

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 483 899**

51 Int. Cl.:

**B01J 19/24** (2006.01)

**C08G 63/183** (2006.01)

**C08G 63/78** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2004 E 04776113 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 1631379**

54 Título: **Procedimiento de preparación de poliéster usando un reactor tubular**

30 Prioridad:

**06.06.2003 US 456309**

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

**08.08.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DEBRUIN, BRUCE, ROGER y  
BONNER, RICHARD, GILL**

74 Agente/Representante:

**POLO FLORES, Carlos**

ES 2 483 899 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

Procedimiento de preparación de poliéster usando un reactor tubular.

### 5 CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a procedimientos de preparación de poliéster usando un reactor tubular. Más en particular, la invención se refiere a procedimientos que incluyen un reactor tubular de esterificación que funciona en modo ascendente o descendente, especialmente, en un régimen que incluye flujo estratificado.

10

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Dado que la competitividad en la fabricación de poliésteres es cada vez mayor, son más aconsejables procedimientos alternativos. En la solicitud de patente estadounidense relacionada con la presente y presentada en la misma fecha, titulada "*Polyester Process Using a Pipe Reactor*" del inventor, Bruce Roger DeBruin, se ofrecen antecedentes pertinentes a la presente invención.

15

En el documento US6551517 se describen, en general, reactores a presión de alta temperatura. En el documento US5650536 se describen procedimientos continuos para la funcionalización de olefinas. En el documento US6399031 se describe, en general, un reactor de flujo continuo.

20

Otra solicitud de patente estadounidense relacionada, presentada en la misma fecha que la presente y titulada "*Polyester Process Using a Pipe Reactor*" de los inventores, Bruce Roger Detrain y Daniel Lee Martin.

Además, la solicitud estadounidense nº 10/013.318, presentada el 7 de diciembre de 2001, y la solicitud estadounidense provisional nº 60/254.040, presentada el 7 de diciembre de 2000, son casos relacionados.

25

El documento WO02/46266 también es un antecedente pertinente y en él se describe un procedimiento de esterificación y policondensación usando flujo de burbujas o espuma.

30

### RESUMEN DE LA INVENCION

Un objetivo de la presente invención es proporcionar procedimientos de preparación de poliéster usando un reactor tubular. Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1 para hacer un prepoliéster, que comprende: proporcionar un reactor tubular de esterificación que comprende un tubo, teniendo el tubo una entrada y una salida y construido de tal manera que el flujo en el interior del tubo, desde la entrada hasta la salida, sigue una trayectoria que no es totalmente vertical ni totalmente horizontal y hacer reaccionar uno o más reactivos que fluyen en el tubo hacia la salida en condiciones de reacción de esterificación para formar el prepoliéster.

35

40

La invención según la reivindicación 1 se refiere, en particular, a procedimientos en los que el tubo está construido de tal manera que el flujo en el interior del tubo, desde la entrada hasta la salida, sigue una trayectoria general ascendente (salida más elevada que entrada), pero no totalmente vertical. Por lo general, dicha trayectoria puede ser además no descendente, no vertical.

45

Además, la invención se refiere a cualquiera de dichos procedimientos en los que aparece un flujo estratificado en el tubo.

Asimismo, la invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 2 para hacer un oligómero de poliéster, un poliéster o ambos, que comprende: llevar a cabo cualquiera de los procedimientos que se han mencionado anteriormente para hacer un prepoliéster y hacer reaccionar el prepoliéster y, opcionalmente, otros reactivos, en condiciones de reacción de policondensación, para formar el oligómero de poliéster, el poliéster o ambos.

50

La invención también se refiere a procedimientos correspondientes a los que se describen en este documento en los que el tubo está construido de tal manera que el flujo en el interior del tubo, desde la entrada hasta la salida, sigue una trayectoria general descendente (salida menos elevada que entrada), pero no totalmente vertical. Por lo general, dicha trayectoria puede ser además no ascendente, no vertical.

55

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

Los dibujos adjuntos, que se incorporan a la presente memoria descriptiva y forman parte de la misma, ilustran varias formas de realización de la invención y junto con la descripción sirven para explicar los principios de la invención.

5

La fig. 1 muestra formas de realización típicas de los aparatos y procedimientos de preparación de poliéster de la presente invención.

**Clave de las designaciones numéricas de la fig. 1**

10

- 1 tanque (opcional)
- 1A tubería desde el tanque hasta el tubo (opcional)
- 3 entrada de tubo
- 5 tubo de reactor tubular de esterificación
- 15 7 separador de vapor (opcional)
- 7A tubería de vapor (opcional)
- 9 tubería de recirculación (opcional)
- 11 salida de tubo
- 15 reactor de policondensación (opcional y se muestra como un reactor tubular)
- 20 15A tubería desde el reactor de policondensación hasta el tubo (opcional)

**DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

En la presente descripción y en las reivindicaciones que aparecen más adelante, salvo que se indique lo contrario, el término poliéster se usa en sentido amplio y se refiere a un polímero que contiene más de 100 enlaces éster (o más de 100 enlaces correspondientes en el caso de derivados de poliésteres "sin mezcla" o "puros", tales como poliésteres, poliésteramidas y poliésteresteramidas. Asimismo, los monómeros de poliéster tendrían de 1 a 2 de dichos enlaces, los dímeros de poliéster de 3 a 4 de dichos enlaces, los trímeros de poliéster de 5 a 6 de dichos enlaces y los oligómeros de poliéster de 7 a 100 de dichos enlaces. Prepoliéster se refiere a monómeros, dímeros, trímeros, oligómeros de poliéster y combinaciones de éstos.

Para simplificar, cuando se use en la presente descripción y en las reivindicaciones que aparecen más adelante, salvo que se indique lo contrario, se entenderá que los procedimientos de preparación de poliéster incluyen procedimientos para hacer prepoliésteres.

