiador de calor 12 puede ser calentar el medio de reacción procesado en el mismo, puede hacerse referencia también al intercambiador de calor 12 como un “calentador” que define una “zona de calentamiento”. Además, puesto que una función adicional del recipiente de esterificación 14 puede ser promover el desprendimiento de vapor/líquido, puede hacerse referencia también al recipiente de esterificación 14 como un “recipiente de desprendimiento” que define una “zona de desprendimiento”. Se describirá ahora con mayor detalle la configuración y operación del sistema de esterificación de primera etapa 10, ilustrado en

la FIG. 1.

Con referencia de nuevo a la FIG. 1, se transporta una corriente de producto líquido recirculado, discutido con más detalle a continuación, a través de un conducto de recirculación 100 del sistema de esterificación de primera etapa 10. Como se ilustra en la FIG. 1, pueden añadirse los siguientes materiales a la corriente de producto líquido recirculado que fluye a través del conducto de recirculación 100: (a) alcohol reciente adicional introducido a través del conducto 104 y (b) uno o más aditivos introducidos a través del conducto 106. En otra realización, puede añadirse al menos una parte de una o más corrientes de los conductos 104 y/o 106 a la corriente que sale del recipiente de esterificación 14 en el conducto 114, que se discute con detalle a continuación. En aún otra realización, puede introducirse al menos una parte de una o más corrientes de los conductos 104 y/o 106 directamente en una bomba de recirculación 40 aún por discutir. El alcohol reciente del conducto 104 puede ser cualquiera de los alcoholes discutidos anteriormente que son adecuados para uso como materiales de partida en el sistema de la presente invención. Según una realización, el alcohol puede ser etilenglicol. El uno o más aditivos del conducto 106 pueden ser cualquiera de los aditivos discutidos anteriormente que son adecuados para uso en el sistema de la presente invención.

Puede añadirse también ácido adicional del conducto 108 a la corriente que fluye a través del conducto de recirculación 100. El ácido introducido en el conducto de recirculación 100 a través del conducto 108 puede ser cualquiera de los ácidos discutidos anteriormente que son adecuados para uso como materiales de partida en el sistema de la presente invención. El ácido en el conducto 108 puede estar en forma de un líquido, suspensión densa, pasta o sólidos secos. En una realización, el ácido del conducto 108 puede ser partículas sólidas de ácido tereftálico.

En una realización de la presente invención, el ácido del conducto 108 se añade a la corriente de recirculación del conducto 100 en forma de partículas sólidas pequeñas sustancialmente secas (por ejemplo, un polvo). En dicha realización, el ácido alimentado al conducto 100 puede contener menos de aproximadamente un 5% en peso, menos de aproximadamente un 2% en peso o menos de un 1% en peso de líquido. Este procedimiento de adición de ácido seco puede eliminar la necesidad de tanques complejos y costosos agitados mecánicamente usados convencionalmente para convertir las partículas de ácido sólidas en una pasta o suspensión densa antes de introducir la mezcla resultante en el proceso de esterificación.

Como se ilustra en la FIG. 1, puede emplearse un reductor de presión 20 para permitir la adición directa de un reactante ácido sólido al conducto de recirculación 100 sin estar en forma de una pasta o suspensión densa. En una realización de la presente invención, el reactante ácido sólido puede añadirse al conducto de recirculación 100 en una localización en que la presión de la corriente de recirculación se haya reducido a través del reductor de presión 20. El reductor de presión 20 puede ser cualquier aparato conocido en la materia por ser capaz de reducir la presión de una corriente principalmente fluida, de modo que pueda añadirse material a la corriente de presión reducida a través de una abertura próxima a la zona de presión reducida. Un reductor es un ejemplo de aparato adecuado para uso como reductor de presión 20.

Como se ilustra en la FIG. 1, el reactante ácido sólido del conducto 108 puede añadirse al bucle de recirculación 18 más adelante del alcohol adicional y los puntos de inyección de aditivo. Además, puede ser ventajoso introducir el reactante ácido sólido en la parte superior del conducto de recirculación 100 para acelerar la disolución de las partículas de ácido sólidas a medida que descienden por la corriente de recirculación. La presencia de monómeros y/u oligómeros de poliéster en la corriente de recirculación puede potenciar también la disolución de las partículas de ácido sólidas añadidas al conducto de recirculación 100. En una realización de la presente invención, la corriente del conducto de recirculación 100 puede tener una longitud media de cadena en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20, de aproximadamente 2 a aproximadamente 18 o de 5 a 15.

Generalmente, la cantidad de alcohol y ácido añadida a la corriente de recirculación del conducto de recirculación 100 puede ser cualquier cantidad necesaria para proporcionar la velocidad de producción deseada y la relación de alcohol a ácido deseada. En una realización de la presente invención, la relación molar de alcohol a ácido de la corriente de alimentación de esterificación que sale por el conducto de recirculación 100 está en el intervalo de aproximadamente 1,005:1 a aproximadamente 10:1, de aproximadamente 1,01:1 a aproximadamente 8:1, o de 1,05:1 a 6:1.

La corriente combinada que sale por el conducto de recirculación 100 y/o reductor de presión 20 puede introducirse como alimentación de esterificación en una entrada 22 del intercambiador de calor 12 a través del conducto de alimentación 110. En el intercambiador de calor 12, se calienta la alimentación de esterificación/medio de reacción y se somete a condiciones de esterificación. De acuerdo con una realización de la presente invención, el aumento de temperatura del medio de reacción entre la entrada 22 y la salida 24 del intercambiador de calor 12 puede ser de al menos aproximadamente 27,8°C, al menos de aproximadamente 41,7°C o al menos de 47,2°C. Generalmente, la temperatura de la alimentación de esterificación que entra por la entrada 22 del intercambiador de calor 12 puede estar en el intervalo de aproximadamente 220 a aproximadamente 260°C, de aproximadamente 230 a aproximadamente 250°C, o de 235 a 245°C. Generalmente, la temperatura del producto de esterificación que sale por la salida 24 del intercambiador de calor 12 puede estar en el intervalo de aproximadamente 240 a aproximadamente 320°C, de aproximadamente 255 a aproximadamente 300°C, o de 275 a 290°C. El medio de

reacción en el intercambiador de calor 12 puede mantenerse a una presión en el intervalo de aproximadamente 34,5 a aproximadamente 345 kPa, de aproximadamente 68,9 a aproximadamente 241 kPa, o de 103 a 172 kPa.

