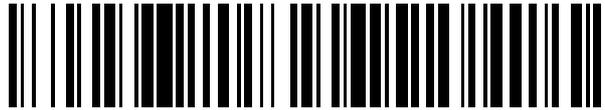


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 550**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2009 E 09751331 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2016 EP 2285867**

54 Título: **Proceso en continuo para preparar poliéster usando un reactor de circuito cerrado**

30 Prioridad:

**19.05.2008 US 54465 P**

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

**13.04.2016**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**VILLA, CARLOS M.;  
WESTON, JOHN W.;  
JAIN, PRADEEP;  
THOMPSON, LEIGH H. y  
MASY, JEAN-PAUL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 566 550 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Proceso en continuo para preparar polioles de poliéter usando un reactor de circuito cerrado

**Campo de la descripción**

5 La presente descripción se refiere, en algunas realizaciones, a composiciones, aparatos, métodos y sistemas para producir polioles, por ejemplo, polioles de poliéter. El objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones 1-24 adjuntas.

**Antecedentes de la descripción**

10 La espuma (por ejemplo, una espuma de poliuretano) se puede producir, en parte, por reacción de un alcohol con isocianato. Los polioles pueden proporcionar grupos hidroxilo y/u otros grupos funcionales que son reactivos con isocianato. El(Los) poliol(es) seleccionado(s) en particular puede(n) afectar a las propiedades y/o al procesado de la espuma resultante. Por ejemplo, los polioles de tipo poliéter se pueden seleccionar para producir una espuma flexible.

15 Los polioles de tipo poliéter se pueden formar por una reacción exotérmica de un óxido orgánico con un iniciador que tiene al menos un hidrógeno activo. Un iniciador se puede hacer reaccionar con un óxido de alqueno en presencia de hidróxido de potasio (KOH) para formar un poliol. Sin embargo, debido a que el KOH tiene poca o ninguna selectividad sobre el peso molecular, los procesos (por ejemplo, procesos continuos) que usan KOH pueden producir una mezcla de polioles con un amplio intervalo de pesos moleculares. Una composición de poliol producida usando KOH puede contener KOH residual. Puede ser deseable y/o necesario eliminar este KOH del poliol en la preparación para su reacción con el isocianato o en otro procesado, lo que aumenta de ese modo la dificultad y los costes de producción de un poliol. Una composición de poliol producida usando KOH puede contener subproductos insaturados que resultan de la formación de monoles insaturados (por ejemplo, alcohol de alilo). Además, el uso de un catalizador de KOH puede limitar la funcionalidad del poliol y/o el peso molecular máximo del producto de poliol terminado. Por ejemplo, la funcionalidad del poliol puede disminuir a medida que aumenta el peso equivalente del poliol cuando se usa un catalizador de KOH.

25 Como una alternativa al KOH se puede usar un catalizador de cianuro de metal doble (DMC, del inglés double metal cyanide). En un proceso en continuo, el KOH puede producir polioles con una no deseable ancha distribución de pesos moleculares. En un proceso en continuo para producir polioles con una estrecha distribución de pesos moleculares puede ser deseable un catalizador de cianuro de metal. Además, las composiciones de poliol producidas usando un catalizador de DMC pueden no requerir un procesado adicional para eliminar el catalizador residual. Sin embargo, los procesos catalíticos existentes pueden tener pobres características de transferencia de calor y/o bajas velocidades de producción.

**Resumen**

35 Por consiguiente, ha surgido una necesidad de composiciones, aparatos, sistemas, y métodos mejorados para producir polioles, por ejemplo, polioles de poliéter. La presente descripción se refiere, según algunas realizaciones, a composiciones, aparatos, métodos y sistemas que se pueden usar para producir polioles, por ejemplo, polioles de poliéter con un intervalo deseado (por ejemplo, un intervalo estrecho) de pesos moleculares, con pocos si existen cualesquiera de subproductos insaturados, en una reacción sostenida y/o continua, con eficiente (por ejemplo, mucho más eficiente) transferencia de calor, y/o a altas velocidades de producción. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las composiciones, aparatos, métodos y sistemas de la descripción se pueden usar para producir polioles en un proceso en continuo de flujo en circuito cerrado. Se puede poner en práctica un proceso en continuo de flujo en circuito cerrado de tal manera que se transfiera de una manera eficaz el calor y/o sean controlables las propiedades del producto (por ejemplo, el intervalo de pesos moleculares). Por ejemplo, un proceso en continuo de flujo en circuito cerrado puede usar uno o más circuitos de flujo cerrado en continuo que comprenden un intercambiador de calor, una bomba que hace circular el material alrededor de cada circuito cerrado (por ejemplo, a una relación de recirculación de al menos aproximadamente 10), entradas para el catalizador, para el monómero, para el iniciador o para el agente de inicio, y una salida para los productos de poliol. Un circuito de flujo cerrado, según algunas realizaciones, puede excluir sustancialmente (por ejemplo, excluir completamente) un reactor de tipo tanque. Por ejemplo, un intercambiador de calor puede proporcionar la totalidad del área de transferencia de calor y más de aproximadamente el 90 % del volumen de reacción. En algunas realizaciones, un reactor puede incluir una cámara o recipiente aguas abajo de un circuito de flujo cerrado, donde se pueden eliminar el monómero sin reaccionar y/u otros materiales (por ejemplo, mediante acabado y/o digestión).

55 Según algunas realizaciones, un proceso de alcoxilación puede comprender poner en contacto de forma continua (a) un compuesto que comprende al menos un hidrógeno activo (por ejemplo, un hidrógeno activo, dos hidrógenos activos, tres hidrógenos activos) (un "agente de inicio" o "iniciador"), (b) un compuesto que comprende un óxido de alqueno (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxidos de mayor peso molecular, y/o mezclas de los mismos), y (c) un catalizador de cianuro de metal doble en un circuito de flujo cerrado en continuo en condiciones que permitan la formación de un poliol de poliéter al menos en parte por alcoxilación. En algunas realizaciones, un proceso de alcoxilación también puede comprender mantener de forma continua la dispersión en la

temperatura del circuito de flujo cerrado igual a o a menos de aproximadamente 5 °C (por ejemplo, igual a o a menos de aproximadamente 2 °C). En algunas realizaciones, un proceso de alcoxilación puede comprender además mantener de forma continua la dispersión en la concentración del óxido de alqueno sin reaccionar en el circuito de flujo en continuo a no más de aproximadamente un 2 por ciento en peso (por ejemplo, no más de aproximadamente un 1 por ciento en peso). Según algunas realizaciones, un compuesto que comprende al menos un hidrógeno activo puede comprender un polímero de un material seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilol propano, 1,1,1-trimetilol etano, 1,2,3-trihidroxiбутano, pentaeritritol, xilitol, arabitol, manitol, 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol, 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol sacarosa, sorbitol, un glucósido de alquilo, y combinaciones de los mismos. Un polímero (por ejemplo, un iniciador) puede tener un peso molecular de, por ejemplo, desde aproximadamente 30 a aproximadamente 900 daltons. En algunas realizaciones, un catalizador de cianuro de metal doble puede comprender al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en potasio, cinc, cobalto, hierro, cromo, platino, iridio y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, un catalizador de cianuro de metal doble puede comprender hexacianocobaltato de cinc  $Zn_2[Co(CN)_6]_2$ . Un proceso de alcoxilación puede incluir, además, según algunas realizaciones, eliminar de forma continua el calor de reacción de al menos una parte del circuito de flujo cerrado en continuo a una velocidad de eliminación de energía térmica de al menos aproximadamente 7,4 kW/m<sup>3</sup>·K (400 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°F). En algunas realizaciones, mantener de forma continua la dispersión en la concentración del óxido de alqueno sin reaccionar en el circuito de flujo cerrado en continuo a no más de aproximadamente un 2 por ciento en peso puede comprender reciclar de forma continua al menos una parte (1) del compuesto que comprende al menos dos hidrógenos activos, (2) del compuesto que comprende un óxido de alqueno, (3) del catalizador de cianuro de metal doble, y (4) del poliol de poliéter a través del circuito de flujo cerrado a una relación de recirculación de al menos 10.

Según algunas realizaciones, se puede obtener una composición de poliol de poliéter a partir de un proceso que comprende (a) poner en contacto de forma continua un compuesto que comprende al menos un hidrógeno activo, un compuesto que comprende un óxido de alqueno, y un catalizador de cianuro de metal doble en un circuito de flujo cerrado en continuo en condiciones que permitan la formación de un poliol de poliéter, al menos en parte por alcoxilación, (b) mantener de forma continua la dispersión en la temperatura del circuito de flujo cerrado igual a o a menos de aproximadamente 5 °C, y (c) mantener de forma continua la dispersión en la concentración del óxido de alqueno sin reaccionar en el circuito de flujo cerrado en continuo a no más de aproximadamente un 2 por ciento en peso. En algunas realizaciones, un poliol de poliéter producido puede tener un peso molecular de desde aproximadamente 700 a aproximadamente 20.000 daltons y/o desde aproximadamente 200 a aproximadamente 7.000 daltons. Según algunas realizaciones, un poliol de poliéter producido puede tener un índice de polidispersidad de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 2.

Según algunas realizaciones, un proceso para producir un poliol de poliéter puede comprender proporcionar un reactor con un volumen de reactor (por ejemplo, igual a o mayor de aproximadamente 1 m<sup>3</sup>, igual a o mayor de aproximadamente 12 m<sup>3</sup>), en donde el reactor comprende (a) al menos un circuito de flujo cerrado en continuo que funciona para permitir el flujo en continuo de al menos una parte de una corriente de reacción, (b) al menos una entrada de monómero en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado, (c) al menos una entrada de iniciador en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado, (d) al menos una entrada de catalizador en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado, (e) al menos un intercambiador de calor en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para eliminar el calor de reacción de la corriente de reacción, y/o (f) al menos una salida de producto en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y situada aguas abajo de la al menos una entrada de catalizador. Un proceso para producir un poliol de poliéter puede comprender además, en algunas realizaciones, (a) proporcionar una corriente de reacción que fluye en el circuito de flujo cerrado en continuo, (b) administrar un monómero (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxidos de mayor peso molecular, y/o mezclas de los mismos) en la corriente de reacción a través de la al menos una entrada de monómero, (c) administrar un iniciador en la corriente de reacción a través de la al menos una entrada de iniciador, (d) administrar un catalizador de cianuro de metal doble en la corriente de reacción a través de la al menos una entrada de catalizador, en condiciones que permitan la formación de un poliol de poliéter, (e) poner en contacto la corriente de reacción con el intercambiador de calor en condiciones que permitan que se elimine la energía térmica de la corriente de reacción a una velocidad de eliminación de energía térmica de al menos aproximadamente 7,4 kW/m<sup>3</sup>·K (400 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°F), (f) eliminar una parte de la corriente de reacción a través de la al menos una salida de producto, y/o (g) recircular la parte restante de la corriente de reacción alrededor del circuito de flujo cerrado. En algunas realizaciones, una relación de recirculación para el proceso para producir un poliol de poliéter puede ser de al menos aproximadamente 10. Una dispersión en la concentración del monómero (por ejemplo, entre dos localizaciones cualesquiera a lo largo de un volumen de reacción), en algunas realizaciones, puede ser igual a o menos de aproximadamente un 5 %. Según algunas realizaciones, una dispersión en la temperatura del circuito de flujo cerrado (por ejemplo, entre dos localizaciones a lo largo de un volumen de reacción) puede ser igual a o menos de aproximadamente 5 °C. En algunas realizaciones, un iniciador puede comprender un polímero (por ejemplo, con un peso molecular de desde aproximadamente 300 a aproximadamente 900 daltons) de un material seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilol propano, 1,1,1-trimetilol etano, 1,2,3-trihidroxiбутano, pentaeritritol, xilitol, arabitol, manitol, 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol, 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol sacarosa, sorbitol, un glucósido de alquilo, y combinaciones de los mismos. Un iniciador de precursor (por ejemplo, un precursor de un iniciador funcionalizado), en algunas realizaciones, puede comprender un aceite vegetal, un aceite vegetal modificado, una grasa animal, una

5 grasa animal modificada, y/o similares. En algunas realizaciones, un catalizador de cianuro de metal doble puede comprender al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en potasio, cinc, cobalto, hierro, cromo, platino, iridio y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, se puede configurar y disponer un proceso para hacerlo funcionar con (a) una velocidad de eliminación de energía térmica de al menos aproximadamente 7,4  $\text{kW/m}^3 \cdot \text{K}$  (400  $\text{Btu/h} \cdot \text{pie}^3 \cdot ^\circ\text{F}$ ), (b) una relación de recirculación de al menos aproximadamente 10, (c) una dispersión en la concentración del monómero que puede ser igual a o menos de aproximadamente un 1 %, y/o (d) una dispersión en la temperatura del circuito de flujo cerrado puede ser igual a o menos de aproximadamente 5  $^\circ\text{C}$ . Según algunas realizaciones, una corriente de reacción que fluye en un circuito de flujo cerrado en continuo puede tener un número de Reynolds de desde aproximadamente 1.000 a aproximadamente 1.000.000.