35

Los procedimientos según la presente invención incluyen un procedimiento para hacer un prepoliéster que comprende proporcionar un reactor tubular de esterificación que comprende un tubo, teniendo el tubo una entrada y una salida y construido de tal manera que el flujo en el interior del tubo, desde la entrada hasta la salida, sigue una trayectoria que no es totalmente vertical ni totalmente horizontal, y hacer reaccionar uno o más reactivos que fluyen en el tubo hacia la salida en condiciones de reacción de esterificación para formar el prepoliéster.

Más específicamente, el tubo está construido de tal manera que el flujo en el interior del tubo, desde la entrada hasta la salida, sigue una trayectoria general ascendente (salida más elevada que entrada), pero no totalmente vertical. Por lo general, dicha trayectoria puede ser además no descendente, no vertical. Además, el tubo puede ser sustancialmente vacío, es decir, sustancialmente sin partes internas estructurales o mecánicas (sin incluir, naturalmente, reactivos y similares). En el contexto de la presente descripción y de las reivindicaciones que aparecen más adelante, se entiende que el tubo es hueco.

Para simplificar, en la presente descripción y en las reivindicaciones que aparecen más adelante, esterificación se considera que incluye no sólo su significado común, sino también intercambio de éster.

50

Los procedimientos según la presente invención también incluyen procedimientos para hacer un oligómero de poliéster, un poliéster o ambos, que comprenden: llevar a cabo (las etapas de) cualquiera de los procedimientos para hacer un prepoliéster, que se han descrito anteriormente, y hacer reaccionar el prepoliéster y, opcionalmente, otros reactivos, en condiciones de reacción de policondensación, para formar el oligómero de poliéster, el poliéster o ambos. Dicha etapa de reacción en condiciones de reacción de policondensación se puede realizar en un reactor tubular de policondensación o en otro tipo de reactor para policondensación.

Las reacciones que tienen lugar como parte de los procedimientos según la presente invención generalmente

producen vapor de agua (y quizá otros tipos de vapor) que, a menos que se elimine, puede reducir considerablemente el rendimiento. Por consiguiente, los procedimientos de la presente invención pueden comprender, además, eliminar el vapor del interior del tubo.

- 5 Dada la limitación de espacio que normalmente existe en las zonas de fabricación, puede ser práctico que el tubo sea serpentino, es decir, que tenga al menos un codo. Una orientación preferente del tubo, según esto, se muestra en la fig. 1. El tubo 5 tiene varias zonas horizontales unidas por medio de codos.

En los sistemas de reacción, que cubren los procedimientos de la presente invención, puede haber problemas de solubilidad que afecten a uno o más reactivos. Por ejemplo, el ácido tereftálico no es muy soluble en etilenglicol, lo que dificulta conseguir que los dos reaccionen al hacer tereftalato de polietileno. Por consiguiente, los procedimientos de la presente invención pueden comprender, además, añadir un solubilizante al tubo. A efectos de este documento, un solubilizante, por lo general, hace que uno o más reactivos sean más solubles en los otros o en la mezcla de reacción. En este contexto (por cuanto se refiere a los solubilizantes), se considerarán reactivos sólo los que son precursores de monómeros de poliéster (dado que los solubilizantes no son precursores de este tipo). Solubilizantes adecuados incluyen los que comprenden un monómero, dímero y/o trímero de poliéster; los que comprenden un oligómero de poliéster; los que comprenden un poliéster; los que comprenden disolventes orgánicos, tales como aromáticos clorados (como triclorobenceno) y mezclas de fenol e hidrocarburos clorados (como tetracloroetano), tetrahidrofurano o sulfóxido de dimetilo, así como los que comprenden combinaciones de éstos. Con frecuencia se prefieren agentes que comprenden un oligómero de poliéster, especialmente del tipo que se produce en el procedimiento. Dichos agentes se pueden mezclar con reactivos antes de añadirlos al tubo o se pueden añadir al tubo total o parcialmente por separado. En cualquier caso, si se mezclara con reactivos (en este caso precursores de monómeros de poliéster) el solubilizante se consideraría la mezcla menos cualquiera de dichos reactivos.

25 Se pueden usar muchos tipos diferentes de reactivos o mezclas de reactivos para formar poliésteres y prepoliésteres según los procedimientos de la presente invención, comprendiendo los tipos o mezclas de reactivos un ácido dicarboxílico (abreviado en este documento como diácido), un diol, un diéster, un hidroxidiéster, un éster de ácido carboxílico (abreviado en este documento como éster ácido), un ácido hidroxicarboxílico (abreviado en este documento como hidroxidiácido) o combinaciones de los mismos. Asimismo, se podrían utilizar materiales relacionados, tales como ácidos tricarboxílicos y otros materiales multifuncionales de este tipo. Se debería entender que, en este contexto, ácido incluiría monosales, disales o sales de orden superior correspondientes. Naturalmente, los prepoliésteres y poliésteres que se formen pueden ser, a su vez, reactivos.

35 Reactivos o mezclas de reactivos de interés, más específicos, comprenden ácidos dicarboxílicos aromáticos que tengan, preferentemente, de 8 a 14 átomos de carbono; ácidos dicarboxílicos alifáticos que tengan, preferentemente, de 4 a 12 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tengan, preferentemente, de 8 a 12 átomos de carbono. Los mismos comprenden ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido difenil-3,4'-dicarboxílico, 2,2,-dimetil-1,3-propanodiol, ácido dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido aceláico, ácido sebáico, mezclas de los mismos y similares. El componente ácido se puede lograr con el éster del mismo, tal como con tereftalato de dimetilo.