- Como se discute anteriormente, el intercambiador de calor 12 puede considerarse también un reactor de esterificación porque al menos una parte del medio de reacción que fluye a su través puede experimentar esterificación. La cantidad de esterificación llevada a cabo de acuerdo con la presente invención puede cuantificarse en términos de "conversión". Como se usa en la presente memoria, el término "conversión" se usa para describir una propiedad de la fase líquida de una corriente que se ha sometido a esterificación, en la que la conversión de la corriente esterificada indica el porcentaje de grupos terminales ácidos originales que se han convertido (concretamente esterificado) en grupos éster. La conversión puede cuantificarse como el número de grupos terminales convertidos (concretamente, grupos terminales alcohol) dividido entre el número total de grupos terminales (concretamente, grupos terminales alcohol más ácido), expresada como porcentaje. Aunque se usa en la presente memoria la conversión, debería entenderse que la longitud media de cadena, que describe el número medio de unidades monoméricas que comprende un compuesto, podría ser también apropiada para describir las características de las corrientes de la presente invención también.
- 15 Según una realización, la reacción de esterificación llevada a cabo en el intercambiador de calor 12 puede aumentar la conversión del medio de reacción entre la entrada 22 y la salida 24 en al menos aproximadamente un 5, al menos aproximadamente un 10, al menos aproximadamente un 15, al menos aproximadamente un 20, al menos aproximadamente un 30 o al menos un 50%. Generalmente, la corriente de alimentación de esterificación introducida en la entrada 22 del intercambiador de calor 12 tiene una conversión de menos de aproximadamente un 20
- 20 90%, menos de aproximadamente un 75%, menos de aproximadamente un 50%, menos de aproximadamente un 25%, menos de aproximadamente un 10% o menos de un 5%, mientras que la corriente del producto de esterificación que sale por la salida 24 del intercambiador de calor 12 tiene una conversión de al menos aproximadamente un 50%, al menos aproximadamente un 60%, al menos aproximadamente un 70%, al menos aproximadamente un 75%, al menos aproximadamente un 80%, al menos aproximadamente un 85%, al menos
- 25 aproximadamente un 95% o al menos aproximadamente un 98%.

En una realización de la presente invención, la reacción de esterificación llevada a cabo en el intercambiador de calor 12 tiene lugar en un tiempo de residencia significativamente reducido respecto a los procesos de esterificación convencionales. Por ejemplo, el tiempo medio de residencia del medio de reacción que fluye a través del intercambiador de calor 12 puede ser menor de aproximadamente 60 minutos, menor de aproximadamente 45

30 minutos, menor de aproximadamente 35 minutos o menor de 20 minutos. Este tiempo de residencia relativamente corto puede conseguirse incluso a altas velocidades de producción a escala comercial. Por tanto, en una realización, la corriente de producto sale por la salida 24 del intercambiador de calor 12 a un caudal de al menos aproximadamente 4536 kilogramos por hora (kg/h), al menos aproximadamente 11.340 kg/h, al menos aproximadamente 22.680 kg/h, o al menos 45.359 kg/h.

- 35 Volviendo ahora a la configuración específica del intercambiador de calor 12, de acuerdo con una realización de la presente invención, el intercambiador de calor 12 puede ser un intercambiador de calor de cubierta y tubo alargado horizontalmente. Puede definirse un pasillo de flujo interno a través del intercambiador de calor 12 por los tubos de intercambio de calor a través de los cuales fluye el medio de reacción a medida que se calienta y esterifica. Este pasillo de flujo interno puede considerarse que es una "primera zona de esterificación" del sistema de esterificación
- 40 de primera etapa 10. Generalmente, el volumen total del pasillo de flujo interno a través del intercambiador de calor puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,28 a aproximadamente 42,5 metros cúbicos ( $m^3$ ), de aproximadamente 2,8 a aproximadamente 22,7  $m^3$ , o de 5,7 a 17  $m^3$ . El diámetro interno medio de los tubos de intercambio de calor individuales puede ser menor de aproximadamente 10,2 cm, o en el intervalo de aproximadamente 0,6 cm a aproximadamente 7,6 cm, o de 1,3 a 5,1 cm.
- 45 Como se muestra en la FIG. 1, una corriente de medio de transferencia de calor calentado (HTM) puede entrar en el lado de cubierta del intercambiador de calor 12 y rodear al menos parcialmente una parte de los tubos de intercambio de calor para calentar el medio de reacción que fluye a su través. En una realización, de la presente invención, el coeficiente de transferencia de calor asociado al calentamiento del medio de reacción en el intercambiador de calor 12 puede estar en el intervalo de aproximadamente 2,8 aproximadamente 1.135 vatios por metro cuadrado por  $^{\circ}K$  ( $W/(m^2 \cdot K)$ ), de aproximadamente 28,4 a aproximadamente 567,4  $W/(m^2 \cdot K)$ , o de 56,7 a 283,7
- 50  $W/(m^2 \cdot K)$ . La cantidad total de calor transferida al medio de reacción en el intercambiador de calor 12 puede estar en el intervalo de aproximadamente 232,6 a aproximadamente 11.630 kilojulios por kilogramo de medio de reacción ( $kJ/kg$ ), de aproximadamente 930,4 a aproximadamente 4.652  $kJ/kg$ , o de 1.396 a 3.489  $kJ/kg$ .

Como se representa en la FIG. 1, el producto parcialmente esterificado que sale del intercambiador de calor 12 a través de la salida 24 puede transportarse al recipiente de esterificación 14 a través del conducto 112. La corriente parcialmente esterificada del conducto 112 puede introducirse en el volumen interno del recipiente de esterificación 14 a través de la entrada de fluido 26. Como se discute anteriormente, en el recipiente de esterificación 14, la corriente parcialmente esterificada se somete a una esterificación adicional y separación de fases. Por tanto, el volumen interno definido en el recipiente de esterificación 14 puede considerarse que es una "zona de esterificación"

60 y/o una "zona de desprendimiento". Generalmente, el medio de reacción en el recipiente de esterificación 14 fluye de

forma sustancialmente horizontal a través del volumen interno. A medida que el medio de reacción fluye desde la entrada de fluido 26 y experimenta esterificación, los subproductos de vapor escapan de la fase líquida y fluyen generalmente por encima de la fase líquida. El producto líquido separado puede salir del recipiente de esterificación 14 a través de la salida de líquido 28, mientras que el subproducto de vapor separado puede salir del recipiente de esterificación 14 a través de la salida de vapor 30.

La reacción de esterificación llevada a cabo en el recipiente de esterificación 14 puede aumentar la conversión del medio de reacción procesado en el mismo de modo que el producto líquido que sale por la salida de líquido 28 tenga una conversión que es al menos aproximadamente un 1%, al menos aproximadamente un 2% o al menos un 5% mayor que la conversión de la corriente de fluido que entra por la entrada de fluido 26. Generalmente, el producto líquido que sale por la salida de líquido 28 del recipiente de esterificación 14 puede tener una conversión de al menos aproximadamente un 80%, al menos aproximadamente un 85%, al menos aproximadamente un 90%, al menos un 95% o al menos aproximadamente un 98%.