10 En algunas realizaciones, un aparato para producir un poliol de poliéter puede comprender uno o más reactores, comprendiendo cada reactor (a) al menos un circuito de flujo cerrado en continuo que funciona para permitir el flujo en continuo de al menos una parte de una corriente de reacción, (b) al menos una entrada de monómero en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para admitir un monómero en el al menos un circuito de flujo cerrado, (c) al menos una entrada de iniciador en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para admitir un iniciador en el al menos un circuito de flujo cerrado, (d) al menos una entrada de catalizador en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para admitir un catalizador de cianuro de metal doble en el al menos un circuito de flujo cerrado, (e) al menos un intercambiador de calor en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para eliminar el calor de reacción de la corriente de reacción a una velocidad de eliminación de energía térmica de al menos aproximadamente 7,4  $\text{kW/m}^3 \cdot \text{K}$  (400  $\text{Btu/h} \cdot \text{pie}^3 \cdot ^\circ\text{F}$ ), (f) a menos una salida de producto en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y aguas abajo de la al menos una entrada de catalizador, y/o (g) al menos un dispositivo que funciona para mover al menos una parte de la corriente de reacción a través del circuito de flujo cerrado en continuo con una relación de recirculación de al menos 10 (por ejemplo, al menos aproximadamente 100). Un aparato (por ejemplo, un reactor) para producir un poliol de poliéter se puede configurar y disponer para (a) dar cabida a una velocidad de eliminación de energía térmica de al menos aproximadamente 7,4  $\text{kW/m}^3 \cdot \text{K}$  (400  $\text{Btu/h} \cdot \text{pie}^3 \cdot ^\circ\text{F}$ ), (b) mantener una dispersión en la concentración del monómero igual a o menos de aproximadamente un 1 %, (c) mantener una dispersión en la temperatura del circuito de flujo cerrado igual a o menos de aproximadamente 5  $^\circ\text{C}$ , y/o (d) tener un volumen de reactor igual a o mayor de aproximadamente 1 metro cúbico (por ejemplo, igual a o mayor de aproximadamente 12  $\text{m}^3$ ). En algunas realizaciones, un circuito de flujo cerrado en continuo se puede configurar y disponer para tener al menos aproximadamente un 60 % de su volumen en contacto de transferencia de calor con el al menos un intercambiador de calor. Un aparato para producir un poliol de poliéter puede comprender además un segundo reactor que comprende (a) al menos un segundo circuito de flujo cerrado en continuo que funciona para permitir el flujo en continuo de al menos una parte de una segunda corriente de reacción, (b) al menos una segunda entrada de monómero en comunicación fluida con el al menos un segundo circuito de flujo cerrado y que funciona para admitir un segundo monómero en el al menos un segundo circuito de flujo cerrado, (c) al menos una segunda entrada de iniciador en comunicación fluida con el al menos un segundo circuito de flujo cerrado y que funciona para admitir un segundo iniciador en el al menos un segundo circuito de flujo cerrado, (d) al menos una segunda entrada de catalizador en comunicación fluida con el al menos un segundo circuito de flujo cerrado y que funciona para admitir un segundo catalizador de cianuro de metal doble en el al menos un segundo flujo circuito cerrado, (e) al menos un segundo intercambiador de calor en comunicación fluida con el al menos un segundo circuito de flujo cerrado y que funciona para eliminar el calor de reacción de la segunda corriente de reacción a una velocidad de eliminación de energía térmica de al menos aproximadamente 7,4  $\text{kW/m}^3 \cdot \text{K}$  (400  $\text{Btu/h} \cdot \text{pie}^3 \cdot ^\circ\text{F}$ ), (f) al menos una segunda salida de producto en comunicación fluida con el al menos un segundo circuito de flujo cerrado y aguas abajo de la al menos una segunda entrada de catalizador, y/o (h) al menos una segunda bomba que funciona para bombear al menos una parte de la segunda corriente de reacción a través del segundo circuito de flujo cerrado en continuo con una relación de recirculación de al menos 10.

Según algunas realizaciones, un sistema para producir un poliol de poliéter puede comprender un reactor (por ejemplo, que comprende al menos un circuito de flujo cerrado en continuo, al menos una entrada de monómero, al menos una entrada de iniciador, al menos una entrada de catalizador, y/o al menos una salida de producto) y una corriente de reacción (por ejemplo, que comprende un compuesto que comprende al menos dos hidrógenos activos, un compuesto que comprende un óxido de alqueno, y un catalizador de cianuro de metal doble). En algunas realizaciones, un sistema para producir un poliol de poliéter puede comprender una cámara de monómero en comunicación fluida con la al menos una entrada de monómero, una cámara de iniciador en comunicación fluida con la al menos una entrada de iniciador, y/o una cámara de catalizador en comunicación fluida con la al menos una entrada de catalizador. En algunas realizaciones, un sistema para producir un poliol de poliéter puede comprender una cámara de producto en comunicación fluida con la al menos una salida de producto. En algunas realizaciones, un sistema para producir un poliol de poliéter puede comprender un reactor tubular en comunicación fluida con la al menos una salida de producto, en donde el reactor tubular se configura y dispone para eliminar el monómero sin reaccionar.

#### 60 Breve descripción de los dibujos

Algunas realizaciones de la descripción se pueden entender haciendo referencia, en parte, a la presente descripción y a los dibujos que se acompañan, en donde:

La Figura 1 ilustra una realización de un ejemplo específico de una configuración de reactor según la presente descripción;

La Figura 2 ilustra una realización de un ejemplo específico de una configuración de reactor según la presente descripción;

5 La Figura 3 ilustra una realización de un ejemplo específico de una configuración de reactor según la presente descripción;

La Figura 4 ilustra una realización de un ejemplo específico de corrientes de composición en una configuración de reactor de flujo de circuito cerrado según la presente descripción;

10 La Figura 5 ilustra una realización de un ejemplo específico de una configuración de reactor según la presente descripción;

La Figura 6 es una ilustración esquemática de un reactor de polioliol según una realización de un ejemplo específico de la invención;

La Figura 7 es una ilustración esquemática de una realización de un ejemplo específico de un proceso para preparar un catalizador activo según la presente descripción;

15 **Descripción detallada**

La presente descripción se refiere, en algunas realizaciones, a composiciones, aparatos, métodos y sistemas para la alcoxilación (por ejemplo, alcoxilación de un agente iniciador y/o iniciador) para producir, por ejemplo, un polioliol (por ejemplo, un polioliol de poliéter). Un sistema y/o aparato de alcoxilación puede incluir una o más entradas (por ejemplo, para admitir uno o más monómeros (por ejemplo, óxidos), uno o más iniciadores, uno o más catalizadores, y/o uno o más disolventes), uno o más puntos de salida (por ejemplo, para liberar uno o más polímeros, uno o más disolventes, y/o uno o más productos de reacción secundarios), una bomba (por ejemplo, una bomba de circulación), un intercambiador de calor, y/o una cámara de reacción. En algunas realizaciones, una cámara de reacción se puede configurar como un circuito de flujo cerrado en continuo.

25 En algunas realizaciones, un reactor de circuito cerrado puede incluir al menos dos intercambiadores de calor en serie y al menos una bomba de circulación. Cuando se usan múltiples puntos de alimentación y/o de salida, pueden ser deseables dos o más intercambiadores de calor, por ejemplo, con el propósito de dispersar al catalizador, reducir las dispersiones en la concentración del monómero, y/o reducir las dispersiones en la temperatura a lo largo de la dirección del flujo. Para mezclar el flujo circulante en el reactor de circuito cerrado con las corrientes de alimentación del reactor se puede instalar un dispositivo de mezcla estático o dinámico.

30 **Aparato**

Según algunas realizaciones de la descripción, la formación de un polioliol de poliéter puede ocurrir en un aparato reactor (por ejemplo, un reactor de flujo de circuito cerrado en continuo). Un aparato reactor para la alcoxilación y/o producir un polioliol de poliéter, en algunas realizaciones, puede comprender:

A. un reactor con un volumen de reactor, comprendiendo el reactor:

- 35 1. al menos un circuito de flujo cerrado que funciona para permitir el flujo de una corriente de reacción;
2. al menos una salida de producto en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado;
- 40 3. al menos una entrada de iniciador en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir al menos un iniciador que fluya en el al menos un circuito de flujo cerrado;
4. al menos una entrada de catalizador en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir al catalizador fluir en el al menos un circuito de flujo cerrado;
- 45 5. al menos una entrada de monómero en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir al monómero fluir en el al menos un circuito de flujo cerrado;
6. al menos un intercambiador de calor en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para eliminar el calor de reacción de la corriente de reacción (por ejemplo, a una velocidad de eliminación de calor volumétrica de al menos aproximadamente 7,4 kW/m<sup>3</sup>·K (400 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°F); y

7. al menos un aparato que opera para mover, por ejemplo, una bomba, la corriente de reacción alrededor del al menos un circuito de flujo cerrado.

En algunas realizaciones, un aparato reactor (por ejemplo, para la alcoxilación y/o producir un poliol de poliéter) puede comprender:

- 5 A. un primer reactor con un primer volumen de reactor, comprendiendo el primer reactor:
  1. un primer circuito de flujo cerrado que funciona para permitir el flujo de una primera corriente de reacción,
  2. al menos una primera salida de producto en comunicación fluida con el primer circuito de flujo cerrado,
  - 10 3. al menos una primera entrada de iniciador en comunicación fluida con el al menos un primer circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir al menos a un primer iniciador fluir en el al menos un primer circuito de flujo cerrado;
  4. al menos una primera entrada de catalizador en comunicación fluida con el primer circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir al catalizador fluir en el primer circuito de flujo cerrado,
  - 15 5. al menos una primera entrada de monómero en comunicación fluida con el primer circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir al monómero fluir en el primer circuito de flujo cerrado,
  6. al menos un primer intercambiador de calor en comunicación fluida con el primer circuito de flujo cerrado y que funciona para eliminar el calor de reacción de la primera corriente de reacción (por ejemplo, a una velocidad de eliminación de calor volumétrica de al menos aproximadamente 7,4  $\text{kW/m}^3 \cdot \text{K}$  ( $400 \text{ Btu/h} \cdot \text{pie}^3 \cdot ^\circ\text{F}$ ), y
  - 20 7. al menos un primer aparato que funciona para mover, por ejemplo, una bomba, la primera corriente de reacción alrededor del primer circuito de flujo cerrado desde el al menos un primer aparato de intercambio de calor hacia al menos una primera salida de producto; y
- B. un segundo reactor con un segundo volumen de reactor, comprendiendo el segundo reactor:
  - 25 1. un segundo circuito de flujo cerrado que funciona para permitir el flujo de una segunda corriente de reacción,
  2. al menos una segunda salida de producto en comunicación fluida con el segundo circuito de flujo cerrado,
  - 30 3. al menos una segunda entrada de iniciador en comunicación fluida con el al menos un segundo circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir al menos a un segundo iniciador fluir en el al menos un segundo circuito de flujo cerrado;
  4. al menos una segunda entrada de catalizador en comunicación fluida con el segundo circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir al catalizador fluir en el segundo circuito de flujo cerrado;
  - 35 5. al menos una segunda entrada de monómero en comunicación fluida con el segundo circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir al monómero fluir en el segundo circuito de flujo cerrado;
  6. al menos un segundo intercambiador de calor en comunicación fluida con el segundo circuito de flujo cerrado y que funciona para eliminar el calor de reacción de la segunda corriente de reacción (por ejemplo, a una velocidad de eliminación de calor volumétrica de al menos aproximadamente 7,4  $\text{kW/m}^3 \cdot \text{K}$  ( $400 \text{ Btu/h} \cdot \text{pie}^3 \cdot ^\circ\text{F}$ ),
  - 40 7. al menos un segundo aparato que funciona para mover, por ejemplo, una bomba, la segunda corriente de reacción alrededor del segundo circuito de flujo cerrado desde al menos un segundo aparato de intercambio de calor hacia la al menos una segunda salida de producto,
  8. al menos una primera entrada de producto en comunicación fluida con la al menos una primera salida de producto y en comunicación fluida con el segundo circuito de flujo cerrado, que funciona de ese modo para transportar al menos una parte de la primera corriente de reacción (por ejemplo, que contiene un primer producto de reacción) desde el primer circuito de flujo cerrado al segundo circuito de flujo cerrado.
  - 45

Una corriente de reacción puede comprender, por ejemplo, uno o más monómeros (por ejemplo, óxidos), uno o más iniciadores, uno o más catalizadores, uno o más productos (por ejemplo, un poliol), uno o más disolventes, y mezclas de los mismos.