Otros reactivos o mezclas de reactivos, más específicos, comprenden dioles cicloalifáticos que tengan, preferentemente, de 6 a 20 átomos de carbono o dioles alifáticos que tengan, preferentemente, de 3 a 20 átomos de carbono. Los mismos comprenden etilenglicol (EG), dietilenglicol, trietilenglicol, 1,4-ciclohexano-dimetanol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 3-metilpentanodiol-2,4, 2-metilpentanodiol-1,4 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, 2-etilhexanodiol-1,3, 2,2 dietilpropanodiol-1,3, hexanodiol-1,3, 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1, 1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 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), mezclas de los mismos y similares. Los prepoliésteres y poliésteres se pueden preparar a partir de uno o más de los dioles tipo anteriores.

Algunos comonomeros preferentes 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 (trans-1,4,ciclohexanodicarboxilato de dimetilo), anhídrido trimelítico, ciclohexano-1,4-dicarboxilato de dimetilo, decalin-2,6-dicarboxilato de dimetilo, decalindimetanol, 2,6-dicarboxilato de decahidronaftaleno, 2,6 dihidroximetildecadhidronaftaleno, hidroquinona, ácido

hidroxibenzoico, mezclas de los mismos y similares. También se pueden incluir comonómeros bifuncionales (tipo A-B cuando los extremos no son iguales), tales como ácido hidroxibenzoico.

Algunos reactivos o mezclas de reactivos de mayor interés, específicos, comprenden ácido tereftálico (TPA, 5 entendiéndose que incluye natural, purificado (PTA) o uno entre ambos), tereftalato de dimetilo (DMT), ciclohexanodimetanol (CHDM), ácido isoftálico (IPA), etilenglicol (EG) o combinaciones de los mismos.

Con los procedimientos de la presente invención se pueden hacer muchos tipos de poliésteres. Dos de especial interés son el tereftalato de polietileno (PET) y el PETG (PET modificado con CHDM).

10

Se debería entender que los intervalos que se indican en la presente descripción y en las reivindicaciones que aparecen más adelante describen, específicamente, todo el rango y no sólo puntos finales. Por ejemplo, la descripción del intervalo 0 a 10 se debería considerar que describe específicamente 2, 2,5 y 3,17 y el resto de números incluidos en el intervalo y no sólo 0 y 10. Además, una descripción de hidrocarburos C1 a C5 (carbono uno a cinco) sería una descripción específica no sólo de hidrocarburos C1 y C5, sino también de C2, C3 y C4. Los intervalos que claramente se supone que son intervalos de números enteros se deberían entender de la misma manera.

15

Un área de gran interés respecto a los procedimientos de preparación de poliéster usando un reactor tubular es el efecto del régimen de flujo en el tubo. Sorprendentemente, se ha determinado que en muchas circunstancias puede ser aconsejable hacer funcionar el reactor tubular de esterificación, al menos en parte, en un régimen de flujo estratificado. Por consiguiente, los procedimientos de la presente invención incluyen los que se han descrito anteriormente en los que aparece un flujo estratificado en el tubo (de un reactor tubular de esterificación). A tal efecto, flujo estratificado se puede definir como una configuración del flujo en un tubo en la que el líquido fluye por la parte inferior y el vapor fluye sobre una superficie de contacto de líquido-vapor. Los expertos en la materia pueden diseñar los reactores tubulares para que cumplan con estos criterios de funcionamiento mediante la aplicación de técnicas de diseño técnico estándar en relación con las descripciones de este documento.

20

En los sistemas que se contemplan en este documento, el funcionamiento de manera que el flujo estratificado aparezca en el tubo producirá sistemas de dos, tres o más fases.

25

Dados diferentes diseños de tubo, puede ser aconsejable que funcionen con flujo estratificado en un porcentaje o sección del tubo determinado. Los expertos en la materia pueden llevar a cabo cálculos para determinar los parámetros necesarios usando herramientas de ingeniería estándar tras consultar las descripciones de este documento.

30

El régimen de flujo de los reactores tubulares de esterificación que se hacen funcionar para producir velocidades superficiales del líquido en el interior del tubo inferiores a 0,15 m/s y velocidades superficiales del vapor correspondientes inferiores a 3,0 m/s, ambas a través de cualquier área transversal completa en el interior del tubo perpendicular a la trayectoria (general) de flujo en el tubo (en esa sección transversal), en muchos de los sistemas que se contemplan en este documento, será estratificado, al menos en parte. Aunque no fuera así, el régimen presente debería ser aceptable. Por consiguiente, los procedimientos de la presente invención incluyen los que se han descrito anteriormente en los que la velocidad superficial del líquido es inferior a 0,15 m/s (siendo un intervalo preferente para el líquido de 0,01 a 0,15 m/s) y la velocidad superficial del vapor es inferior a 3,0 m/s (siendo un intervalo preferente para el vapor de 0,01 a 3,0 m/s y otro de 0,6 a 3,0 m/s) a través de cualquier área transversal completa en el interior del tubo perpendicular a la trayectoria (general) de flujo en el tubo (en esa sección transversal). (Naturalmente, cada fase se debe mover en algún punto o puede no haber flujo estratificado).

35

Dados diferentes diseños de tubos, puede ser aconsejable que funcionen con velocidades superficiales según lo anterior en un porcentaje o sección del tubo determinado. Los expertos en la materia pueden llevar a cabo cálculos para determinar los parámetros necesarios usando herramientas de ingeniería estándar tras consultar las descripciones de este documento.