La conversión conseguida en el recipiente de esterificación 14 puede ocurrir durante un tiempo de residencia relativamente corto y con poco o nada de entrada de calor. Por ejemplo, el tiempo de residencia medio del medio de reacción en el recipiente de esterificación 12 puede ser menor de aproximadamente 200 minutos, menor de aproximadamente 60 minutos, menor de aproximadamente 45 minutos, menor de aproximadamente 30 minutos o menor de 15 minutos. Además, la cantidad de calor transferida al medio de reacción en el recipiente de esterificación 14 puede ser menor de aproximadamente 232,6 kilojulios por kilogramo de medio de reacción (kJ/kg), menor de aproximadamente 46,5 kJ/kg, menor de aproximadamente 11,6 kJ/kg, o menor de 2,33 kJ/kg.

Con una entrada de calor mínima o nula al recipiente de esterificación 14, la temperatura media del producto líquido que sale por la salida de líquido 28 del recipiente de esterificación 14 puede estar a aproximadamente 50°C, aproximadamente 30°C, aproximadamente 20°C o 15°C de la temperatura media del fluido que entra en el recipiente de esterificación 14 a través de la entrada de fluido 26. Generalmente, la temperatura media del producto líquido que sale por la salida de líquido 28 del recipiente de esterificación 14 puede estar en el intervalo de aproximadamente 220 a aproximadamente 320°C, de aproximadamente 240 a aproximadamente 300°C o de aproximadamente 250 a aproximadamente 275°C.

Volviendo ahora a la configuración específica del recipiente de esterificación 14, en la realización ilustrada en la FIG. 1, el recipiente de esterificación 14 es un recipiente sustancialmente vacío, no agitado, no calentado, generalmente cilíndrico y horizontalmente alargado. El recipiente de esterificación 14 puede tener una relación de longitud a diámetro (L:D) de menos de aproximadamente 10:1, en el intervalo de aproximadamente 1,25:1 a aproximadamente 8:1, de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 6:1, o de 2:1 a 4,5:1. En una realización, la entrada de fluido 26, la salida de líquido 28 y la salida de vapor 30 están espaciadas entre sí de manera que se proporcione una esterificación suficiente y se potencie el desprendimiento/separación de las fases de vapor, líquido y espuma. Por ejemplo, la salida de líquido 28 y la salida de vapor 30 pueden estar espaciadas horizontalmente de la entrada de fluido 26 por al menos aproximadamente 1,25D, al menos aproximadamente 1,5D, o al menos 2,0D. Además, la salida de líquido 28 y la salida de vapor 30 pueden estar espaciadas verticalmente entre sí por al menos aproximadamente 0,5D, al menos aproximadamente 0,75D, o al menos 0,95D.

Como se ilustra en la FIG. 1, el recipiente de esterificación 14 puede comprender un distribuidor de fluido 32 para ayudar a una distribución eficaz de la alimentación en el recipiente de esterificación 14. En la realización ilustrada en la FIG. 1, el distribuidor de fluido es simplemente una tubería que se extiende de forma sustancialmente horizontal que tiene un extremo distal curvado hacia abajo que define la entrada de fluido 26 con una orientación en dirección descendente. Como alternativa, el distribuidor de fluido 32 puede definir una pluralidad de aberturas para descargar la alimentación parcialmente esterificada en múltiples localizaciones espaciadas horizontalmente en el recipiente de esterificación 14. En una realización de la presente invención, la profundidad media del medio de reacción en el recipiente de esterificación 14 se mantiene a menos de aproximadamente 0,75D, menos de aproximadamente 0,50D, menos de aproximadamente 0,25D, o menos de aproximadamente 0,15D a medida que pasa de forma sustancialmente horizontal a través del recipiente de esterificación 14.

Como se muestra en la FIG. 1, tras la entrada en el recipiente de esterificación 14, el medio de reacción que sale por el distribuidor de fluido 32 puede empezar a espumarse a medida que las burbujas de vapor se desprenden de la parte líquida del medio de reacción. Generalmente, la producción de espuma puede reducirse a lo largo de la longitud del recipiente de esterificación 14 a medida que el vapor se desprende de la fase líquida del medio de reacción de modo que, en una realización, no sale sustancialmente espuma por la salida de líquido 28 y/o la salida de vapor 30 del recipiente de esterificación 14.

Para ayudar a asegurar que no sale sustancialmente espuma por la salida de vapor 30 del recipiente de esterificación 14, puede emplearse un deflector que se extiende en dirección descendente 34 en el recipiente de esterificación 14. El deflector 34 puede disponerse generalmente entre la entrada de fluido 26 y la salida de vapor 30 del recipiente de esterificación 14, pero más cerca de la salida de vapor 30 que de la entrada de fluido 26. El deflector 34 puede extenderse en dirección descendente desde la parte superior del recipiente de esterificación 14 próxima a la salida de vapor 30 y puede funcionar bloqueando físicamente el flujo de espuma, si lo hubiera, hacia la salida de vapor 30. En una realización de la presente invención, el deflector 34 puede presentar un borde inferior

espaciado verticalmente al menos a aproximadamente  $0,25D$ , al menos aproximadamente  $0,5D$ , o al menos  $0,75D$  del fondo del recipiente de esterificación 14. En la realización ilustrada en la FIG. 1, el deflector incluye una parte que se extiende en dirección descendente 36 y una parte que se extiende en dirección lateral 38. La parte que se extiende en dirección descendente 36 puede extenderse en dirección descendente desde una localización próxima a la salida de vapor 30, mientras que la parte que se extiende en dirección lateral 38 puede extenderse transversalmente desde el extremo inferior de la parte que se extiende en dirección descendente 36 hasta una localización generalmente por debajo de la salida de vapor 30.

El volumen interno total definido en el recipiente de esterificación 14 puede depender de una serie de factores que incluyen, por ejemplo, los requisitos hidrodinámicos globales del sistema de esterificación 10. En una realización de la presente invención, el volumen interno total del recipiente de esterificación 14 puede ser al menos aproximadamente un 25%, al menos aproximadamente un 50%, al menos aproximadamente un 75%, al menos aproximadamente un 100% o al menos aproximadamente un 150% del volumen interno total del bucle de recirculación 18, descrito con más detalle a continuación. En aún otra realización de la presente invención, el volumen interno total del recipiente de esterificación 14 puede ser al menos aproximadamente un 25%, al menos aproximadamente un 50%, al menos aproximadamente un 75% o al menos aproximadamente un 150% del volumen interno total del bucle de recirculación 18, el pasillo de flujo en el intercambiador de calor 12 y el conducto de producto 112.