50

En algunas realizaciones, un aparato reactor para la alcoxilación (por ejemplo, para formar un polioli de poliéter) puede comprender un reactor que comprende dos o más circuitos de flujo cerrado, teniendo cada circuito de flujo cerrado un volumen de reactor. Por ejemplo, se pueden conectar en serie dos o más reactores de flujo de circuito cerrado cuando se necesitan y/o se desean bloques de diferentes composiciones en un producto de polioli. La composición del producto final en cada reactor se puede controlar, en parte, mediante la selección y/o el ajuste de la composición del monómero y/o de las condiciones de reacción. Por ejemplo, en cada reactor se pueden usar un monómero diferente y/o una mezcla de monómeros.

En algunas realizaciones, una cámara de reacción puede definir un volumen de reactor. En algunas realizaciones la totalidad o sustancialmente la totalidad de un volumen de reactor puede estar ocupado por un líquido (por ejemplo, a exclusión de o a exclusión sustancial de una fase vapor). Un líquido puede comprender uno o más monómeros, uno o más iniciadores, uno o más óxidos, uno o más catalizadores, y/o uno o más disolventes. Un sistema y/o aparato de alcoxilación puede tener, en algunas realizaciones, un tamaño de reactor (por ejemplo, volumen de reactor) mayor de aproximadamente 1 metro cúbico, mayor de aproximadamente 3 metros cúbicos, mayor de aproximadamente 10 metros cúbicos, mayor de aproximadamente 12 metros cúbicos, mayor de aproximadamente 30 metros cúbicos, hasta aproximadamente 100 metros cúbicos, y/o mayor de aproximadamente 100 metros cúbicos.

### Entrada(s)

Según algunas realizaciones, se puede configurar y disponer un aparato para incluir una o más entradas que funcionan para admitir uno o más monómeros (por ejemplo, óxidos), uno o más iniciadores, uno o más catalizadores, y/o uno o más disolventes. Por ejemplo, se puede dedicar una entrada a la admisión de un sólo material a una cámara de reacción y/o se puede configurar y disponer una entrada para admitir dos o más materiales (por ejemplo, iniciador y catalizador) en una cámara de reacción. Según algunas realizaciones, cuando están presentes una pluralidad de entradas, dichas entradas se pueden agrupar o intercalar con otras entradas.

Según algunas realizaciones, se puede configurar y disponer una entrada para admitir un material (por ejemplo, en cantidades medidas) en una cámara de reacción de forma continua, de forma intermitente, y/o de forma esporádica bajo control manual y/o automático (por ejemplo, ordenador). Del mismo modo, en algunas realizaciones se puede configurar y disponer una salida para permitir a un material salir de una cámara de reacción (por ejemplo, en cantidades medidas) de forma continua, de forma intermitente y/o de forma esporádica bajo control manual y/o automático (por ejemplo, ordenador). En algunas realizaciones, se puede configurar y disponer una entrada para introducir una cantidad definida de material bien mezclado (por ejemplo, catalizador, iniciador, monómero y/o disolvente) en un circuito de flujo cerrado. Por ejemplo, se puede configurar y disponer una entrada como un inyector. Se puede configurar y disponer un inyector para introducir una corriente o corrientes finamente dispersa de material (por ejemplo, catalizador, iniciador, monómero y/o disolvente) en un circuito de flujo cerrado. Se puede disponer una corriente finamente dispersa para atravesar axialmente un circuito de flujo cerrado tras su introducción.

En algunas realizaciones, el catalizador, el monómero y/o el iniciador se pueden pre-mezclar antes de entrar en un circuito de flujo cerrado. Por ejemplo, una entrada de catalizador puede comprender un cuerpo con una entrada de monómero y/o una entrada de iniciador, una zona de mezcla en comunicación fluida con la entrada de monómero y/o una entrada de iniciador, un puerto de catalizador que funciona para admitir catalizador en la zona de mezcla, y/o una salida de la zona de mezcla que funciona para liberar el catalizador (por ejemplo, catalizador mezclado con monómero y/o iniciador) en una cámara de reacción. En algunas realizaciones, puede ser deseable configurar y disponer la secuencia de una entrada de catalizador, una entrada de monómero, una entrada de iniciador, un dispositivo de mezcla, y/o un intercambiador de calor para reducir (por ejemplo, minimizar) las diferencias locales de concentración.

En algunas realizaciones, una entrada puede incluir un inyector. Por ejemplo, una entrada puede incluir un inyector de monómero. En algunas realizaciones, un inyector de monómero puede dispersar finamente monómero en una corriente de reacción que fluye de tal manera que la corriente de reacción es una fase única y/o sustancialmente una disolución de fase única y/o suspensión (por ejemplo, con el catalizador suspendido en la misma). Según algunas realizaciones, un inyector puede tener un cuerpo con una pluralidad de puertos de salida de fluido y/o puede estar colocado en una corriente de reacción que fluye de modo que inyecta flujos de material desde los puertos del cuerpo (por ejemplo, aguas arriba, en sentido transversal, y/o aguas abajo) en la corriente de reacción. En algunas realizaciones, se puede configurar y disponer un inyector para introducir material inyectado en una dirección aguas abajo o sustancialmente aguas abajo.

Según algunas realizaciones, un cuerpo de un inyector (por ejemplo, un inyector de monómero) puede tener una sección transversal, que cuando se ve desde arriba, tiene una forma circular y/o de donut. En algunas realizaciones, un cuerpo de un inyector puede tener una pluralidad de procesos (por ejemplo, 4, 10, o 12 brazos) teniendo cada proceso una pluralidad de puertos de salida. Los puertos de salida en un cuerpo y/o proceso de un inyector se pueden disponer, por ejemplo, en diferentes posiciones axiales.

Según algunas realizaciones, los inyectores se pueden situar en una corriente de reacción en cualquier orientación y los múltiples inyectores se pueden situar en diferentes posiciones axiales. Por ejemplo, los inyectores pueden

compensarse entre sí (por ejemplo, mirando hacia el reactor desde arriba) de modo que los materiales se inyectan sustancialmente en la totalidad de la sección transversal de la corriente de reacción.

En algunas realizaciones, un reactor puede incluir un mezclador mecánico (por ejemplo, un agitador, agitador de palas, mezclador estático). Por ejemplo, se puede situar un mezclador en o cerca de una o más de las entradas para agitar los ingredientes a medida que entran en la corriente de reacción. Según algunas realizaciones, cualquier material o combinación de materiales se puede mezclar y/o hacer reaccionar en una cámara de reacción. En algunas realizaciones, cualquier material o combinación de materiales se puede mezclar y/o hacer reaccionar en un tanque de agitación externa (por ejemplo, antes de entrar a una cámara de reacción). Por ejemplo, el catalizador se puede mezclar con el iniciador y/o el monómero se puede mezclar con el iniciador. En algunas realizaciones, puede ser deseable mezclar directamente catalizador y monómero.

### Intercambiador de Calor

Según algunas realizaciones cada reactor de flujo de circuito cerrado puede comprender uno o más intercambiadores de calor y, opcionalmente, las tuberías que los conectan entre sí y/o al resto del reactor. En algunas realizaciones un circuito de flujo cerrado se puede configurar con o sin tuberías de interconexión entre los componentes. En algunas realizaciones, puede ser deseable configurar cada elemento a lo largo de la trayectoria del flujo para que actúe como una zona de reacción. En tales realizaciones, las regiones en las que tiene lugar la transferencia de calor se pueden maximizar a expensas de las tuberías de conexión donde la transferencia es mínima o inexistente. En algunas realizaciones un intercambiador de calor puede comprender al menos una entrada de fluido de refrigeración y al menos una salida de fluido de refrigeración. Según algunas realizaciones, un intercambiador de calor puede comprender además al menos una entrada de corriente de reacción y al menos una salida de corriente de reacción. En algunas realizaciones, se puede configurar y disponer un reactor de manera que uno o más intercambiadores de calor representen más de aproximadamente el 60 % del volumen total del reactor, más de aproximadamente el 70 % del volumen total del reactor, más de aproximadamente el 75 % del volumen total del reactor, más de aproximadamente el 80 % del volumen total del reactor, más de aproximadamente el 85 % del volumen total del reactor, más de aproximadamente el 90 % del volumen total del reactor, más de aproximadamente el 95 % del volumen total del reactor, hasta aproximadamente el 100 % del volumen total del reactor. Por ejemplo, se puede configurar y disponer un reactor de tal manera que al menos aproximadamente un 60 % del volumen de un circuito de flujo cerrado en continuo puede estar en contacto de transferencia de calor con el al menos un intercambiador de calor.

En algunas realizaciones, se puede usar cualquier aparato de intercambio de calor, en cualquier configuración. Por ejemplo, un intercambiador de calor puede incluir un serpentín de enfriamiento colocado en un circuito de flujo cerrado. En otro ejemplo, un intercambiador de calor puede incluir un intercambiador de calor de carcasa y tubos colocado en un circuito de flujo cerrado en donde la corriente de flujo pasa a través de los tubos. En otro ejemplo, se puede configurar la totalidad del circuito de flujo cerrado como un intercambiador de calor introduciéndolo en una camisa de refrigeración o doble tubería. En algunas realizaciones, se puede usar un intercambiador de calor de carcasa y tubos con una carcasa que tiene una entrada y una salida para la mezcla de reacción, y una entrada y una salida para el medio de transferencia de calor (por ejemplo, agua, vapor, material SYLTHERM™ o medios suministrados por The Dow Chemical Company bajo la denominación DOWTHERM®). En algunas realizaciones, una mezcla de reacción puede fluir a través de una pluralidad de tubos de transferencia de calor dentro de la carcasa, mientras que el medio de transferencia de calor fluye sobre las superficies exteriores de los tubos transfiriendo el calor de reacción o de polimerización desde la mezcla de reacción. Según algunas realizaciones, una corriente de reacción puede fluir a través de la carcasa, mientras que el medio de transferencia de calor fluye a través de los tubos. En algunas realizaciones, una geometría deseable para el intercambiador de calor es la de un intercambiador de carcasa y tubos, con el fluido de proceso en el lado de los tubos (por ejemplo, para la eficiente transferencia de calor y/o la menor reducción de las presiones de funcionamiento de un proceso de fabricación de poliol).

En algunas realizaciones, la transferencia de calor en un intercambiador de calor se puede expresar según el siguiente balance de energía:

$$\rho \frac{V_{loop}}{\tau} \Delta H = UaV_{exchanger} \Delta T$$

(Eq. 1)

donde

$\rho$

es la densidad de la mezcla, kg/m<sup>3</sup> (lb/pie<sup>3</sup>)

$\tau$

es el tiempo medio de residencia, h

$\Delta H$

es la diferencia de entalpía entre las corrientes de entrada y salida, J/kg (Btu/lb)

$V_{Loop}$

es el volumen total del circuito cerrado, m<sup>3</sup> (pie<sup>3</sup>)

5  $V_{Exchanger}$

es el volumen del intercambiador de calor, m<sup>3</sup> (pie<sup>3</sup>)

U

es el coeficiente global de transferencia de calor, kW/m<sup>2</sup>·K (Btu/h·pie<sup>2</sup>·°F)

a

10 es el área de transferencia de calor por unidad de volumen, m<sup>-1</sup> (pie<sup>-1</sup>)

$\Delta T$

es la diferencia de temperatura promedio, K (°F)

El volumen total del circuito cerrado se puede estimar como:

$$V_{loop} = V_{exchanger} + V_{tan k} + V_{pump} + V_{piping}$$

(Eq. 2)

15 En algunas realizaciones, el tanque y el intercambiador de calor pueden ser dominantes, en donde una buena aproximación se puede expresar como sigue:

$$V_{loop} \approx V_{exchanger} + V_{tan k}$$

(Eq. 3)

En algunas realizaciones, un volumen del tanque puede ser mayor que, aproximadamente el mismo que, o menor que un volumen de intercambiador de calor. El balance de energía se puede reescribir como:

$$\rho \frac{\Delta H}{\tau \Delta T} = Ua \frac{V_{exchanger}}{V_{loop}}$$

(Eq. 4)

20 La combinación de los términos del lado derecho se puede denominar como la "velocidad de eliminación de calor volumétrica".