40

Dos parámetros de interés en la técnica relacionada con la presente invención son los parámetros de gráfico de Baker,  $B_x$  y  $B_y$ . Los mismos se definen como

45

$$B_x = (G_L \lambda \psi) / G_G,$$

adimensional y

$$B_y = (G_G / \lambda), \text{ lb}/(\text{sec ft}^2)$$

- donde  $\lambda = (\rho_c \rho_L)^{1/2}$ ;  $\psi = (1/\sigma)(\mu_L(\rho_L)^2)^{1/3}$ ;  $G_G$  = velocidad másica del vapor;  $G_L$  = velocidad másica del líquido;  $\mu_L$  = relación entre viscosidad del líquido y viscosidad del agua, adimensional;  $\rho_c$  = relación entre densidad del vapor y densidad del aire, adimensional;  $\rho_L$  = relación entre densidad del líquido y densidad del agua, adimensional;  $\sigma$  = relación entre tensión superficial del líquido y tensión superficial del agua, adimensional y las propiedades del aire y del agua son a 20 °C (68 °F) y 101,3 kPa (14,7 lbf/in<sup>2</sup>). Véase el Manual del Ingeniero Químico de Perry, 6ª edición, págs. 5-40 y 5-41.
- 10 El régimen de flujo de los reactores tubulares de esterificación que se hacen funcionar de tal manera que  $B_x$  es inferior a 4,0, mientras que  $B_y$  es inferior a 2,0 o  $B_x$  es superior o igual a 4,0, mientras que  $(\log_{10} B_y)$  es inferior o igual a  $-0,677 (\log \text{ de } B_x) + 0,700$ , por término medio, a través de cualquier área transversal completa en el interior del tubo perpendicular a la trayectoria (general) de flujo en el tubo (en esa sección transversal), en muchos de los sistemas que se contemplan en este documento, será estratificado, al menos en parte. Aunque no fuera así, el
- 15 régimen presente debería ser aceptable. Por consiguiente, los procedimientos de la presente invención incluyen los que se han descrito anteriormente en los que  $B_x$  es inferior a 4,0 mientras que  $B_y$  es inferior a 2,0 o  $B_x$  es superior o igual a 4,0 mientras que  $(\log \text{ de } B_y)$  es inferior o igual a  $-0,677 (\log \text{ de } B_x) + 0,700$ , por término medio, a través de cualquier área transversal completa en el interior del tubo perpendicular a la trayectoria (general) de flujo en el tubo (en esa sección transversal).
- 20
- Dados diferentes diseños de tubos, puede ser aconsejable que funcionen con  $B_x$  y  $B_y$  según lo anterior en un porcentaje o sección del tubo determinados. Los expertos en la materia pueden llevar a cabo cálculos para determinar los parámetros necesarios usando herramientas de ingeniería estándar tras consultar las descripciones de este documento.
- 25
- Los procedimientos según la presente invención incluyen los correspondientes a los que se han descrito anteriormente en los que el tubo está construido de tal manera que el flujo en el interior del tubo, desde la entrada hasta la salida, sigue una trayectoria general descendente (salida menos elevada que entrada), pero no totalmente vertical y, por lo general, dicha trayectoria puede ser además no ascendente, no vertical.
- 30
- Los aparatos que se usan en los procedimientos de la presente invención incluyen los correspondientes a los procedimientos de la presente invención. En particular, un aparato para hacer un prepoliéster, que comprende: un reactor tubular de esterificación que comprende un tubo, teniendo el tubo una entrada y una salida y construido de tal manera que el flujo en el interior del tubo, desde la entrada hasta la salida, sigue una trayectoria que no es
- 35 totalmente vertical ni totalmente horizontal y en el que los reactivos que forman el prepoliéster se pasan hacia la salida.
- Más específicamente, el tubo puede estar construido de manera que el flujo en el interior del tubo, desde la entrada hasta la salida, sigue una trayectoria general ascendente, pero no totalmente vertical y, por lo general, dicha
- 40 trayectoria puede ser además no descendente, no vertical. El tubo puede, asimismo, ser sustancialmente vacío (como se ha definido anteriormente).
- Los aparatos que se usan en los procedimientos de la presente invención también incluyen los procedimientos para hacer un oligómero de poliéster, un poliéster o ambos que comprenden cualquiera de los aparatos que se han
- 45 descrito anteriormente y un reactor de policondensación conectado a la salida del tubo. Dicho reactor tubular de policondensación puede ser un reactor tubular de policondensación o de cualquier otro tipo adecuado para policondensación.
- Por cuanto se refiere a los aparatos, "conectado" significa directa o indirectamente (a través de una pieza puente del
- 50 equipo de fabricación) en comunicación fluida.
- Como se ha analizado anteriormente, con frecuencia es importante eliminar el vapor del interior del tubo, de manera que los aparatos pueden comprender además medios para eliminar el vapor del interior del tubo en al menos un punto a lo largo del tubo. Dicho punto a lo largo del tubo podría incluir la entrada o la salida. Además o en lugar de la
- 55 eliminación del vapor del tubo, por lo general, éste se podría eliminar fuera del tubo y/o antes de la policondensación y/o durante la policondensación. Medios para dicha eliminación del vapor incluyen separadores de vapor, orificios de purga u otros dispositivos conocidos en la técnica. Véase el Manual del Ingeniero Químico de Perry.

Asimismo, como se ha analizado anteriormente, el tubo puede ser serpentino.

Una variación posible de los aparatos es añadir un tanque para contener el solubilizante (que se puede mezclar con reactivos (precursores de monómeros de poliéster, en este caso) si se desea) que está conectado al tubo en un punto distinto a la salida. Además, se podría utilizar una tubería de recirculación que conecte con el tubo en un punto más cercano a la salida que la entrada, con el tubo en un punto más cercano a la entrada que la salida, al menos para añadir recirculación, como solubilizante, al tubo. Asimismo, se podría añadir una tubería de flujo desde el reactor de policondensación hasta el tubo en un punto distinto a la salida.