Con referencia de nuevo a la FIG. 1, la corriente de vapor que sale por la salida de vapor 30 del recipiente de esterificación 14 a través del conducto 120 puede encauzarse a la entrada de fluido 42 de la columna de destilación 16. La corriente de subproducto de vapor del conducto 120 puede comprender agua y alcohol. El agua y alcohol pueden separarse sustancialmente entre sí en la columna de destilación 16, produciendo así una corriente de vapor de cabeza predominantemente de agua que sale de la columna de destilación 16 a través de la salida superior 44 y una corriente líquida de fondo predominantemente de alcohol que sale de la columna de destilación 16 a través de la salida inferior 46. La columna de destilación 16 puede ser cualquier dispositivo capaz de separar una corriente en un producto de cabeza predominantemente de vapor y un producto de fondo predominantemente líquido basándose en las volatilidades relativas de los componentes de la corriente de alimentación. La columna de destilación 16 puede comprender partes internas tales como, por ejemplo, bandejas, empaquetamiento aleatorio, empaquetamiento estructurado o cualquier combinación de los mismos.

Según una realización de la presente invención, la corriente de vapor de cabeza predominantemente de agua que sale de la columna de destilación 16 a través de la salida superior 44 puede comprender al menos aproximadamente un 50% en moles, al menos aproximadamente un 60% en moles o al menos un 75% en moles de agua. El producto de vapor de cabeza descargado de la salida 44 de la columna de destilación 16 puede encauzarse a través del conducto 122 a un procesamiento, almacenamiento o desecho posterior tal como, por ejemplo, una unidad de procesamiento de aguas residuales o un medio de desecho que emplee, por ejemplo, incineración.

La corriente líquida de fondo predominantemente de alcohol que sale de la columna de destilación 14 a través de la salida inferior 46 puede comprender al menos aproximadamente un 50% en moles, al menos aproximadamente un 60% en moles, o al menos un 75% en moles de alcohol (por ejemplo, etilenglicol). En una realización de la presente invención, la corriente predominantemente de alcohol extraída de la salida inferior 46 de la columna de destilación 16 puede tener una temperatura de al menos aproximadamente  $150^{\circ}\text{C}$ , en el intervalo de aproximadamente  $175$  a aproximadamente  $250^{\circ}\text{C}$ , o de  $190$  a  $230^{\circ}\text{C}$ , y una presión en el intervalo de aproximadamente  $1,72$  kPa a aproximadamente  $344,7$  kPa, de aproximadamente  $3,44$  a aproximadamente  $241,3$  kPa, o de  $6,89$  a  $172,4$  kPa. Como se muestra en la FIG. 1, la corriente líquida descargada de la salida inferior 46 de la columna de destilación puede encauzarse a través del conducto 124 para un procesamiento, almacenamiento y/o reutilización posteriores.

Como se ilustra en la FIG. 1, el producto éster líquido puede salir por la salida de líquido 28 del recipiente de esterificación 14 y puede introducirse después de ello en el bucle de recirculación 18. El bucle de recirculación 18 define un pasillo de flujo desde la salida de líquido 28 del recipiente de esterificación 14 a la entrada 22 del intercambiador de calor 12. El bucle de recirculación 18 comprende generalmente un conducto de producto líquido 114, una bomba de recirculación 40, un conducto de descarga de bomba 116, un conducto de recirculación 100, un reductor de presión 20 y un conducto de alimentación 110. El producto de éster líquido descargado del recipiente de esterificación 14 puede fluir inicialmente a través del conducto de producto 114 hasta la succión de la bomba de recirculación 40. La corriente que sale de la bomba 40 puede pasarse a través del conducto de descarga de bomba 116 y después de ello dividirse en una parte de producto transportada a través del conducto de producto de éster 118 y una parte de recirculación transportada a través del conducto de recirculación 100. La división de la corriente que sale de la bomba 40 puede llevarse a cabo de modo que la relación del caudal másico de la parte de recirculación del conducto 100 a la relación del caudal másico de la parte de producto en el conducto 118 pueda estar en el intervalo de aproximadamente  $0,25:1$  a aproximadamente  $30:1$ , de aproximadamente  $0,5:1$  a aproximadamente  $20:1$ , o de  $2:1$  a  $15:1$ . Como se discute anteriormente, la parte de recirculación del conducto 100 puede emplearse dado el caso como alimentación del intercambiador de calor 12, después de la adición de alcohol reciente a través del conducto 104, aditivo o aditivos a través del conducto 106 y/o ácido a través del conducto 108.

La parte de producto del producto de éster líquido del conducto 118 puede encauzarse a una localización más



adelante para procesamiento, almacenamiento u otro uso posterior. En una realización, al menos una fracción de la parte de producto del conducto 118 puede someterse a una esterificación adicional en un reactor de esterificación de segunda etapa, descrito con detalle a continuación.

- Con referencia ahora a la FIG. 2, puede encauzarse una parte del producto del sistema de esterificación de primera etapa 10 (FIG. 1) a una entrada de flujo 48 de un reactor de esterificación de segunda etapa 50 (FIG. 2) a través del conducto A. En el reactor de esterificación de segunda etapa 50, se calienta el medio de reacción y se somete a las condiciones de esterificación. Sin embargo, en contraposición con los CSTR complejos y de alto mantenimiento de la técnica anterior, el reactor de esterificación de segunda etapa 50 puede ser un recipiente de reacción sencillo y fiable que proporcione poca o ninguna agitación mecánica al medio de reacción procesado en el mismo. En una realización de la presente invención, menos de aproximadamente un 50%, menos de aproximadamente un 25%, menos de aproximadamente un 10%, menos de aproximadamente un 5% o sustancialmente nada de la agitación proporcionada al medio de reacción en el reactor de esterificación de segunda etapa 50 se proporciona por agitación mecánica. En otra realización, el reactor de esterificación de segunda etapa 50 no está equipado con un agitador, como se ilustra en la FIG. 2.
- 15 En una realización, el calor proporcionado en el reactor de esterificación de segunda etapa 50 aumenta la temperatura del medio de reacción en al menos aproximadamente 2,8°C, al menos aproximadamente 5,6°C o al menos 13,9°C. Generalmente, la temperatura de entrada del medio de reacción puede estar en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 300°C, de aproximadamente 225 a aproximadamente 280°C, o de 240 a 270°C, mientras que la temperatura de salida puede estar en el intervalo de aproximadamente 230 a aproximadamente 310°C, de aproximadamente 240 a aproximadamente 290°C, o de 245 a aproximadamente 275°C. La presión de cabeza en el reactor de esterificación de segunda etapa 50 puede mantenerse a una presión menor de aproximadamente 172,4 kPa, menor de aproximadamente 103,4 kPa, o menor de 34,5 kPa.