25 Para un reactor que comprende un depósito y un intercambiador de calor la velocidad de eliminación de calor volumétrica se puede estimar de la siguiente manera. Durante la producción del poliol, un coeficiente de transferencia de calor puede ser 200 Btu/h·pie<sup>2</sup>·°C. El área de transferencia de calor por unidad de volumen en una geometría cilíndrica como la de un intercambiador de calor de carcasa y tubos se puede calcular en términos de diámetro de tubo como:

$$a = \frac{4}{d}$$

(Eq. 5)

30 Suponiendo tubos de 0,0508 m (2 pulgadas), el área de transferencia de calor es 78,74 m<sup>-1</sup> (24 pie<sup>-1</sup>). En la configuración del ejemplo específico mostrada en la Figura 1, el volumen del intercambiador de calor puede ser sólo un 10 % del volumen total del circuito cerrado. Bajo esas condiciones, la velocidad de eliminación de calor volumétrica es de 480 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°C. Cuando se elimina el tanque, como se ilustra, por ejemplo, en la Figura 2, la velocidad de eliminación de calor volumétrica se puede elevar a 4.800 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°C. El aumento de la velocidad de eliminación de calor volumétrica puede permitir valores más bajos del tiempo de residencia promedio y de la diferencia de temperatura promedio. Tiempos de residencia promedios más bajos pueden corresponder a menores volúmenes totales de circuito cerrado y/o a mayores velocidades de producción.

35

**Bomba(s)**

5 En algunos sistemas, un reactor de circuito de flujo cerrado puede comprender una o más bombas (por ejemplo, en un circuito de flujo cerrado). Una bomba puede bombear al menos una parte de una corriente de reacción al menos a una parte de la trayectoria alrededor de un circuito de flujo cerrado. Por ejemplo, una bomba puede bombear al menos a una parte de una corriente de reacción desde un intercambiador de calor a una salida de producto. Una bomba puede bombear hasta la totalidad de la corriente de reacción alrededor de hasta la totalidad del circuito de flujo cerrado.

**Reactor Tubular**

10 En algunas realizaciones, un polímero producto que fluye desde una salida de producto puede incluir el(los) deseable(s) poliol(es) de éter y uno o más de otros materiales. El uno o más de otros materiales puede incluir, por ejemplo, disolvente, subproductos insaturados, y/o monómero. Ejemplos adicionales incluyen contaminantes/impurezas en las materias primas sin reaccionar. Estos materiales se pueden eliminar (por ejemplo, convertir, consumir y/o reducir o eliminar de otra manera), en su totalidad o en parte usando elementos de procesamiento aguas abajo (por ejemplo, desgasificadores, secadores agitados horizontalmente, y/o extrusores desgasificadores). En algunas realizaciones, una presión en una cámara de reacción puede ser suficiente para mantener una corriente de reacción como una única fase o sustancialmente como una única fase (por ejemplo, fase líquida). Por ejemplo, una presión de la cámara de reacción puede estar por encima de aproximadamente 0,620 MPa (90 psig), por encima de aproximadamente 0,689 MPa (100 psig), por encima de aproximadamente 0,827 MPa (120 psig), por encima de aproximadamente 1,034 MPa (150 psig), por encima de aproximadamente 1,206 MPa (175 psig), por encima de aproximadamente 1,378 MPa (200 psig), por encima de aproximadamente 2,068 MPa (300 psig), por encima de aproximadamente 2,757 MPa (400 psig), y/o por encima de aproximadamente 3,447 MPa (500 psig). En algunas realizaciones, una presión de la cámara de reacción puede ser de hasta aproximadamente 4,136 MPa (600 psig) o superior. La presión del reactor se puede controlar en cualquier parte del sistema. Por ejemplo, se puede usar una válvula de control de presión en la línea de salida de producto del circuito cerrado para mantener la presión de succión de la bomba.

25

30 En sistemas con catalizadores suficientemente activos (por ejemplo, un catalizador de cianuro de metal doble), se puede configurar un aparato para la alcoxilación para que esté en comunicación fluida con al menos un reactor tubular. Por ejemplo, al menos un reactor tubular puede estar en comunicación fluida con una salida de producto. Un reactor tubular se puede configurar y disponer para eliminar (por ejemplo, convertir, consumir, y/o reducir o eliminar de otra manera) el monómero sin reaccionar, si existe, en la corriente de producto. Puede ser deseable un reactor tubular al final del proceso o, durante la producción de los copolímeros de bloque, por ejemplo, cuando un monómero que se ha usado en un reactor de flujo de circuito cerrado no se desea en el reactor de flujo de circuito cerrado que sigue a continuación.

**Mezclador**

35 Según algunas realizaciones, un reactor puede comprender uno o más mezcladores. Un mezclador se puede configurar y disponer para reducir (por ejemplo, minimizar) diferencias locales de concentración entre materiales en un circuito de flujo cerrado. Un mezclador puede comprender, por ejemplo, uno o más agitadores configurados y dispuestos para mezclar uno o más componentes de la corriente de reacción. En algunas realizaciones, un mezclador puede comprender deflectores y/u otros contornos de circuito de flujo cerrado que mezclan uno o más componentes de la corriente de reacción. En algunas realizaciones, un mezclador que comprende deflectores y/o contornos de circuito de flujo cerrado puede comprender además un agitador.

40

45 Según algunas realizaciones, la mezcla turbulenta de las corrientes líquidas (por ejemplo, dos corrientes líquidas) se puede llevar a cabo usando un mezclador en forma de T, un mezclador de chorro, un mezclador estático, y/o un mezclador mecánico en línea. Por ejemplo, se puede seleccionar un mezclador de un mezclador estático y un mezclador mecánico en línea. En algunas realizaciones, un mezclador estático puede ser simple, compacto, y/o energéticamente eficiente. Según algunas realizaciones, la mezcla completa se puede conseguir con un mezclador estático de vórtice en aproximadamente cinco diámetros de tubo de longitud (por ejemplo, en 25 cm en un tubo con un diámetro de 5 cm) a números de Reynolds de aproximadamente 10.000 y superiores. Por ejemplo, un Vortex de Alta Eficiencia (HEV, del inglés High Efficiency Vortex) puede llegar a un campo de flujo completamente desarrollado a  $Re = 10.000$ . En algunas realizaciones, el volumen de un mezclador puede ser insignificante en comparación con el volumen combinado de otros componentes de un circuito cerrado.

50

**Almacenamiento**

55 Según algunas realizaciones, un aparato puede comprender una o más cámaras. Como ya se ha indicado, por ejemplo, un aparato puede incluir una cámara de reacción configurada y dispuesta para permitir una reacción de alcoxilación. En algunas realizaciones, un aparato puede incluir además una cámara de catalizador en comunicación fluida con una o más entradas de catalizador y/o una cámara de iniciador en comunicación fluida con una o más entradas de iniciador. Un aparato puede incluir una cámara de producto en comunicación fluida con una salida de producto y/o un reactor tubular. Según algunas realizaciones, se pueden configurar y disponer una cámara de

catalizador, una cámara de iniciador, y/o una cámara de producto para almacenar el(los) material(es) contenido(s) en la misma.

### Composiciones

#### **Catalizador**

5 Algunas realizaciones, métodos, aparatos, y sistemas pueden usar uno o más catalizadores de alcoxilación. Por ejemplo, pueden ser deseables catalizadores que favorezcan el crecimiento de moléculas cortas de poliálcool (por ejemplo, pueden ser deseables catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC)) cuando se desea y/o requiere un intervalo estrecho de distribución de pesos moleculares del producto poliálcool. Según algunas realizaciones, un catalizador de DMC puede comprender un metal seleccionado de potasio, cinc, cobalto, hierro, cromo, platino y/o iridio. Por ejemplo, un DMC puede incluir hexacianocobaltato de cinc  $Zn_2[Co(CN)_6]_2$  preparado, en parte, a partir de hexacianocobaltato de potasio  $K_3[Co(CN)_6]$  y una sal de cinc. En algunas realizaciones, la aplicación final puede dictar el tipo de catalizador a usar.

15 En algunas realizaciones, un catalizador puede comprender un catalizador activado. Por ejemplo, se puede activar un catalizador antes de su introducción a un reactor (por ejemplo, antes de llegar a una entrada de catalizador). Por ejemplo, se puede activar un catalizador tras su introducción a un reactor (por ejemplo, en una entrada de catalizador). Por ejemplo, se puede activar un catalizador después de su introducción a un reactor (por ejemplo, en una cámara de reacción dentro de un reactor). En algunas realizaciones, un catalizador (por ejemplo, un catalizador de DMC) puede estar presente en una corriente de reacción a una concentración de desde aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 100 ppm, de aproximadamente 2 ppm a aproximadamente 50 ppm, y/o de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 25 ppm.

25 En algunas realizaciones, un compuesto de DMC puede comprender un producto de reacción de una sal de metal soluble en agua y una sal de cianuro de metal soluble en agua. Una sal de metal soluble en agua puede tener la fórmula general  $M(X)_n$  en la que M es un metal y X es un anión. M se puede seleccionar de Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) y Cr(III). En algunas realizaciones, puede ser deseable que M se seleccione de Zn(II), Fe(II), Co(II) y Ni(II). X puede ser un anión seleccionado de un haluro, un hidróxido, un sulfato, un carbonato, un cianuro y un oxalato, un tiocianato, un isocianato, un isotiocianato, un carboxilato y un nitrato. El valor de n puede variar de 1 a 3 y satisface el estado de valencia de M. Ejemplos de sales de metal adecuadas pueden incluir, sin limitación, cloruro de cinc, bromuro de cinc, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de hierro (II), bromuro de hierro (II), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), formiato de níquel (II), nitrato de níquel (II) y similares, y mezclas de los mismos.

35 Una sal de metal soluble en agua puede tener la fórmula general  $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$  en la que M' se puede seleccionar de Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V), y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones puede ser deseable para M' que se seleccione de Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III), Ni(II), y combinaciones de los mismos. En la fórmula, Y puede ser un ion de metal alcalino o un ion de metal alcalinotérreo. A puede ser un ion seleccionado del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato y nitrato. Tanto a como b son números enteros iguales a, o mayores de 1. Además, la suma de las cargas de a, b y c iguala la carga de M'. Ejemplos de sal cianuro de metal adecuada incluyen, sin limitación, hexacianocobaltato(III) de potasio, hexacianoferrato(II) de potasio, hexacianoferrato(III) de potasio, hexacianocobaltato(III) de calcio, hexacianocobaltato(III) de litio y similares.

40 Ejemplos de un compuesto de cianuro de metal doble pueden incluir, sin limitación, hexacianocobaltato(III) de cinc, hexacianoferrato(III) de cinc, hexacianoferrato(II) de níquel, y/o hexacianocobaltato(III) de cobalto. En algunas realizaciones, puede ser deseable usar hexacianocobaltato(III) de cinc.

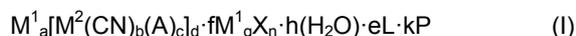
45 Según algunas realizaciones, un catalizador de DMC sólido puede incluir un agente complejante orgánico. En general, puede ser deseable (por ejemplo, necesario) que un agente complejante sea relativamente soluble en agua. Ejemplos de algunos agentes complejantes adecuados se elaboran en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 5.158.922. Se puede añadir un agente complejante durante la preparación y/o inmediatamente después de la precipitación del catalizador. Se puede usar una cantidad en exceso de agente complejante. Un agente complejante puede comprender un compuesto orgánico que contiene heteroátomos y es soluble en agua que puede formar un complejo con un compuesto de cianuro de metal doble. Por ejemplo, agentes complejantes pueden incluir alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y mezclas de los mismos. Realizaciones de ejemplos específicos de un agente complejante pueden incluir, sin limitación, un alcohol alifático soluble en agua seleccionado de etanol, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, alcohol sec-butílico y alcohol terc-butílico. En algunas realizaciones, puede ser deseable usar un agente complejante que comprende alcohol terc-butílico.

55 En algunas realizaciones, un catalizador de DMC sólido puede incluir de aproximadamente 5 a aproximadamente 80 % en peso, basado en la cantidad de catalizador, de un poliéter. Por ejemplo, puede ser deseable incluir de

aproximadamente 10 a aproximadamente 70 % en peso del poliéter. Puede ser deseable incluir de aproximadamente 15 a aproximadamente 60 % en peso del poliéter.

En algunas realizaciones, un poliol de poliéter puede tener (por ejemplo, una media) de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 funcionalidades hidroxilo. En algunas realizaciones, un poliol de poliéter puede tener un peso molecular (por ejemplo, un peso molecular promedio en número) de aproximadamente 200 a aproximadamente 10.000. En algunas realizaciones, un poliol de poliéter se puede preparar polimerizando un epóxido en presencia de un iniciador que contiene hidrógeno activo y un catalizador básico, ácido u organometálico (por ejemplo, un catalizador de DMC). Ejemplos de un poliol de poliéter pueden incluir, sin limitación, poli(propilenglicol)es, poli(etilenglicol)es, polioles de poli(oxipropileno) terminados en OE, polioles mixtos OE-OP, polímeros de óxido de butileno, copolímeros de óxido de butileno con óxido de etileno y/u óxido de propileno, éteres de politetrametilenglicoles, y similares. Ejemplos de un poliol de poliéter pueden incluir, sin limitación, tripropilenglicol, trietilenglicol, tetrapropilenglicol, tetraetilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol, monoalquil y dialquil éteres de glicoles y poli(alquilenglicoles), y similares. En algunas realizaciones, se pueden usar poli(propilenglicol)es y poli(etilenglicol)es que tienen pesos moleculares promedio en número en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 500. Según algunas realizaciones, en un catalizador de cianuro de metal doble se puede usar un agente complejante orgánico y un poliéter.