- 10 Los aparatos que se usarán, según la presente invención, también incluyen los correspondientes a los que se han descrito anteriormente, en los que el tubo está construido de tal manera que el flujo en el interior del tubo, desde la entrada hasta la salida, sigue una trayectoria general descendente, pero no totalmente vertical y, por lo general, dicha trayectoria puede ser además no ascendente, no vertical.
- 15 Una consideración especial respecto a dicha clase de aparatos es impedir que se sequen las secciones superiores del tubo cuando el tubo es serpentino. Por consiguiente, los aparatos que se usarán en los procedimientos de la presente invención incluyen los que comprenden además medios para eliminar el vapor del tubo en al menos un codo y en los que el tubo es serpentino y tiene al menos un aliviadero a una distancia efectiva de un codo. Los medios para eliminación del vapor son como se ha analizado anteriormente. La distancia efectiva correspondiente al aliviadero se refiere a una distancia hidráulicamente efectiva para lograr el objetivo de impedir que las secciones superiores del tubo se sequen totalmente. Los expertos en la materia pueden determinar esto usando procedimientos de ingeniería estándar tras un estudio de las descripciones de este documento.
- 20

La fig. 1 ilustra los aparatos que se usan según los procedimientos de la presente invención, así como los procedimientos correspondientes. El tanque opcional 1 es para almacenamiento de solubilizante, que puede estar mezclado con reactivos. El mismo (si existe) está conectado por medio de 1A al tubo del reactor tubular de esterificación 5. La entrada de tubo 3 es por donde normalmente se cargan los reactivos nuevos en el reactor y es un punto de referencia del flujo a través del tubo 5. El tubo 5 se muestra en una orientación preferente, de tal manera que varias secciones horizontales están unidas por medio de codos ascendentes y la entrada 3 está debajo de la salida de tubo 11 en alzado. Durante el funcionamiento, los reactivos fluyen a través del tubo 5 formando prepoliéster. En este caso se muestra, cerca de la salida de tubo 11 un separador de vapor opcional 7 y una tubería de vapor 7A para descargar el vapor del flujo del tubo. Como se ha explicado anteriormente, la acumulación de vapor puede afectar negativamente al rendimiento del sistema de reactores. El flujo a través del tubo 5 sale por la salida de tubo 11. Opcionalmente, el flujo se puede recircular a través de la tubería de recirculación 9. El flujo de la salida de tubo 11, opcionalmente, se introduce en el reactor de policondensación 15 (si existe) que, como se muestra, puede ser un reactor tubular de policondensación. Opcionalmente, parte del flujo del reactor de policondensación 15 se puede enviar al tubo 5 a través de la tubería 15A. Como se ha analizado anteriormente, los flujos a través de 9 y 15A pueden hacer las veces de solubilizantes.

25

30

35

#### 40 Ejemplos

La invención se puede ilustrar además con los ejemplos siguientes, sin embargo, se debería entender que dichos ejemplos se incluyen simplemente a efectos de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención, salvo que se indique expresamente lo contrario. Los títulos de los ejemplos se ofrecen por comodidad y no se deberían considerar limitantes.

45

##### Ejemplo 1

Usando el modelado ASPEN, se calcularon diámetros de tubo y volúmenes de ejemplo correspondientes a un sistema de reactores tubulares a escala comercial para esterificación de ácido tereftálico purificado (PTA) en etilenglicol (EG). Se usó un ASPEN Plus, versión 11.1, con Polymers Plus y tecnología PET de ASPEN. El reactor de esterificación se modeló como una serie de 5 modelos de reactor CSTR seguida de un modelo de reactor de flujo de pistón. En la tabla 1 se muestran los resultados del modelado y un tamaño de tubo correspondientes a un reactor tubular de flujo estratificado para esterificación usando monómero de poliéster recirculado desde la salida hasta la entrada como solubilizante para el PTA alimentado y saliendo el vapor de agua sólo por el extremo de la longitud del reactor.

50

55

TABLA 1

Ejemplo:	Cálculos correspondientes a esterificación en un único reactor tubular de recirculación con salida de vapor sólo en el extremo del reactor
Velocidad de alimentación de PTA (kg/h):	14206,51
Relación de recirculación (kg de recirculación / kg de producto):	1,81
Relación molar de alimentación (moles de EG / moles de PTA):	1,6
Porcentaje de conversión de grupos ácidos terminales:	96 %
Temperatura (°C):	285
Presión máxima (kPa):	359,21
Volumen de líquido del reactor de recirculación (m <sup>3</sup> ):	74,98
Cantidad de tubos paralelos en el reactor:	16
Diámetro de los tubos del reactor de recirculación (cm):	40,64
Velocidad superficial máxima del líquido del reactor de recirculación (m/s):	0,009
Velocidad superficial máxima del vapor del reactor de recirculación (m/s):	2,987

**Ejemplo 2**

- 5 Usando modelado ASPEN, se calcularon diámetros de tubo y volúmenes de ejemplo correspondientes a un sistema de reactores tubulares a escala comercial para esterificación de ácido tereftálico purificado (PTA) en etilenglicol (EG). Se usó un ASPEN Plus, versión 11.1, con Polymers Plus y tecnología PET de ASPEN. El reactor de esterificación se modeló como una serie de 5 modelos de reactor CSTR seguida de un modelo de reactor de flujo de pistón. En la tabla 2 se muestran los resultados del modelado y un tamaño de tubo correspondientes a un reactor
- 10 tubular de flujo estratificado para esterificación usando monómero de poliéster recirculado desde la salida hasta la entrada como solubilizante para el PTA alimentado. El ejemplo muestra los efectos de eficiencia de una única salida de vapor añadida en el centro de la longitud del reactor.