- Como resultado de la esterificación llevada a cabo en el reactor de esterificación de segunda etapa 50, la corriente que entra en el reactor de esterificación de segunda etapa 50 a través de la entrada de fluido 48 puede experimentar un aumento de conversión de al menos aproximadamente un 2%, al menos aproximadamente un 5% o al menos aproximadamente un 10% entre la entrada de fluido 48 y la salida de líquido 52 del reactor de esterificación de segunda etapa 50. Típicamente, la corriente que entra por la entrada de fluido 48 del reactor de esterificación de segunda etapa 50 puede tener una conversión de al menos aproximadamente un 70%, al menos aproximadamente un 75%, o al menos aproximadamente un 80%, mientras que la corriente que sale del reactor de esterificación de segunda etapa 50 a través del conducto 130 puede tener una conversión de al menos aproximadamente un 80%, al menos aproximadamente un 90%, al menos aproximadamente un 95% o al menos un 98%. Generalmente, el tiempo de residencia del medio de reacción en el recipiente de esterificación 50 puede ser mayor de aproximadamente 45 minutos, mayor de aproximadamente 60 minutos o mayor de aproximadamente 70 minutos.

- Volviendo ahora a la configuración específica del reactor de esterificación de segunda etapa 50, en la realización ilustrada en la FIG. 2, el reactor de esterificación de segunda etapa 50 es un recipiente sustancialmente cilíndrico, verticalmente alargado y no agitado con un diámetro máximo (D) y una relación de altura a diámetro (H:D) en el intervalo de aproximadamente 1,15:1 a aproximadamente 10:1 o de aproximadamente 1,25:1 a aproximadamente 8:1, o de 1,4:1 a 6:1. El reactor de esterificación de segunda etapa 50 puede comprender una pared terminal inferior 54, una pared lateral sustancialmente cilíndrica 56 y una pared terminal superior 58, que definen respectivamente una entrada de flujo 48, al menos una salida de líquido 52 y una salida de vapor 60. En una realización, la pared lateral cilíndrica 56 puede comprender una pluralidad de salidas de líquido espaciadas verticalmente ilustradas en la FIG. 2 como las salidas de líquido superior, media e inferior 52a, 52b, 52c. La entrada de fluido 48, las salidas de líquido 52a-c y la salida de vapor 60 pueden estar espaciadas entre sí de manera que se maximice la conversión del medio de reacción que fluye a través del reactor de esterificación de segunda etapa 50 respecto a los CSTR de la técnica anterior. Por ejemplo, la entrada de fluido 48 puede estar colocada a una menor elevación que las salidas de líquido 52a-c, y la salida de vapor 60 puede estar localizada a una mayor elevación que las salidas de líquido 52a-c. De acuerdo con una realización, la entrada de fluido 48 puede estar localizada en la parte inferior (por ejemplo, el tercio inferior), las salidas de líquido 52a-c pueden estar localizadas en las partes media y/o superior (por ejemplo, el tercio medio y/o los dos tercios superiores) y la salida de vapor 60 puede estar localizada en la parte superior (por ejemplo, el tercio superior) del reactor de esterificación de segunda etapa 50.

- Con referencia ahora a la FIG. 3, en una realización, la entrada de fluido 48 y/o las salidas de líquido 52 pueden estar espaciadas radial y/o circularmente entre sí de manera que se maximice la conversión del medio de reacción en el reactor de esterificación de segunda etapa 50 respecto a los CSTR convencionales. Como se ilustra en la FIG. 3, el reactor de esterificación de segunda etapa 50 puede definir un eje central vertical de alargamiento 62 del que la entrada de fluido 48 y/o las salidas de líquido 52 pueden estar espaciadas radialmente a las distancias respectivas  $r_i$  y  $r_o$ . En una realización,  $r_i$  puede ser al menos aproximadamente 0,15D, al menos aproximadamente 0,25D, o al menos 0,4D, siendo "D" la dimensión horizontal máxima del volumen definido en el reactor de esterificación 50. En una realización,  $r_o$  puede ser al menos aproximadamente 0,4D, al menos aproximadamente 0,45D, o al menos aproximadamente 0,5D. Además de estar espaciados radialmente del eje central 62, la entrada de fluido 48 y las salidas de líquido 52 puede estar espaciada circularmente entre sí por un ángulo  $\theta$ , como se ilustra en la FIG. 3. En una realización,  $\theta$  puede ser al menos aproximadamente 45°, al menos aproximadamente 90°, al menos

aproximadamente 120° o al menos aproximadamente 175°.

Con referencia de nuevo a la FIG. 2, un reactor de esterificación de segunda etapa 50 puede proporcionar calor al medio de reacción que fluye a su través mediante una pluralidad de miembros de transferencia de calor internos espaciados verticalmente colocados generalmente por encima de la entrada de fluido 48 y por debajo de la salida de vapor 60. En una realización, los miembros de transferencia de calor pueden ser tubos de intercambio de calor. Los tubos pueden disponerse en dos o más grupos espaciados verticalmente, tales como un grupo superior, medio e inferior 64a, 64b y 64c como se representa en la FIG. 2. Cada grupo de tubos de intercambio de calor puede recibir una corriente de medio de transferencia de calor calentado (HTM) a través de las entradas correspondientes de HTM superior, media e inferior 66a, 66b, 66c. El HTM fluye entonces a través de los tubos para calentar el medio de reacción en el reactor de esterificación de segunda etapa 50. En una realización de la presente invención, el coeficiente de transferencia de calor asociado al calentamiento del medio de reacción en el reactor de esterificación de segunda etapa 50 puede estar en el intervalo de aproximadamente 56,8 a aproximadamente 851,3 vatios por metro cuadrado por °K ( $W/(m^2 \cdot K)$ ), de aproximadamente 141,9 a aproximadamente 567,4  $W/(m^2 \cdot K)$ , o de 198,6 a 454  $W/(m^2 \cdot K)$ . La cantidad total de calor transferida al medio de reacción en el reactor de esterificación de segunda etapa 50 puede estar en el intervalo de aproximadamente 232,6 a aproximadamente 11.630 kilojulios por kilogramo de medio de reacción (kJ/kg), de aproximadamente 930,4 a aproximadamente 4.652 kJ/kg, o de 1.396 a 3.489 kJ/kg.

El HTM enfriado sale de los grupos superior, medio e inferior de tubos de intercambio de calor 64a-c a través de las salidas de HTM respectivas (no mostradas) y puede recircularse posteriormente por el sistema de HTM.