En algunas realizaciones, un compuesto DMC puede tener la fórmula general I como catalizador:



en donde:

20  $M^1$  es al menos un ion metálico seleccionado del grupo que consiste en  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Si^{2+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Ru^{3+}$ ,

$M^2$  es al menos un ion metálico seleccionado del grupo que consiste en  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Ir^{3+}$ ,

25 A y X son cada uno, independientemente uno de otro, un anión seleccionado del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitroxilo, hidrogenosulfato, fosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato e hidrogenocarbonato,

L es un ligando miscible en agua seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonatos, ureas, amidas, aminas primarias, secundarias y terciarias, ligandos que tienen un nitrógeno de piridina, nitrilos, sulfuros, fosfuros, fosfitos, fosfanos, fosfonatos y fosfatos,

k es un número fraccionario o entero mayor o igual que cero,

P es un aditivo orgánico,

a, b, c, d, g y n se seleccionan de modo que el compuesto (I) sea eléctricamente neutro, pudiendo c ser 0,

e es el número de moléculas de ligando y es un número fraccionario o entero mayor que 0 o es 0, y

35 f y h son cada uno, independientemente uno de otro, un número fraccionario o entero mayor que 0 o 0.

Ejemplos de un aditivo orgánico P pueden incluir, sin limitación, poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquilenglicol y sorbitán, éteres de polialquilenglicol y glicidilo, poli(acrilamida), poli(acrilamida-co-ácido acrílico), ácido poliacrílico, poli(acrilamida-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), acrilatos de polialquilo, metacrilatos de polialquilo, polivinil metil éter, polivinil etil éter, acetato de polivinilo, alcohol de polivinilo, poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinil metil cetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquilen iminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietil celulosa, poli(acetatos), compuestos iónicos con actividad superficial y compuestos iónicos con actividad interfacial, ácidos biliares o sus sales, ésteres o amidas, ésteres carboxílicos de alcoholes polivalentes y glicósidos.

45 Ejemplos de algunos catalizadores de DMC y su preparación se pueden encontrar en los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números U.S. 3.427.334; 3.941.849; 4.477.589; 5.158.922; 5.470.813; 5.482.908; y 7.348.460.

### Monómero/Iniciador

Según algunas realizaciones de la descripción, los métodos, aparatos y sistemas se pueden llevar a la práctica con uno o más tipos de monómeros. En algunas realizaciones, un monómero se puede seleccionar de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxidos de elevado peso molecular, y mezclas de los mismos. Un iniciador puede incluir un monol o poliol de diverso peso molecular y/o funcionalidad. Por ejemplo, un precursor de iniciador de polialcohol se puede seleccionar de etilenglicol, propilenglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilol propano, 1,1,1-trimetilol

etano, 1,2,3-trihidroxibutano, pentaeritritol, xilitol, arabitól, manitol, 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol, 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol sacarosa, sorbitol, un glucósido de alquilo (por ejemplo, glucósido de metilo y glucósido de etilo), y mezclas de los mismos. Un iniciador puede tener un peso molecular (por ejemplo, peso molecular promedio) de desde aproximadamente 30 a aproximadamente 900 daltons, de aproximadamente 50 a aproximadamente 900 daltons, y/o de aproximadamente 70 a aproximadamente 900 daltons o más.

Un precursor de iniciador puede comprender un aceite vegetal, un aceite vegetal modificado, una grasa animal, una grasa animal modificada, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, un precursor de iniciador puede incluir una grasa animal o aceite vegetal con un triglicérido que, tras saponificación con una base (por ejemplo, NaOH) produce glicerol y ácidos grasos, al menos algunos de los cuales comprenden al menos un doble enlace (por ejemplo, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido araquidónico, y/o ésteres de alquilo de los mismos). Algunos ejemplos de precursores de iniciador y métodos de funcionalización de precursores de iniciador se pueden encontrar en la Solicitud Internacional WO 2006/047436.

En algunas realizaciones, se puede operar un reactor con una cantidad controlada de óxido presente. Por ejemplo, se puede operar un reactor por debajo de una concentración umbral de óxido sin reaccionar. Se puede seleccionar un umbral de tal manera que si se produce una pérdida de la situación de enfriamiento, el aumento de la temperatura adiabática de la mezcla de reacción no se acercará y/o alcanzará la temperatura a la que se descompone rápidamente un políeter (por ejemplo, mayor de 250 °C). Un umbral deseado se puede determinar empíricamente o seleccionar a partir de materiales de referencia existentes. Por ejemplo, un 15 por ciento de óxido de propileno sin reaccionar puede ser el peor caso de mezcla de reacción para un reactor de proceso de polioli que funciona a una temperatura máxima de reacción de 120 °C. Cuando se usa un catalizador de cianuro de metal doble, menos de un 5 % de óxido sin reaccionar (por ejemplo, menos de un 2 %) puede producir polioles con una distribución estrecha de peso molecular (por ejemplo, la más estrecha).

En algunas realizaciones, menos de un 2 % de óxido sin reaccionar puede corresponder a relaciones de recirculación de 100 y por encima cuando el circuito cerrado tiene un único punto de alimentación y un punto de salida y el peso molecular del producto de polioli es 10 veces mayor que el peso molecular del iniciador. Según algunas realizaciones de la descripción, se pueden calcular las relaciones de recirculación correspondientes a circuitos cerrados con múltiples puntos de alimentación y de salida, y con diferentes combinaciones de pesos moleculares del iniciador y del producto.

#### **Disolvente**

En algunas realizaciones, los métodos, aparatos y sistemas, según algunas realizaciones de la descripción, se pueden llevar a la práctica con uno o más disolventes (por ejemplo, disolventes inertes). Ejemplos de disolventes pueden incluir, sin limitación, hidrocarburos alifáticos y aromáticos (por ejemplo, tolueno, hexanos) y/o éteres (por ejemplo, tetrahidrofurano). Según algunas realizaciones, un disolvente (por ejemplo, un disolvente inerte) se puede incluir en la producción de un lote inicial de polioli y/o en los posteriores lotes de polioli. Por ejemplo, se puede usar un disolvente inerte con un iniciador añadido de forma continua para producir un lote inicial de polioli.

#### **Producto**

Una composición de producto producida según algunas realizaciones de la descripción puede comprender polioles de poliéter dentro de un intervalo de pesos moleculares. Por ejemplo, una composición de producto puede comprender polioles de poliéter con pesos moleculares de aproximadamente 400 a 40.000 daltons. En algunas realizaciones, se pueden configurar un reactor y/o condiciones de reacción para producir una composición de producto que comprenda polioles de poliéter con un intervalo estrecho de pesos moleculares. Esto se puede evaluar por cualquier métrica adecuada de distribución de pesos moleculares. Por ejemplo, un índice de polidispersidad de una composición de producto puede ser de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 2,0.

Según algunas realizaciones se puede alcanzar un bajo nivel de cadenas insaturadas monofuncionales. Por ejemplo, un polioli puede comprender menos de aproximadamente 0,05 meq/g de cadenas insaturadas monofuncionales, menos de aproximadamente 0,01 meq/g de cadenas insaturadas monofuncionales, menos de aproximadamente 0,005 meq/g de cadenas insaturadas monofuncionales, y/o menos de aproximadamente 0,001 meq/g de cadenas insaturadas monofuncionales. En algunas realizaciones, una composición de producto que sale de un circuito de flujo cerrado a través de una salida de producto (por ejemplo, antes del procesado posterior al circuito de flujo cerrado) puede comprender menos de aproximadamente un 10 por ciento en peso del monómero sin reaccionar, menos de aproximadamente un 5 por ciento en peso del monómero sin reaccionar, menos de aproximadamente un 1 por ciento en peso del monómero sin reaccionar, y/o menos de aproximadamente un 0,3 por ciento en peso del monómero sin reaccionar.

#### **Métodos**

Según algunas realizaciones, un método de formación un polioli puede incluir proporcionar un reactor, proporcionar una corriente de reacción en el reactor, proporcionar un monómero en la corriente de reacción (por ejemplo, a través de una entrada de monómero), proporcionar un iniciador en la corriente de reacción (por ejemplo, a través de una entrada de iniciador), proporcionar un catalizador (por ejemplo, un catalizador de DMC) en la corriente de reacción

(por ejemplo, a través de la entrada de catalizador), poner en contacto la corriente de reacción con el intercambiador de calor en condiciones que permitan que se elimine la energía térmica de la corriente de reacción, bombear la corriente de reacción alrededor del circuito de flujo cerrado con la bomba. En algunas realizaciones, las cantidades de catalizador, monómero (por ejemplo, óxido), y/o iniciador (por ejemplo, diol, triol) previstas en la corriente de reacción pueden ser independientes entre sí o interdependientes unas con otras (por ejemplo, ajustadas estequiométricamente). En algunas realizaciones, un reactor puede incluir un circuito de flujo cerrado en continuo en el que circula al menos una parte de la corriente de reacción.

Según algunas realizaciones, la relación de recirculación puede ser tan alta como sea posible para una combinación elegida de agente iniciador y producto, de tal manera que se reduzcan y/o minimicen la dispersión en la concentración del monómero y/o en la temperatura de la cámara de reacción. Según estas realizaciones, la dispersión puede ser la máxima variación punto a punto dentro de un circuito de flujo cerrado de un reactor. Por ejemplo, la dispersión en la concentración del monómero puede ser igual a o menos de aproximadamente un 5 por ciento en peso, igual a o menos de aproximadamente un 2 por ciento en peso, y/o igual a o menos de aproximadamente un 1 por ciento en peso. La dispersión en la temperatura de la cámara de reacción (por ejemplo, la temperatura del circuito de flujo cerrado) puede ser, por ejemplo, igual a o menos de 100 °C, igual a o menos de 50 °C, igual a o menos de 20 °C, igual a o menos de 10 °C, igual a o menos de 5 °C, y/o igual a o menos de 2 °C. En algunas realizaciones, la dispersión en la concentración del monómero puede ser menor de un 1 % y/o la dispersión en la temperatura puede ser menos de 5 °C tanto en la dirección de flujo y en la dirección de la transferencia de calor. En algunas realizaciones, bajas dispersiones en la concentración del monómero y en la temperatura de salida pueden producir polioli(es) de poliéter con propiedades deseables (por ejemplo, distribución del peso molecular y/o homogeneidad del polímero).

Según algunas realizaciones de la descripción, los métodos de producción de polioles de poliéter se pueden llevar a cabo a fin de minimizar y/o eliminar regiones de punto frío ricas en monómero. En algunas realizaciones, los métodos de producción de polioli de poliéter se pueden llevar a cabo de manera que el calor se elimine de forma eficiente (por ejemplo, permitiendo la desvinculación de la concentración del monómero sin reaccionar y de la temperatura del reactor). Los métodos de producir polioli de poliéter se pueden llevar a cabo, según algunas realizaciones, de manera que se controlen los parámetros del proceso (por ejemplo, temperatura, presión, tiempo de residencia, caudales y velocidad de la bomba) y se consiga una mezcla efectiva de los reactivos. Por ejemplo, los métodos de producir polioli de poliéter se pueden llevar a cabo de manera que se mantenga o sustancialmente se mantenga una única fase y se evite la presencia de una fase de vapor distinta dentro de la corriente de reacción.

En algunas realizaciones, una corriente de reacción puede fluir de una manera turbulenta, de una manera sustancialmente turbulenta, de una manera laminar, y/o de una manera sustancialmente laminar. En algunas realizaciones, el flujo de una corriente de reacción puede estar dentro de un régimen de transición entre el flujo sustancialmente turbulento y el flujo sustancialmente laminar. En algunas realizaciones, se puede configurar y disponer un intercambiador de calor para producir un flujo de corriente de reacción con buenas propiedades de transferencia de calor. Según algunas realizaciones, un flujo de corriente de reacción puede tener un número de Reynolds de hasta o por encima de aproximadamente 2.000. Por ejemplo, el flujo de la corriente de reacción puede tener un número de Reynolds de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 50.000, de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 100.000, de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 500.000, y/o de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 1.000.000.

En algunas realizaciones, se puede conseguir una velocidad de producción de producto polímero por unidad de volumen y por hora de al menos aproximadamente 0,08 kg/h·L (0,7 libras por hora por galón de volumen del reactor), al menos aproximadamente 0,2 kg/h·L (1,7 libras por hora por galón de volumen del reactor), al menos aproximadamente 0,6 kg/h·L (5 libras por hora por galón de volumen del reactor), al menos aproximadamente 1,4 kg/h·L (12 libras por hora por galón de volumen del reactor), y/o al menos aproximadamente 2 kg/h·L (17 libras por hora por galón de volumen del reactor). En algunas realizaciones, se puede configurar y disponer y/o hacer funcionar un reactor de tal manera que el tiempo de residencia sea de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 300 minutos. Según algunas realizaciones, puede ser deseable configurar y disponer un reactor que tenga tiempos de residencia más cortos o más largos (por ejemplo, mediante el uso de un catalizador de la actividad adecuada).