TABLA 2

Ejemplo:	Cálculos correspondientes a esterificación en un único reactor tubular de recirculación con salida de vapor en el centro del reactor y en el extremo del reactor
Velocidad de alimentación de PTA (kg/h):	14206,51
Relación de recirculación (kg de recirculación / kg de producto):	1,81
Relación molar de alimentación (moles de EG / moles de PTA):	1,6

Ejemplo:	Cálculos correspondientes a esterificación en un único reactor tubular de recirculación con salida de vapor en el centro del reactor y en el extremo del reactor
Porcentaje de conversión de grupos ácidos terminales:	96 %
Temperatura (°C):	285
Presión máxima (kPa):	359,21
Volumen de líquido del reactor de recirculación (m <sup>3</sup> ):	34,99
Cantidad de tubos paralelos en el reactor:	12
Diámetro del reactor de recirculación (cm):	40,64
Velocidad superficial máxima del líquido del reactor de recirculación (m/s):	0,015
Velocidad superficial máxima del vapor del reactor de recirculación (m/s):	3,291

### Ejemplo 3

Usando modelado ASPEN, se calcularon diámetros de tubo y volúmenes de ejemplo correspondientes a un sistema de reactores tubulares a escala comercial para esterificación de ácido tereftálico purificado (PTA) en etilenglicol (EG). Se usó un ASPEN Plus, versión 11.1, con Polymers Plus y tecnología PET de ASPEN. El reactor de esterificación se modeló como una serie de 5 modelos de reactor CSTR seguida de un modelo de reactor de flujo de pistón. En la tabla 3 se muestran los resultados del modelado y un tamaño de tubo correspondientes a una serie de reactores tubulares de flujo estratificado para esterificación usando monómero de poliéster recirculado desde la salida del primer reactor tubular hasta la entrada del primer reactor tubular como solubilizante para el PTA alimentado. El ejemplo muestra los efectos de optimización del uso de recirculación sólo cuando es necesario por problemas de solubilidad y del uso de un perfil de reacción en pistón sin recirculación en la medida de lo posible.

**TABLA 3**

Ejemplo:	Cálculos correspondientes a un único reactor tubular de recirculación con dos salida de vapor seguidas de un tubo de flujo de pistón optimizado para volumen total
Velocidad de alimentación de PTA (kg/h):	14206,51
Relación de recirculación (kg de recirculación / kg de producto):	1,81
Relación molar de alimentación (moles de EG / moles de PTA):	1,6
Porcentaje de conversión de grupos ácidos terminales:	96 %
Temperatura (°C):	285
Presión máxima (kPa):	359,21
Volumen de líquido del reactor de	

Ejemplo:	Cálculos correspondientes a un único reactor tubular de recirculación con dos salida de vapor seguidas de un tubo de flujo de pistón optimizado para volumen total
recirculación (m <sup>3</sup> ):	9,004
Volumen de líquido del reactor de flujo de pistón (m <sup>3</sup> ):	9,995
Cantidad de tubos paralelos en el reactor de recirculación:	8
Diámetro del reactor de recirculación (cm):	40,64
Velocidad superficial máxima del líquido del reactor de recirculación (m/s):	0,021
Velocidad superficial máxima del vapor del reactor de recirculación (m/s):	1,676
Cantidad de tubos paralelos en el reactor de flujo de pistón:	6
Diámetro del reactor de flujo de pistón (cm)	30,48
Velocidad superficial máxima del líquido del reactor de flujo de pistón (m/s)	0,009
Velocidad superficial máxima del vapor del reactor de flujo de pistón (m/s)	0,548

#### Ejemplo 4 Comparación del modelo de laboratorio

##### Reactor a escala de laboratorio

- 5 Se construyó un reactor tubular de esterificación a escala de laboratorio para demostrar dicha esterificación de PTA y EG en un laboratorio. La unidad de laboratorio consistía en un reactor tubular hecho de 1688,47 cm de tubo inoxidable 18 BWG de 1,27 cm calentado mediante conductos eléctricos, un depósito de 1200 ml con agitador para recibir la salida del reactor tubular y hacer las veces de zona de separación para permitir la eliminación de vapores,
- 10 una bomba de engranajes de recirculación de monómeros que bombea el oligómero líquido del depósito a la entrada del reactor tubular y un sistema de alimentación de pasta de PTA/EG que alimenta materias primas al bucle de recirculación.
- El reactor se puso en marcha cargando, en el depósito (C-01), un oligómero (2,5 por ciento en masa) modificado con
- 15 CHDM con base de PTA de aproximadamente el 96 % de conversión y llenando el reactor tubular con dicho oligómero en modo recirculación. Tras recircular el oligómero a temperatura, la pasta de PTA/EG se introdujo en el flujo de recirculación. Una vez estabilizado el reactor, se tomaron muestras del depósito C-01 a una velocidad equivalente a la velocidad de generación de producto.
- 20 Se analizó el porcentaje de conversión de dichas muestras mediante análisis por RMN de protón para determinar el grado de reacción que tenía lugar en el reactor tubular. Se determinó el porcentaje de conversión de los ésteres mediante RMN de protón usando un procedimiento con anhídrido trifluoroacético.
- Diez mg de la muestra que se iba a analizar se disolvieron en 1 ml de una mezcla de disolventes de cloroformo-d
- 25 con 0,05 % de anhídrido trifluoroacético / ácido-d trifluoroacético / tetrametilsilano (TMS) en una relación de volumen de 72 / 22 / 8. La mezcla se calentó a 50 °C y se removió lo necesario para disolver completamente la muestra que se iba a analizar.
- La cantidad adecuada de la solución de muestra se transfirió a un tubo de RMN de 5 mm y se tapó el tubo. La señal
- 30 de RMN de protón se registró usando una media de recogida de 64 señales. Se recogió la señal de RMN que usaba

una RMN de 600 MHz y una secuencia de pulsos de RMN que dio señales de RMN de protón cuantitativas y, además, desacopló las frecuencias de RMN del carbono 13. Se analizó el espectro de RMN mediante la medición de las áreas exactas calculando el porcentaje de conversión de grupos ácidos a grupos ésteres con las áreas y cálculos que aparecen a continuación:

5

Se midieron las áreas entre los siguientes puntos de desplazamiento químico tomando como referencia el TMS y se calculó el porcentaje de conversión usando la fórmula.