El flujo de HTM a los grupos de tubos de intercambio de calor 64a-c puede controlarse mediante las válvulas de HTM superior, media e inferior 68a, 68b, 68c. En una realización de la presente invención, los grupos de tubos de intercambio de calor 64a-c pueden funcionar independientemente de modo que uno o más grupos pueden proporcionar calentamiento al medio de reacción en el reactor de esterificación de segunda etapa 50 mientras que uno o más grupos no proporcionan sustancialmente calentamiento. El funcionamiento independiente de uno o más grupos de tubos de intercambio de calor 64a-c puede aumentar la flexibilidad operativa del reactor de esterificación de segunda etapa 50 frente a los CSTR de la técnica anterior. Por ejemplo, como se ilustra en la FIG. 2, la válvula de HTM superior 68a puede cerrarse para evitar así el flujo de HTM calentado al grupo de tubos superior 64a cuando el nivel de medio de reacción 72 en el reactor de esterificación de segunda etapa 50 es menor que el grupo de tubos superior 64a. La capacidad del reactor de esterificación de segunda etapa 50 de funcionar con niveles variables de medio de reacción está en directa contraposición con los CSTR de la técnica anterior, que generalmente funcionan con un nivel constante de medio de reacción para mantener los tubos de transferencia de calor completamente sumergidos en todo momento durante el funcionamiento.

Con referencia de nuevo a la FIG. 2, puede salir un producto predominantemente de vapor del reactor de esterificación de segunda etapa 50 a través de la salida de vapor 60. En una realización de la presente invención, el producto predominantemente de vapor puede comprender agua y/o alcohol tal como, por ejemplo, etilenglicol. Después de salir del reactor de esterificación de segunda etapa 50, la corriente de vapor fluye al conducto 128, tras de lo cual puede encauzarse para procesamiento, almacenamiento y/o desecho posteriores.

Como se ilustra en la FIG. 2, puede extraerse un producto líquido del reactor de esterificación de segunda etapa 50 a través de una o más salidas de líquido 52a-c. En una realización en la que funcionan independientemente uno o más grupos de tubos de intercambio de calor 64a-c, pueden aislarse también una o más de las correspondientes salidas de producto líquido también usando las válvulas de producto 70a-c. Por ejemplo, cuando el nivel de medio de reacción 72 es inferior al grupo de tubos de intercambio de calor superior 64a y los tubos están aislados de proporcionar calor como se describe anteriormente, la salida de líquido superior 52a puede aislarse adicionalmente cerrando la válvula de producto superior 70a, como se muestra en la FIG. 2. De forma similar, la capacidad de aislar independientemente una o más salidas de líquido proporciona una flexibilidad operativa adicional al reactor de esterificación de segunda etapa 50.

El producto de esterificación líquido que sale del reactor de esterificación de segunda etapa 50 a través del conducto 130 puede encauzarse después de ello para almacenamiento o procesamiento posteriores tales como, por ejemplo, en una sección de policondensación más adelante.

### Intervalos numéricos

La presente descripción usa intervalos numéricos para cuantificar ciertos parámetros referentes a la invención. Debería entenderse que, cuando se proporcionan intervalos numéricos, ha de considerarse que dichos intervalos proporcionan un apoyo literal a las limitaciones de las reivindicaciones que solo enumeran el valor inferior del intervalo así como a las limitaciones de las reivindicaciones que solo enumeran el valor superior del intervalo. Por ejemplo, un intervalo numérico dado a conocer de 10 a 100 proporciona apoyo literal a una reivindicación que enumera "más de 10" (sin límite superior) y a una reivindicación que enumera "menos de 100" (sin límite inferior).

### Definiciones

Como se usan en la presente memoria, los términos "un", "una", "el/la" y "dicho/a" significan uno o más.

Como se usa en la presente memoria, el término "agitación" hace referencia al trabajo disipado en un medio de reacción que causa flujo de fluido y/o mezclado.

5 Como se usa en la presente memoria, el término "y/o", cuando se usa en una lista de dos o más artículos, significa que puede emplearse uno cualquiera de los artículos enumerados por sí solo, o cualquier combinación de dos o más de los artículos enumerados. Por ejemplo, si una composición se describe que contiene los componentes A, B y/o C, la composición puede contener A solo; B solo; C solo; A y B en combinación; A y C en combinación, B y C en combinación o A, B y C en combinación.

10 Como se usan en la presente memoria, los términos "comprendiendo", "comprende" y "comprender" son términos de transición de extremos abiertos usados para la transición desde el tema expuesto antes del término hasta uno o más elementos enumerados después del término, no siendo el elemento o elementos enumerados después del término de transición necesariamente los únicos elementos que constituyen el tema.

Como se usan en la presente memoria, los términos "conteniendo", "contiene" y "contener" tienen el mismo significado de extremos abiertos que "comprendiendo", "comprende" y "comprender" proporcionado a continuación.

15 Como se usa en la presente memoria, el término "separación destilativa" hace referencia a la separación de una o más sustancias químicas de una o más sustancias químicas distintas basándose en las volatilidades relativas de las sustancias que se están separando.

Como se usan en la presente memoria, los términos "teniendo", "tiene" y "tener" tienen el mismo significado de extremos abiertos que "comprendiendo", "comprende" y "comprender" proporcionado anteriormente.

20 Como se usan en la presente memoria, los términos "incluyendo", "incluir" e "incluir" tienen el mismo significado de extremos abiertos que "comprendiendo", "comprende" y "comprender" proporcionado anteriormente.

Como se usa en la presente memoria, el término "agitación mecánica" hace referencia a la agitación de un medio de reacción causada por el movimiento físico de un elemento o elementos rígidos o flexibles contra o dentro del medio de reacción.

25 Como se usa en la presente memoria, el término "medio de reacción" hace referencia a cualquier medio sometido a reacción química.

Como se usa en la presente memoria, el término "residuo" hace referencia al resto que es el producto resultante de la especie química en un esquema de reacción particular o formulación o producto químico posterior, independientemente de si el resto se obtiene realmente a partir de la especie química.

#### **Reivindicaciones no limitadas a las realizaciones dadas a conocer**

30 Las formas preferidas de la invención descritas anteriormente van a usarse solo como ilustración, y no deberían usarse en un sentido limitante para interpretar el alcance de la presente invención. Podrían hacerse fácilmente modificaciones a las realizaciones ejemplares expuestas anteriormente por aquellos expertos en la materia sin apartarse del espíritu de la presente invención.