Según algunas realizaciones, la configuración del reactor y/o las condiciones de funcionamiento para un proceso de flujo de circuito cerrado en continuo pueden estar relacionadas con (por ejemplo, determinadas por, dependientes de) el peso molecular del agente iniciador y/o con el peso molecular del producto correspondiente. Por ejemplo, la relación entre los pesos moleculares del iniciador y del producto se puede expresar como sigue:

$$\frac{s}{MW_s} = \frac{1}{MW_p}$$

(Eq. 6)

en donde s es la fracción en peso del iniciador en la alimentación fresca, MWs es el peso molecular del iniciador, y MWp es el peso molecular del producto de polioli. Por ejemplo, cuando el iniciador es 400 g/mol y el producto es

4.000 g/mol, la alimentación puede contener un 10 % de iniciador y un 90 % de monómero. En este caso, se puede elegir una relación de recirculación para obtener las deseables y/o óptimas propiedades del producto.

En la Figura 3 se muestra un ejemplo de realización de una configuración de reactor con una única corriente de alimentación y una corriente de producto. La concentración de los diferentes componentes en varios puntos de un circuito cerrado se puede calcular usando la notación mostrada, que supone una (1) libra de material que entra o sale del circuito cerrado. Como se muestra en la Figura 4, la fracción del polímero en la corriente de reacción antes de la reacción (por ejemplo, la que retorna al reactor) se puede representar como  $p$ . Por lo tanto, la cantidad de monómero en la corriente de reacción antes de la reacción se puede expresar como  $1-p$ . De manera similar, las fracciones del polímero y del monómero en la alimentación fresca se pueden representar como  $s$  y  $1-s$ , respectivamente. Las fracciones del polímero y del monómero en el producto final se pueden representar como  $r$  y  $1-r$ , respectivamente. Una relación de recirculación puede ser la relación correspondiente al material que circula alrededor de un circuito cerrado. En el punto de adición de la alimentación, la cantidad de monómero que viene en la alimentación fresca y la que viene en la corriente de recirculación pueden ser iguales a la cantidad de monómero que sale de la corriente de recirculación:

$$(R-1)(1-r) + (1-s) = R(1-p)$$

(Eq. 7)

en donde,  $s$  es la fracción en peso del iniciador en la alimentación fresca,  $r$  es la fracción del polímero en el producto final (después de la reacción), y  $R$  es la relación de recirculación. La Ecuación 6 se puede resolver para  $p$  como sigue:

$$p = \frac{s + r(R-1)}{R}$$

(Eq. 8)

o

$$p = r \left[ 1 - \frac{\left( \frac{1-s}{r} \right)}{R} \right]$$

(Eq. 9)

La Tabla 1 presenta unos pocos ejemplos ilustrativos de cuando la corriente de producto contiene 99 % de polímero ( $r = 0,99$ ), la alimentación fresca contiene un 10 % de iniciador ( $s = 0,10$ ), y la relación de recirculación es como la mostrada. De ese modo, a medida que la corriente de recirculación circula alrededor del reactor de circuito de flujo cerrado, la concentración del monómero cambia de 9,9 % a 1 %, si la relación de recirculación es 10. Del mismo modo, la concentración del monómero cambia del 2 % al 1 %, si la relación de recirculación es 100. El valor más alto se puede encontrar en o cerca de la entrada del monómero y el valor más bajo se puede encontrar en la salida del producto. Según algunas realizaciones, a mayor relación de recirculación, menor es la diferencia en la concentración del monómero sin reaccionar entre la entrada del intercambiador de calor y las corrientes de salida.

**Tabla 1**

$R$	$p$	$1 - p$
2	0,5450	0,4550
10	0,9010	0,0990
20	0,9455	0,0545
50	0,9722	0,0278
100	0,9811	0,0189

En la Figura 5 se muestra una realización de un ejemplo específico en la que un reactor comprende dos intercambiadores de calor en serie, dos corrientes iguales de alimentación, y dos corrientes iguales de productos. En el punto de adición de una de las alimentaciones, la cantidad de monómero que entra en la alimentación fresca y en la corriente de recirculación es igual a la cantidad del monómero que sale en la corriente de recirculación:

$$(2R-1)(1-r) + (1-s) = 2R(1-p)$$

(Eq. 10)

La Ecuación 9 se puede resolver para p como sigue:

$$p = \frac{s + r(2R-1)}{2R}$$

(Eq. 11)

Esta configuración tendrá los mismos valores de s, r, y p como la configuración con un único intercambiador de calor, pero la mitad de la relación de recirculación. Del mismo modo, la ampliación a N intercambiadores de calor puede permitir una reducción en la relación de recirculación en un factor de 1/N.

Los experimentos con catalizadores de cianuro de metal doble realizados en relación con la presente descripción han mostrado que pueden dar como resultado las deseables propiedades de producto cuando se minimizan la dispersión en la temperatura y la dispersión en la concentración del monómero alrededor del circuito cerrado. Según algunas realizaciones, la dispersión en la temperatura y/o la dispersión en la concentración del monómero alrededor del circuito cerrado se pueden minimizar haciendo funcionar un reactor a una alta relación de recirculación. Por ejemplo, una relación de recirculación puede ser igual a o mayor de aproximadamente 10, igual a o mayor de aproximadamente 20, igual a o mayor de aproximadamente 50, igual a o mayor de aproximadamente 75, igual a o mayor de aproximadamente 100, y/o igual a o mayor de aproximadamente 500. En algunas realizaciones, la dispersión en la temperatura y/o la dispersión en la concentración del monómero alrededor del circuito cerrado se pueden minimizar usando un reactor con múltiples puntos de adición de monómero y de eliminación de producto. Según algunas realizaciones, un proceso realizado a una relación de recirculación más alta puede estar asociado con una mayor velocidad de reacción del fluido y/o una mayor velocidad de transferencia de calor para la eliminación del calor de reacción.

Para fluidos viscosos bajo convección forzada, los coeficientes globales de transferencia de calor puede ser de aproximadamente 0,05678 kW/m<sup>2</sup>·K (10 Btu/h·pie<sup>2</sup>·°F) a aproximadamente 0,5678 kW/m<sup>2</sup>·K (100 Btu/h·pie<sup>2</sup>·°F). Cuando tales fluidos circulan a través de tubos de diámetro interno de 0,0508 m (2 pulgadas), por ejemplo, estos corresponden a una velocidad de eliminación de calor volumétrico de 4,44 a 44,4 kW/m<sup>3</sup>·K (240 a 2.400 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°F). En algunas realizaciones, el calor que se libera en la polimerización del óxido de propileno es aproximadamente 331,19 kW-h/m<sup>3</sup> (32.000 BTU/pies<sup>3</sup>). Un escenario del peor caso de corrientes de alimentación que entran en el reactor a la misma temperatura que la temperatura de reacción daría lugar a un valor de 13 a 133 h·°F para el producto del tiempo de residencia y de la diferencia de temperaturas entre el fluido de proceso y el refrigerante. Por lo tanto, para el máximo rendimiento, se puede minimizar la dispersión en la temperatura en la dirección de la transferencia de calor al más alto coeficiente de transferencia de calor posible, lo que puede ser deseable para las propiedades óptimas del producto.

En algunas realizaciones, el tiempo de residencia se puede expresar como el volumen del reactor del lado del proceso en metros cúbicos (galones) dividido por la velocidad global de rendimiento del reactor volumétrica en metros cúbicos por minuto (galones por minuto). El tiempo de circulación, en algunas realizaciones, se puede expresar como el volumen del reactor del lado del proceso en metros cúbicos (galones) dividido por la velocidad de rendimiento volumétrico de la bomba de recirculación en metros cúbicos por minuto (galones por minuto). La relación de recirculación se puede expresar como el tiempo de residencia en minutos dividido por el tiempo de circulación en minutos. Una velocidad de eliminación de calor volumétrica se puede expresar como el coeficiente de transferencia de calor del proceso, U, en kW/m<sup>2</sup>·K (Btu/h·pies<sup>2</sup>·°F), multiplicada por el área de intercambio de calor, A, en metros cuadrados (pies cuadrados), del aparato de intercambio de calor dividido por el volumen total del sistema reactor, en metros cúbicos (pies cúbicos). Para tener el beneficio de la presente descripción cualquiera con experiencia ordinaria en la técnica puede apreciar que en algunas realizaciones puede ser deseable la consistencia en cuanto a si se usan parámetros externos o del lado del proceso en los cálculos y determinaciones de U y del área de la superficie. En algunas realizaciones, los cálculos contenidos en la presente memoria se basan en las áreas de superficie exteriores y diámetros exteriores de los tubos de intercambio de calor, serpentinas, etc. ya sea que la mezcla del reactor fluye a través de dichos tubos, serpentines, etc. o no.

Según algunas realizaciones, un sistema y/o aparato de alcoxilación puede tener una velocidad de eliminación de calor volumétrica igual a o mayor de aproximadamente 1,57 kW/m<sup>3</sup>·K (85 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°F), igual a o mayor de aproximadamente 2,77 kW/m<sup>3</sup>·K (150 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°F), igual a o mayor de aproximadamente 6,47 kW/m<sup>3</sup>·K (350 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°F), igual a o mayor de aproximadamente 7,4 kW/m<sup>3</sup>·K (400 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°F), igual a o mayor de aproximadamente 11,1 kW/m<sup>3</sup>·K (600 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°F), igual a o mayor de aproximadamente 22,2 kW/m<sup>3</sup>·K (1.200

Btu/h·pie<sup>3</sup>·°F), igual a o mayor de aproximadamente 37 kW/m<sup>3</sup>·K (2.000 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°F), y/o igual a o mayor de aproximadamente 46,25 kW/m<sup>3</sup>·K (2.500 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°F), y/o igual a o mayor de aproximadamente 55,5 kW/m<sup>3</sup>·K (3.000 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°F), y/o igual a o mayor de aproximadamente 64,75 kW/m<sup>3</sup>·K (3.500 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°F).

5 El intervalo de temperatura de reacción puede depender, al menos en parte, del(de los) catalizador(es) usado(s). Por ejemplo, el intervalo de temperatura de reacción para un catalizador de DMC puede ser de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 200 °C (por ejemplo, de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 160 °C). En algunas realizaciones, un menor intervalo de temperatura del catalizador de DMC puede hacer que sea más difícil alcanzar menos de un 2 % de óxido sin reaccionar. Un mayor intervalo de temperatura del catalizador de DMC puede favorecer reacciones no deseadas, que incluyen, por ejemplo, la transferencia de cadena al monómero, la desactivación del catalizador, y la descomposición del producto.

10 Según algunas realizaciones, una diferencia de temperatura entre un fluido de proceso y un refrigerante puede ser menor de aproximadamente 50 °C y/o menor de aproximadamente 5 °C, por ejemplo, para evitar las dispersiones de la temperatura en la dirección de la transferencia de calor. Una diferencia de aproximadamente 5 °F (2,8 °F) puede dar lugar a tiempos de residencia promedios en el circuito cerrado de 2,6 h y por encima cuando la alimentación entra a la temperatura del contenido del reactor. En algunas realizaciones, se puede reducir el límite inferior para el tiempo medio de residencia a 1 hora o menos, introduciendo la alimentación a una temperatura que esté por debajo de la temperatura del reactor y/o aumentando la velocidad del flujo (por ejemplo, para mejorar los coeficientes de transferencia de calor). En algunas realizaciones, se pueden conseguir mayores velocidades de flujo a mayores relaciones de recirculación y/o en los intercambiadores de calor con diámetros de tubo de menos de 20 aproximadamente 0,0508 m (2 pulgadas).

En algunas realizaciones, un método puede comprender además poner en contacto una corriente de reacción con un material de finalización. Por ejemplo, el método para producir un polioli de poliéter puede incluir poner en contacto una corriente de reacción con un monómero sin reaccionar, por ejemplo, material de finalización de óxido de etileno. En algunas realizaciones, se puede llevar a cabo una finalización después de que el producto haya salido hacia una cámara de reacción a través de una salida de producto.