Área A = de 7,92 ppm a 8,47 ppm

10 Área B = de 5,01 ppm a un valle entre 4,82 y 4,77 ppm

Área C = de 4,82 ppm a un valle entre 4,74 y 4,69 ppm

Área D = de un valle entre 4,28 ppm y 4,18 ppm a un valle entre 4,10 y 4,16 ppm

Área E = de un valle entre 4,10 ppm y 4,16 ppm a un valle entre 4,0 y 4,08 ppm

Área F = de 8,6 ppm a 8,9 ppm

15 Área G = de 7,55 ppm a 7,8 ppm

$$\text{Porcentaje de conversión} = 100 \cdot (B + (0,5 \cdot C) + D + (0,5 \cdot E)) / (A + F + G)$$

20 Asimismo, con un cromatógrafo de gas se analizó el porcentaje de dietilenglicol (DEG) en masa de las muestras para determinar la velocidad de la reacción secundaria. Se observó el efecto del tiempo de presencia y la relación de recirculación variando la velocidad de alimentación de la pasta.

En la tabla 4, que aparece a continuación, se pueden observar los resultados de las pruebas de laboratorio.

25

**TABLA 4**

	Temperatura	Presión	Recirculación Velocidad	Alimentación de pasta Velocidad	Alimentación Relación molar	Medido	Medido
<u>Experimento</u>	(°C)	(kPa)	(kg/h)	(kg/h)	(EG/PTA)	<u>Porcentaje de conversión</u>	<u>Porcent aje de DEG en masa</u>
1	285	0	30,39	0,45	1,8	94,2 %	1,1 %
2	285	0	30,39	0,45	1,8	93,7 %	1,1 %
3	285	0	30,39	0,45	1,8	92,5 %	1,4 %
4	285	0	30,39	0,68	1,8	92,7 %	1,0 %
5	285	0	30,39	0,90	1,8	90,9 %	0,6 %
6	285	0	30,39	1,13	1,8	87,2 %	0,7 %
7	285	0	30,39	1,36	1,8	64,2 %	0,2 %
8	285	0	30,39	1,58	1,8	67,1 %	0,6 %
9	285	0	30,39	1,81	1,8	51,9 %	0,3 %
10	285	0	30,39	1,58	1,8	77,4 %	0,3%

*Comparación de modelos*

30 Se usó un modelo ASPEN para simular el aparato de laboratorio que se ha descrito anteriormente en este ejemplo. En este caso, se usó un ASPEN 11.1, con Polymers Plus y tecnología PET de ASPEN para el modelado con una configuración de modelo similar a la que se ha descrito para los ejemplos 1 a 3. Ni la configuración de modelo ni el software fueron muy diferentes a los que se usaron en los ejemplos 1 a 3. A fin de simular correctamente la disolución de PTA en el oligómero, en condiciones diferentes en el laboratorio, a veces fue necesario añadir cinética de disolución al modelo. La tabla 5 muestra tres comparaciones de pruebas de laboratorio con el modelo que no

incluía cinética de disolución. Se observó que la precisión de este modelo era razonable cuando las condiciones del experimento dieron como resultado un PTA totalmente disuelto al igual que en dichas pruebas. La tabla 5 también muestra dos ejemplos de comparaciones de pruebas de laboratorio con el modelo que incluía cinética de disolución. El modelo que incluía la cinética de disolución coincide bastante con la conversión medida cuando hay PTA suelto en el extremo del reactor tubular a escala de laboratorio al igual que en dichas pruebas. En este contexto, conversión se define como el porcentaje de grupos reactivos terminales (ácido si se usa PTA, como en este caso) en la fase líquida que se esterificaron según lo medido en la salida del reactor.

TABLA 5

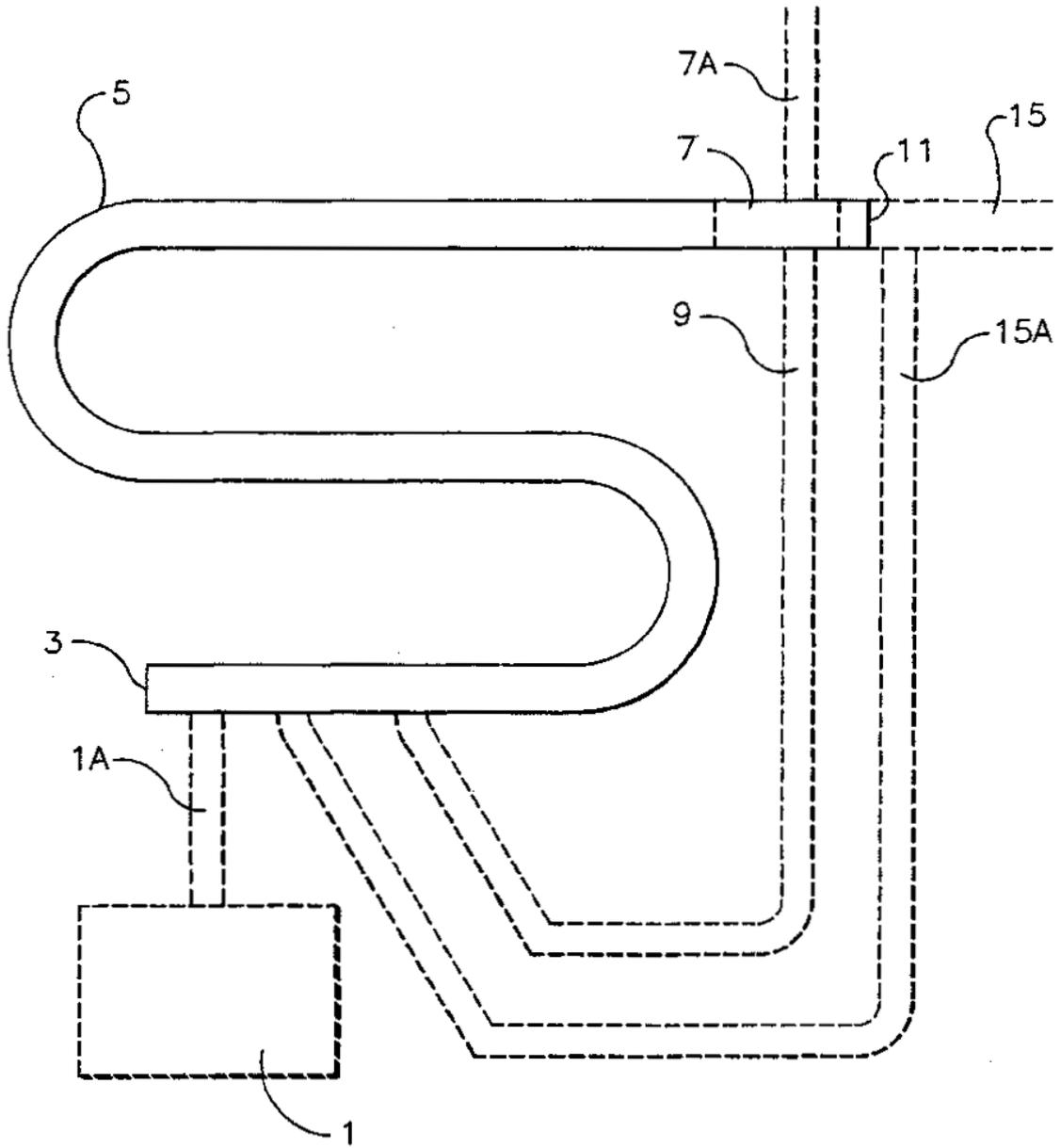
PTA completamente disuelto / Modelo sin cinética de disolución						
Alimentación de pasta (g/min)	Circulación de monómeros (g/min)	Temperatura °C	Relación molar de la pasta (EG / PTA)	Porcentaje de PTA en masa sin reacción	Porcentaje de conversión previsto del modelo	Porcentaje de conversión medido
8	507	263,2	1,8	0,00	97,053	95,170
8	507	253,9	1,8	0,00	96,645	93,750
15	507	265,5	1,8	0,00	96,269	91,630
PTA sin disolverse completamente / Modelo con cinética de disolución						
Alimentación de pasta (g/min)	Circulación de monómeros (g/min)	Temperatura °C	Relación molar de la pasta (EG / PTA)	Porcentaje de PTA en masa sin reacción	Porcentaje de conversión previsto del modelo	Porcentaje de conversión medido
19	507	261,5	1,8	2,93	90,935	86,500
15	507	261,5	1,8	3,34	90,228	85,490