35 Los inventores afirman por la presente su intención de basarse en la doctrina de equivalentes para determinar y valorar un alcance razonablemente justo de la presente invención en lo referente a cualquier aparato que no se aparte materialmente, pero que esté fuera del alcance literal, de la invención como se expone en las reivindicaciones siguientes.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso que comprende:
  - a) someter un medio de reacción de un sistema de esterificación de primera etapa a esterificación en un sistema de esterificación de segunda etapa que es un reactor de esterificación alargado verticalmente, en el que dicho reactor de esterificación define una entrada de fluido y una salida de líquido, en el que al menos una primera parte de dicho medio de reacción entra en dicho reactor de esterificación a través de dicha entrada de fluido, en el que al menos una segunda parte de dicho medio de reacción se descarga de dicho reactor de esterificación a través de dicha salida de líquido, en el que dicha entrada de líquido está localizada a una elevación inferior que dicha salida de líquido, en el que dicho reactor de esterificación comprende además una salida de vapor, en el que el subproducto de esterificación de vapor se descarga de dicho reactor de esterificación a través de dicha salida de líquido, en el que dicha salida de vapor se localiza a una elevación superior que dicha salida de líquido; y
  - b) opcionalmente, agitar dicho medio de reacción en dicho reactor de esterificación, en el que menos de aproximadamente un 50% de dicha agitación está proporcionada por agitación mecánica.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la conversión de dicho medio de reacción aumenta en dicho reactor de esterificación desde una conversión inicial a una conversión final, siendo dicha conversión inicial de al menos un 70%.
3. El proceso de la reivindicación 2, en el que dicha conversión final es de al menos un 80%.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha conversión inicial es de al menos un 75% y dicha conversión final es de al menos un 85%.
5. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho reactor de esterificación tiene una relación de altura a diámetro en el intervalo de 1,15:1 a 10:1.
6. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha entrada de fluido está localizada en el tercio inferior de dicho reactor de esterificación, en el que dicha salida de líquido está localizada en los dos tercios superiores de dicho reactor de esterificación.
7. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho reactor de esterificación define un eje central vertical de alargamiento, en el que dicha salida de líquido está espaciada radialmente desde dicho eje central.
8. El proceso de la reivindicación 7, en el que dicha entrada de fluido está espaciada radialmente desde dicho eje central.
9. El proceso de la reivindicación 8, en el que dicho reactor de esterificación tiene un diámetro horizontal máximo (D), en el que dicha salida de líquido está espaciada radialmente al menos 0,4D desde dicho eje central, y dicha entrada de fluido está espaciada radialmente al menos 0,15D desde dicho eje central.
10. El proceso de la reivindicación 8, en el que dichas entrada de fluido y salida de fluido están espaciadas circularmente entre sí por al menos 90°.
11. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho reactor de esterificación define una entrada de fluido y una pluralidad de salidas de líquido espaciadas verticalmente, en el que al menos una primera parte de dicho medio de reacción entra en dicho reactor de esterificación a través de dicha entrada de fluido, en el que al menos una segunda parte de dicho medio de reacción se descarga de dicho reactor de esterificación a través de una o más de dichas salidas de líquido, en el que dicha entrada de fluido está localizada a una elevación inferior que dichas salidas de fluido.
12. El proceso de la reivindicación 11, en el que dicho reactor de esterificación define un eje central vertical de alargamiento, en el que dicha entrada de fluido y dichas salidas de líquido están espaciadas radialmente desde dicho eje central, en el que dichas entrada y salida están espaciadas circularmente entre sí por al menos 120°.
13. El proceso de la reivindicación 11, en el que dichas salidas se definen en una pared lateral vertical sustancialmente cilíndrica de dicho reactor de esterificación, en el que dicha entrada se define en una pared terminal inferior de dicho reactor de esterificación.
14. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además calentar dicho medio de reacción en dicho reactor de esterificación durante dicha esterificación.
15. El proceso de la reivindicación 14, en el que dicho calentamiento se proporciona por una pluralidad de miembros de transferencia de calor espaciados verticalmente.
16. El proceso de la reivindicación 15, en el que dichos miembros de transferencia de calor espaciados

verticalmente son capaces de funcionar independientemente de modo que uno o más de dichos miembros de intercambio de calor pueden proporcionar el calentamiento de dicho medio de reacción, mientras que uno o más de otros de dichos miembros de intercambio de calor no proporcionan calentamiento a dicho medio de reacción.

17. El proceso de la reivindicación 14, en el que dicho calentamiento se proporciona haciendo fluir un medio de transferencia de calor a través de una pluralidad de grupos espaciados verticalmente de tubos de intercambio de calor.

18. El proceso de la reivindicación 1, en el que menos de un 25% de dicha agitación se proporciona mediante agitación mecánica.

19. El proceso de la reivindicación 1, en el que el tiempo de residencia de dicho medio de reacción en dicho reactor de esterificación es mayor de 45 minutos.

20. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha esterificación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 200 a 300°C.