30 Según algunas realizaciones, una reacción y/o una etapa de reacción se puede llevar a cabo de forma continua (por ejemplo, sostenida en el mismo o aproximadamente en el mismo nivel durante un período de tiempo). Por ejemplo, un proceso de alcoxilación puede incluir (a) poner en contacto de forma continua un compuesto que comprende un hidrógeno activo, un compuesto que comprende un óxido de alqueno, y un catalizador de cianuro de metal doble en un circuito de flujo cerrado en continuo en condiciones que permitan la formación de un polioli de poliéter al menos en parte por alcoxilación, (b) eliminar de forma continua el calor de reacción de al menos una parte del circuito de flujo cerrado en continuo a una velocidad de eliminación de energía térmica de al menos aproximadamente 7,4 kW/m<sup>3</sup>·K (400 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°F), (c) eliminar de forma continua desde el circuito de flujo cerrado en continuo al menos una parte del polioli de poliéter producido, y (d) reciclar de forma continua al menos una parte del material restante en una relación de recirculación de al menos aproximadamente 10.

### **Sistemas**

La presente descripción se refiere además a sistemas para polimerización en continuo y/o por lotes de un monómero para formar, por ejemplo, un polioli de poliéter. Según algunas realizaciones, un sistema puede incluir un aparato de reactor, un catalizador (por ejemplo, un catalizador de DMC), un monómero y un iniciador. Un aparato en un sistema puede incluir, por ejemplo, un reactor con un volumen de reactor, comprendiendo el reactor (1) al menos un circuito de flujo cerrado que funciona para permitir el flujo de una corriente de reacción; (2) al menos una salida de producto en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado; (3) al menos una entrada de catalizador en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir al catalizador fluir en el al menos un circuito de flujo cerrado; (4) al menos una entrada de monómero en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir al monómero fluir en el al menos un circuito de flujo cerrado; (5) al menos un intercambiador de calor en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para eliminar el calor de reacción de la corriente de reacción (por ejemplo, a una velocidad de al menos aproximadamente 7,4 kW/m<sup>3</sup>·K (400 Btu/h·pie<sup>3</sup>·°F); y (6) al menos un aparato de bomba que funciona para bombear la corriente de reacción alrededor de al menos un circuito de flujo cerrado. En algunas realizaciones, un sistema puede incluir dos o más circuitos de flujo cerrado.

Un intercambiador de calor puede incluir un primer intercambiador de calor, con una carcasa a través del cual fluye un medio de transferencia de calor y una pluralidad de tubos de intercambio de calor del mezclador estático a través de los cuales fluye una corriente de reacción, fluyendo la corriente del reactor desde el primer intercambiador de calor al circuito de flujo cerrado para mayor movimiento a través del mismo. Un intercambiador de calor puede incluir también al menos un intercambiador de calor adicional en el circuito de flujo cerrado para recibir una corriente de reacción y para eliminar calor de reacción o de polimerización procedente de la corriente de reacción. En algunas realizaciones, una bomba puede mover una corriente de reacción hacia (por ejemplo, a lo largo de) una salida de producto de tal manera que al menos una parte de la corriente de reacción puede fluir a través de la salida de producto y el resto de la corriente de reacción continúa moviéndose a través del circuito de flujo cerrado.

En algunas realizaciones, un sistema puede incluir un aparato en el que se sitúa una entrada de monómero por debajo (aguas abajo) de una entrada de catalizador. Según algunas realizaciones, un aparato (por ejemplo, un aparato incluido en un sistema) puede incluir una entrada de monómero y una entrada de catalizador, ambas se sitúan por encima (aguas arriba) de un intercambiador de calor. Un aparato (por ejemplo, un aparato incluido en un sistema) puede incluir al menos un mezclador estático dispuesto en el circuito de flujo cerrado entre la al menos una entrada de catalizador y la al menos una entrada de monómero para mezclar los materiales que fluyen en el circuito de flujo cerrado. Una entrada puede incluir un inyector, por ejemplo, un inyector que comprende una entrada de inyector hueco y una pluralidad de brazos huecos separados entre sí en comunicación fluida con la entrada de inyector hueco, teniendo cada pluralidad de brazos huecos una pluralidad de puertos de salida para fluidos espaciados entre sí a través de los cuales fluye el material en el circuito de flujo cerrado. Se puede configurar y disponer una entrada (por ejemplo, una entrada de catalizador, una entrada de monómero, y/o una entrada de iniciador) para admitir disolvente en una cámara de reacción. Por ejemplo, una entrada de catalizador puede admitir un disolvente con el catalizador, una entrada de monómero puede admitir un disolvente con el monómero, y/o una entrada de iniciador puede admitir un disolvente con el iniciador.

En algunas realizaciones, se puede configurar y disponer un sistema para mantener o sustancialmente mantener una corriente de reacción (por ejemplo, que incluye polímero) como una fase líquida. En algunas realizaciones, se puede configurar y disponer un sistema para tener una alta relación de recirculación (por ejemplo, igual a o mayor de aproximadamente 10). Según algunas realizaciones, se puede configurar y disponer un sistema para tener un tiempo de residencia igual a o a menos de aproximadamente 5 horas, igual a o a menos de aproximadamente 4 horas, igual o menos de aproximadamente 3 horas, igual a o a menos de aproximadamente 2 horas, igual a o a menos de aproximadamente 1 hora, y/o igual a o a menos de aproximadamente 30 minutos.

En la Figura 6 se muestra una realización de un ejemplo específico de un sistema de reactor. La cámara de reacción 600 comprende la entrada de monómero 610, la entrada de iniciador 620, la entrada de catalizador 630, el mezclador 640, el intercambiador de calor 650, el circuito de flujo cerrado 660, y la salida de producto 670. El calor se puede generar en cualquier punto dentro del circuito de flujo cerrado 660. Como se muestra, el monómero 605 puede entrar al mezclador 640 de un circuito de flujo cerrado 660 a través de la entrada de monómero 610. El iniciador puede entrar al mezclador 640 del circuito de flujo cerrado 660 a través de la entrada de iniciador 620 desde la cámara 625. El catalizador puede entrar al mezclador 640 del circuito de flujo cerrado 660 a través de la entrada de catalizador 630 desde la cámara de catalizador 635. El monómero, iniciador y catalizador forman una corriente de reacción que puede moverse (por ejemplo, fluir bajo la acción de una bomba) en el intercambiador de calor 650 del circuito de flujo cerrado 660, en donde se elimina el calor a través del fluido de refrigeración 655. Después de salir del intercambiador de calor 650, la corriente de reacción puede continuar moviéndose a través del circuito de flujo cerrado 660. Al menos una parte de una corriente de reacción puede salir del circuito de flujo cerrado 660 en la salida de producto 670 (una "corriente de producto"). Una corriente de producto puede entrar posteriormente en un reactor tubular 680, donde se puede eliminar el monómero no deseado y sin reaccionar. A partir de este punto, el producto fluido se puede mover a la cámara de poliol 675. El calor (por ejemplo, calor de reacción, fricción) se puede generar en cualquier lugar de la región indicada en la Figura 6.

Como se entenderá por los expertos en la técnica quienes tendrán el beneficio de la presente descripción, se pueden prever otras composiciones, aparatos, métodos, y sistemas equivalentes o alternativas para la alcoxilación para producir, por ejemplo, un poliol de poliéter sin apartarse de la descripción contenida en este documento. En consecuencia, como se muestra y describe la manera de llevar a cabo la descripción, ha de interpretarse sólo como ilustrativa.

Los expertos en la técnica pueden hacer diversos cambios en la forma, tamaño, número, y/o disposición de las partes sin apartarse del alcance de la presente descripción. Por ejemplo, la presencia y secuencia de las entradas de monómero, iniciador, catalizador, y/o del óxido se pueden ajustar como se desee. Además, el tamaño de un reactor se puede escalar hacia arriba o hacia abajo para ajustarse a las necesidades y/o deseos de un practicante. Además, cuando se han proporcionado intervalos, los puntos extremos dados se pueden tratar como exactos y/o como aproximaciones según se desee o exija por parte de la realización en particular. Además, en algunas realizaciones puede ser deseable mezclar y ajustar los puntos extremos del intervalo. Se pueden combinar reactores adicionales en serie, en paralelo, o en cualquier otra configuración. Un reactor se puede configurar y disponer como una unidad. Un reactor y/o componentes de reactor se pueden configurar y disponer como módulos (por ejemplo, módulos desmontables). Un reactor y/o componentes de reactor se pueden configurar y disponer para ser desechables, adaptables, intercambiables y/o reemplazables. Estas equivalencias y alternativas junto con los cambios y modificaciones evidentes están destinadas a ser incluidas dentro del alcance de la presente descripción. En consecuencia, la descripción anterior pretende ser ilustrativa, pero no limitante, del alcance de la descripción como se ilustra por las siguientes reivindicaciones.

### Ejemplos

Algunas realizaciones de ejemplos específicos de la descripción se pueden ilustrar por uno o más de los ejemplos proporcionados en la presente invención.

**Ejemplo 1: Preparación del catalizador**

Se preparó un catalizador de cianuro de metal doble usando los siguientes materiales:

Disolución A: 114 g (0,836 moles) de  $ZnCl_2$  y 114 g (6,33 moles) de  $H_2O$

5 Disolución B: 11,1 g (0,033 moles) de  $K_3Co(CN)_6$ , 453 g (25,17 moles) de  $H_2O$  y 58,5 g (0,789 moles) de terc-butanol, densidad 0,786 g/ml, agitada 30 minutos a 30 °C.

Disolución C: 153 g (2,06 moles) de terc-butanol y 84 g (4,67 moles) de  $H_2O$

Disolución D: 214,5 g (2,89 moles) de terc-butanol y 1,5 g (0,083 moles) de  $H_2O$

10 Se añadió la Disolución B a un matraz esférico de tres bocas equipado con un agitador mecánico. Se sumergió el matraz en un baño de temperatura constante. Se añadió la Disolución A a la Disolución B durante un período de 25 minutos (flujo de 5 ml/min) usando un embudo de goteo graduado para permitir el control del caudal. Se mantuvo la temperatura de la mezcla a  $30 \pm 4$  °C. La velocidad de agitación mínima fue de 200 - 300 RPM. Después de la adición completa de la Disolución A, se agitó la mezcla durante 30 minutos a  $30 \pm 4$  °C. Se separó el precipitado blanco de la mezcla usando una centrífuga con el diámetro de 15 - 20 cm. Se centrifugó la mezcla durante 30 minutos a 8.000 - 10.000 RPM. Después de la decantación del sobrenadante, se dispersó la torta procedente de la centrífuga en la Disolución C usando el mismo equipo durante 30 minutos, manteniendo una velocidad de agitación de 200 - 300 RPM. Después del lavado, la mezcla se centrifugó como antes durante 30 minutos a 8.000 - 10.000 RPM. Después de la decantación del sobrenadante, se dispersó la torta procedente de la centrífuga en la Disolución D usando el mismo equipo durante 30 minutos, manteniendo una velocidad de agitación de 200 - 300 RPM. Después del lavado, se centrifugó la mezcla como antes durante 30 minutos a 8.000 RPM. Después de la centrifugación, se secó la torta procedente de la centrífuga durante 16 horas a aproximadamente 20 - 30 mbar a 50 °C en un horno de vacío. El catalizador se molió en un mortero para deshacer los aglomerados. En la Figura 7 se ilustra un diagrama de flujo para este proceso.

**EJEMPLO 2: Producción de polioli en una planta de alcoxilación en continuo**

25 Se usó el catalizador del Ejemplo 1 para llevar a cabo experimentos en una planta de alcoxilación en continuo cuyo diagrama esquemático se proporciona en la Figura 6. El volumen total del reactor de flujo de circuito cerrado fue de 28 L y el volumen del reactor de flujo pistón fue de 25 L. El mezclador en este ejemplo fue un mezclador estático Chemineer HEV 2, que se hizo funcionar a un número de Reynolds de más de 10.000. El iniciador fue un diol de 400 Da y el producto objetivo era un diol de 4.000 Da. Ambos reactores se hicieron funcionar a 140 °C, con 25 ppm de catalizador en el producto, y un tiempo de residencia de 3 horas en cada reactor. El material se hizo circular alrededor del circuito cerrado a una velocidad de 7.500 kg/h para garantizar una dispersión mínima en la concentración del monómero y en la temperatura. La diferencia de temperatura entre los fluidos de refrigeración y de proceso fue de sólo 1 °C. El nivel de monómero sin reaccionar en el reactor de flujo de circuito cerrado fue de 0,3 %. El producto tenía una viscosidad dinámica de 993 cSt medida a 25 °C y una polidispersidad de 1,11.

**EJEMPLO 3: Producción de polioli en una planta de alcoxilación en continuo**

35 Se usó el catalizador del Ejemplo 1 en la planta del Ejemplo 2 con ambos reactores funcionando a 110 °C, 10 ppm de catalizador en el producto, y un tiempo de residencia de 1,5 horas en cada reactor. El iniciador y el producto objetivo fueron los mismos que en el Ejemplo 2. El material se hizo circular alrededor del circuito cerrado a una velocidad de 7.500 kg/h para garantizar una dispersión mínima en la concentración del monómero y en la temperatura. La diferencia de temperatura entre los fluidos de refrigeración y de proceso fue de sólo 1 °C. El nivel de monómero sin reaccionar en el reactor de flujo de circuito cerrado fue de 9,0 %. El producto tenía una viscosidad dinámica de 4170 cSt medida a 25 °C y una polidispersidad de 1,40.