10

Salvo que se indique expresamente lo contrario, las formas de realización específicas que se describen y muestran en la memoria descriptiva y en los dibujos se deberían considerar ilustrativas de la presente invención y no a efectos de limitar las reivindicaciones que aparecen a continuación.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para hacer un prepoliéster, que comprende:
- 5 proporcionar un reactor tubular de esterificación que comprende un tubo, teniendo el tubo una entrada y una salida y construido de tal manera que el flujo en el interior del tubo, desde la entrada hasta la salida, sigue una trayectoria que no es totalmente vertical ni totalmente horizontal y el flujo en el interior del tubo, desde la entrada hasta la salida, sigue una trayectoria general ascendente, pero no totalmente vertical, en el que un flujo estratificado aparece en el tubo de tal manera que el líquido fluye por la parte inferior y el vapor fluye sobre una superficie de contacto de
- 10 líquido-vapor y la velocidad superficial del líquido es inferior a 0,15 m/s y la velocidad superficial del vapor es inferior a 3.0 m/s
- y
- 15 hacer reaccionar uno o más reactivos que fluyen en el tubo hacia la salida en condiciones de reacción de esterificación para formar el prepoliéster.
2. Un procedimiento para hacer un oligómero de poliéster, un poliéster o ambos, que comprende:
- 20 llevar a cabo el procedimiento según la reivindicación 1 para hacer un prepoliéster y
- hacer reaccionar el prepoliéster y, opcionalmente, otros reactivos, en condiciones de reacción de policondensación, para formar el oligómero de poliéster, el poliéster o ambos.
- 25 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la etapa de hacer reaccionar en condiciones de reacción de policondensación se realiza en un reactor tubular de policondensación.
4. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende, además, eliminar el vapor del interior del tubo.
- 30 5. Un procedimiento para hacer un oligómero de poliéster, un poliéster o ambos, que comprende:
- llevar a cabo el procedimiento según la reivindicación 4 para hacer un prepoliéster y
- hacer reaccionar el prepoliéster y, opcionalmente, otros reactivos, en condiciones de reacción de policondensación,
- 35 para formar el oligómero de poliéster, el poliéster o ambos.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el tubo es serpentino.
7. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende, además, añadir un solubilizante al tubo.
- 40 8. Un procedimiento para hacer un oligómero de poliéster, un poliéster o ambos, que comprende:
- llevar a cabo el procedimiento según la reivindicación 7 para hacer un prepoliéster y
- 45 hacer reaccionar el prepoliéster y, opcionalmente, otros reactivos, en condiciones de reacción de policondensación, para formar el oligómero de poliéster, el poliéster o ambos.
9. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el poliéster es PET o PETG.
- 50 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la velocidad superficial del líquido es entre 0,01 y 0,15 m/s y la velocidad superficial del vapor es entre 0,6 y 3,0 m/s a través de cualquier área transversal completa en el interior del tubo perpendicular a la trayectoria de flujo en el tubo.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho flujo bifásico de vapor / líquido **se caracteriza**
- 55 **por** parámetros de gráfico de Baker  $B_x$  y  $B_y$ , en los que  $B_x$  es inferior a 4,0, mientras que  $B_y$  es inferior a 2,0 o  $B_x$  es superior o igual a 4,0, mientras que  $(\log_{10} B_y)$  es inferior o igual a  $-0,677 (\log_{10} B_x) + 0,700$ , por término medio, a través de cualquier área transversal completa en el interior del tubo perpendicular a la trayectoria de flujo en el tubo.



*Fig. 1*