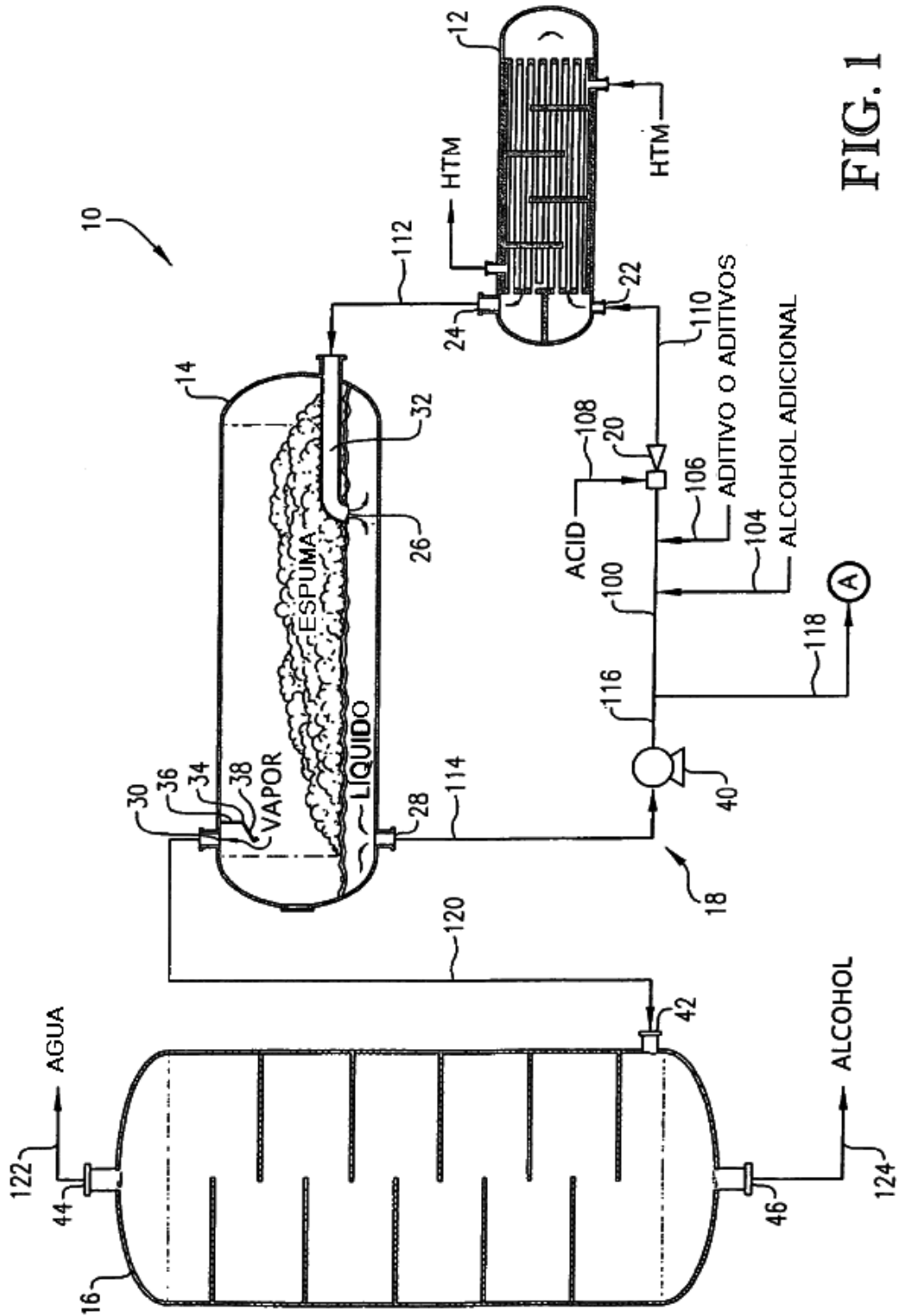


FIG. 1

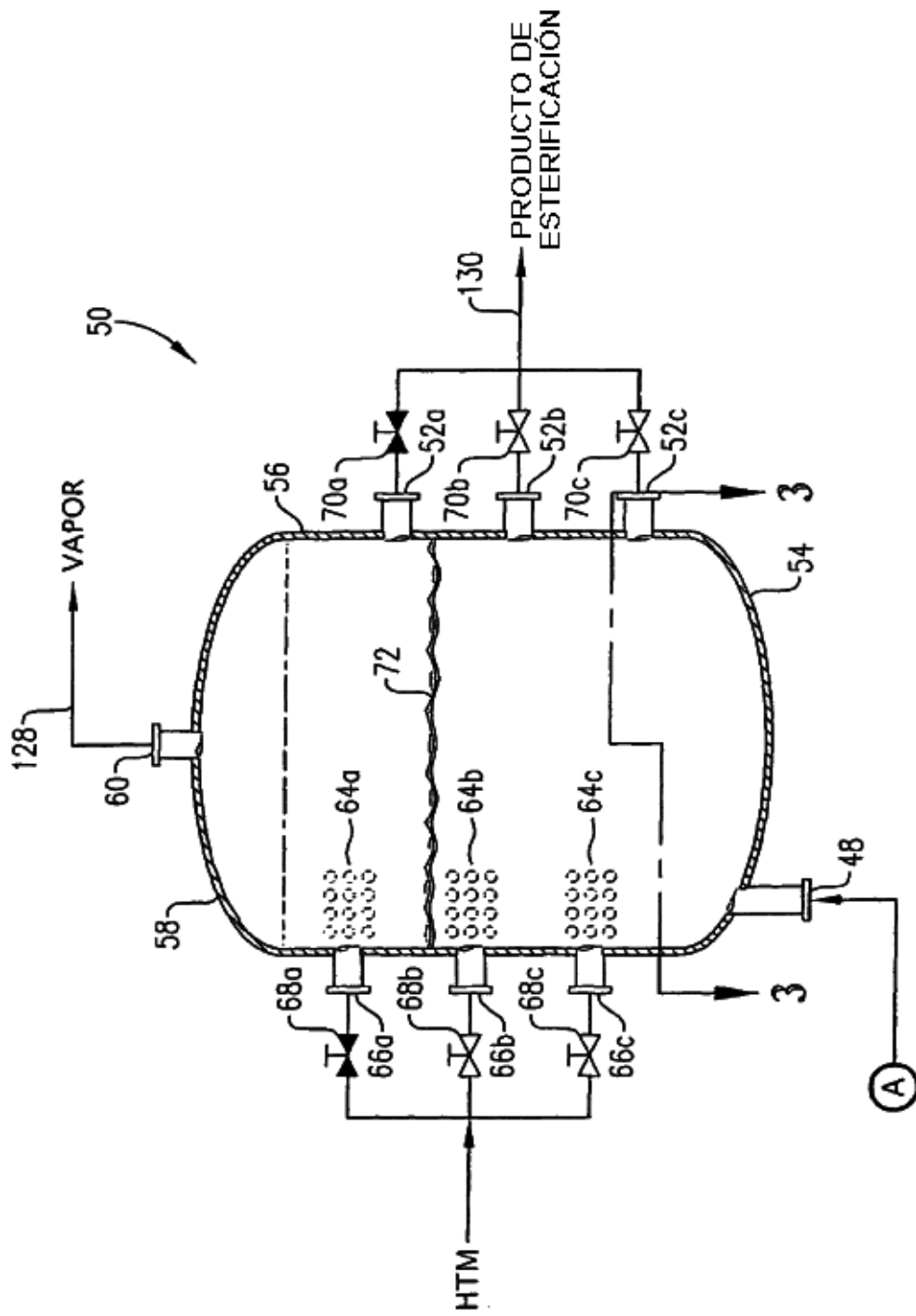


FIG. 2

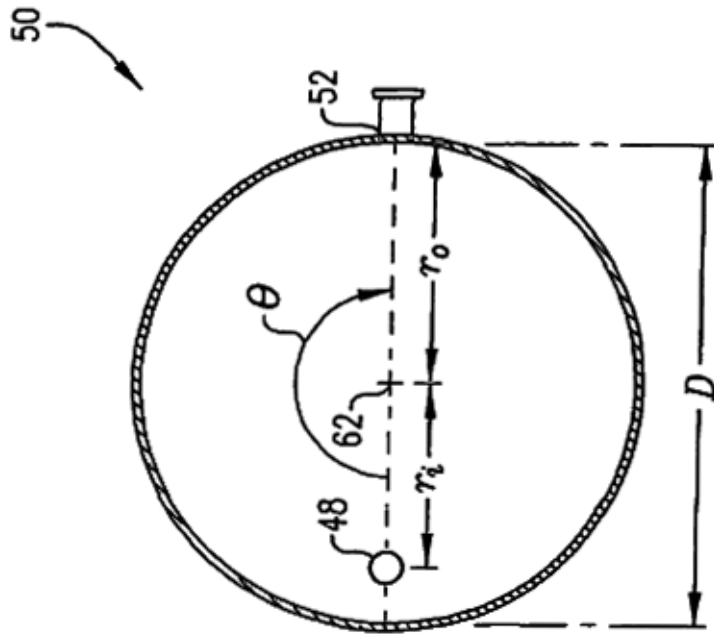


FIG. 3