## REIVINDICACIONES

## 1. Un proceso de alcoxilación que comprende:

5 poner en contacto de forma continua un compuesto que comprende al menos un hidrógeno activo, un compuesto que comprende un óxido de alqueno, y un catalizador de cianuro de metal doble en un circuito de flujo cerrado en continuo en condiciones que permitan la formación de un polioli de poliéter al menos en parte por alcoxilación;

mantener de forma continua la dispersión en la temperatura del circuito de flujo cerrado igual a o a menos de aproximadamente 5 °C; y

10 mantener de forma continua la dispersión en la concentración del óxido de alqueno sin reaccionar en el circuito de flujo en continuo en no más de aproximadamente un 2 por ciento en peso haciendo funcionar un reactor a una relación de recirculación de al menos 10,

en donde la dispersión en la temperatura del circuito de flujo cerrado es la máxima variación de punto a punto en la temperatura en el circuito de flujo cerrado, y

15 en donde la dispersión en la concentración del óxido de alqueno sin reaccionar es la máxima variación de punto a punto en la concentración del óxido de alqueno sin reaccionar en el circuito de flujo cerrado.

2. Un proceso según la Reivindicación 1, en donde el mantenimiento de forma continua de la dispersión en la temperatura del circuito de flujo cerrado igual a o a menos de aproximadamente 5 °C comprende además mantener de forma continua la dispersión en la temperatura del circuito de flujo cerrado igual a o a menos de aproximadamente 2 °C; y

20 en donde el mantenimiento de forma continua de la dispersión en la concentración del óxido de alqueno sin reaccionar en el circuito de flujo en continuo a no más de aproximadamente un 2 por ciento en peso comprende además mantener de forma continua la difusión en la concentración del óxido de alqueno sin reaccionar en el circuito de flujo en continuo a no más de un 1 por ciento en peso.

25 3. Un proceso según la Reivindicación 1, en donde el compuesto que comprende un óxido de alqueno comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, y mezclas de los mismos.

30 4. Un proceso según la Reivindicación 1, en donde el compuesto que comprende al menos un hidrógeno activo comprende un polímero de un material seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilol propano, 1,1,1-trimetilol etano, 1,2,3-trihidroxibutano, pentaeritritol, xilitol, arabitól, manitol, 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol, 2,4,7,9-tetrametil-5- decino-4,7-diol sacarosa, sorbitol, un glucósido de alquilo, y combinaciones de los mismos, teniendo el polímero un peso molecular de desde 30 a 900 daltons.

5. Un proceso según la Reivindicación 1, en donde el catalizador de cianuro de metal doble comprende al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en potasio, cinc, cobalto, hierro, cromo, platino, iridio y combinaciones de los mismos.

35 6. Un proceso según la Reivindicación 1, en donde el catalizador de cianuro de metal doble comprende hexacianocobaltato de cinc  $Zn_2[Co(CN)_6]_2$ .

40 7. Un proceso según la Reivindicación 6, en donde el mantenimiento de forma continua de la dispersión en la temperatura en el circuito de flujo cerrado igual a o a menos de 5 °C comprende además eliminar de forma continua el calor de reacción de al menos una parte del circuito de flujo cerrado en continuo a una velocidad de eliminación de energía térmica de al menos  $7,4 \text{ kw/m}^3 \cdot \text{K}$  ( $400 \text{ Btu/hh} \cdot \text{pie}^3 \cdot \text{°F}$ ); y

45 en donde el mantenimiento de forma continua de la dispersión en la concentración del óxido de alqueno sin reaccionar en el circuito de flujo en continuo a no más de un 2 por ciento en peso comprende además reciclar de forma continua al menos una parte (1) del compuesto que comprende al menos dos hidrógenos activos, (2) del compuesto que comprende un óxido de alqueno, (3) del catalizador de cianuro de metal doble, y (4) del polioli de poliéter a través del circuito de flujo cerrado a una relación de recirculación de al menos 10.

8. Un proceso para producir un polioli de poliéter, comprendiendo el proceso:

proporcionar un reactor con un volumen de reactor igual a o mayor de 1 metro cúbico, comprendiendo el reactor

50 al menos un circuito de flujo cerrado en continuo que funciona para permitir el flujo en continuo de al menos una parte de una corriente de reacción,

- al menos una entrada de monómero en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado,  
 al menos una entrada de iniciador en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado,  
 al menos una entrada de catalizador en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado,  
 al menos un intercambiador de calor en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y  
 que funciona para eliminar el calor de reacción de la corriente de reacción, y
- al menos una salida de producto en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y aguas  
 abajo de la al menos una entrada de catalizador;
- proporcionar una corriente de reacción que fluye en el circuito de flujo cerrado en continuo;
- administrar un monómero en la corriente de reacción a través de la al menos una entrada de monómero;
- administrar un iniciador en la corriente de reacción a través de la al menos una entrada de iniciador;
- administrar un catalizador de cianuro de metal doble en la corriente de reacción a través de la al menos una  
 entrada de catalizador en condiciones que permitan la formación de un polirol de poliéter;
- poner en contacto la corriente de reacción con el intercambiador de calor en condiciones que permitan que  
 se elimine la energía térmica de la corriente de reacción a una velocidad de eliminación de energía térmica  
 de al menos  $7,4 \text{ kw/m}^3 \cdot \text{K}$  ( $400 \text{ Btu/pe}^3 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{F}$ );
- eliminar una parte de la corriente de reacción a través de la al menos una salida de producto; y
- recircular la parte restante de la corriente de reacción alrededor del circuito de flujo cerrado,
- en donde la relación de recirculación es al menos 10, la dispersión en la concentración del monómero es  
 igual a o menos de un 2 %, y la dispersión en la temperatura del circuito de flujo cerrado es igual a o menos  
 de  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 9.** Un proceso según la Reivindicación 8, en donde el monómero comprende un monómero seleccionado del grupo  
 que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, y mezclas de los mismos.
- 10.** Un proceso según la Reivindicación 8, en donde el iniciador comprende un polímero de un material seleccionado  
 del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilol propano, 1,1,1-trimetilol etano, 1,2,3-  
 trihidroxibutano, pentaeritrol, xilitol, arabitol, manitol, 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol, 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol  
 sacarosa, sorbitol, un glucósido de alquilo, y combinaciones de los mismos, teniendo el polímero un peso molecular  
 de desde 300 a 900 daltons.
- 11.** Un proceso según la Reivindicación 8, en donde el catalizador de cianuro de metal doble comprende al menos  
 un metal seleccionado del grupo que consiste en potasio, cinc, cobalto, hierro, cromo, platino, iridio y combinaciones  
 de los mismos.
- 12.** Un proceso según la Reivindicación 8, en donde el catalizador de cianuro de metal doble comprende  
 hexacianocobaltato de cinc  $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ .
- 13.** Un proceso según la Reivindicación 12, en donde (a) la velocidad de eliminación de energía térmica es al menos  
 $7,4 \text{ kw/m}^3 \cdot \text{K}$  ( $400 \text{ Btu/pe}^3 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{F}$ ), (b) la relación de recirculación es al menos 10, (c) la dispersión en la concentración  
 del monómero es igual a o menos de un 2 % en peso, y (d) la dispersión en la temperatura del circuito de flujo  
 cerrado es igual a o menos de  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 14.** Un proceso según la Reivindicación 8, en donde el volumen del reactor es igual a o mayor de 12 metros cúbicos.
- 15.** Un proceso según la Reivindicación 8, en donde proporcionar una corriente de reacción que fluye en el circuito  
 de flujo cerrado en continuo comprende además proporcionar una corriente de reacción que fluye en el circuito de  
 flujo cerrado en continuo con un número de Reynolds de desde 1.000 a 1.000.000.
- 16.** Un aparato para producir un polirol de poliéter, comprendiendo el aparato:
- un reactor con un volumen de reactor igual a o mayor de 1 metro cúbico, comprendiendo el reactor:
- al menos un circuito de flujo cerrado en continuo que funciona para permitir el flujo en continuo de al menos  
 una parte de una corriente de reacción,
- al menos una entrada de monómero en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y  
 que funciona para permitir al monómero fluir en el al menos un circuito de flujo cerrado;

al menos una entrada de iniciador en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir al iniciador fluir en el al menos un circuito de flujo cerrado;

5 al menos una entrada de catalizador en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir al catalizador de cianuro de metal doble fluir en el al menos un circuito de flujo cerrado;

al menos un intercambiador de calor en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para eliminar el calor de reacción de la corriente de reacción a una velocidad de eliminación de energía térmica de al menos  $7,4 \text{ kW/m}^3 \cdot \text{K}$  ( $400 \text{ Btu/pie}^3 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{F}$ ),

10 al menos una salida de producto en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y aguas abajo de la al menos una entrada de catalizador, y

15 al menos un dispositivo que funciona para mover al menos una parte de la corriente de reacción a través del circuito de flujo cerrado en continuo con una relación de recirculación de al menos 10; en donde el reactor se configura y dispone para mantener una dispersión en la concentración del monómero igual a o a menos de un 2 % en peso, y en donde el reactor se configura y dispone para mantener una dispersión en la temperatura en el circuito de flujo cerrado igual a o a menos de  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

20 **17.** Un aparato según la Reivindicación 16, en donde (a) la velocidad de eliminación de energía térmica es al menos  $7,4 \text{ kW/m}^3 \cdot \text{K}$  ( $400 \text{ Btu/pie}^3 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{F}$ ), (b) la relación de recirculación es al menos 100, (c) el reactor se configura y dispone para mantener una dispersión en la concentración del monómero igual a o a menos de un 2 % en peso, (d) el reactor se configura y dispone para mantener una dispersión en la temperatura del circuito de flujo cerrado igual a o a menos de  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ , y (e) un volumen de reactor igual a o mayor de 12 metros cúbicos.

**18.** Un aparato según la Reivindicación 16, en donde al menos un 60 % del volumen del circuito de flujo cerrado en continuo está en contacto de transferencia de calor con el al menos un intercambiador de calor.

**19.** Un aparato según la Reivindicación 16 que comprende además un segundo reactor con un segundo volumen de reactor igual a o mayor de 1 metro cúbico, comprendiendo el segundo reactor:

25 al menos un segundo circuito de flujo cerrado en continuo que funciona para permitir el flujo en continuo de al menos una parte de una segunda corriente de reacción,

al menos una segunda entrada de monómero en comunicación fluida con el al menos un segundo circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir a un segundo monómero fluir en el al menos un segundo circuito de flujo cerrado;

30 al menos una segunda entrada de iniciador en comunicación fluida con el al menos un segundo circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir a un segundo iniciador fluir en el al menos un segundo circuito de flujo cerrado,

35 al menos una segunda entrada de catalizador en comunicación fluida con el al menos un segundo circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir a un segundo catalizador de cianuro de metal doble fluir en el al menos un segundo circuito de flujo cerrado,

al menos un segundo intercambiador de calor en comunicación fluida con el al menos un segundo circuito de flujo cerrado y que funciona para eliminar el calor de reacción de la segunda corriente de reacción a una velocidad de eliminación de energía térmica de al menos  $7,4 \text{ kW/m}^3 \cdot \text{K}$  ( $400 \text{ Btu/pie}^3 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{F}$ ),

40 al menos una segunda salida de producto en comunicación fluida con el al menos un segundo circuito de flujo cerrado y aguas abajo de al menos una segunda entrada de catalizador, y

al menos una segunda bomba que funciona para bombear al menos una parte de la segunda corriente de reacción a través del segundo circuito de flujo cerrado en continuo con una relación de recirculación de al menos 10.

**20.** Un sistema para producir un poliéster de poliéter, comprendiendo el sistema:

45 una corriente de reacción que comprende un compuesto que comprende al menos un hidrógeno activo, un compuesto que comprende un óxido de alqueno, y un catalizador de cianuro de metal doble; y

un reactor con un volumen de reactor igual a o mayor de 1 metro cúbico, comprendiendo el reactor:

al menos un circuito de flujo cerrado en continuo que funciona para permitir el flujo en continuo de al menos una parte de la corriente de reacción,

- al menos una entrada de monómero en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir al monómero fluir en el al menos un circuito de flujo cerrado;
- al menos una entrada de iniciador en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir al iniciador fluir en el al menos un circuito de flujo cerrado;
- 5 al menos una entrada de catalizador en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para permitir al catalizador de cianuro de metal doble fluir en el al menos un circuito de flujo cerrado;
- 10 al menos un intercambiador de calor en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y que funciona para eliminar el calor de reacción de la corriente de reacción a una velocidad de eliminación de energía térmica de al menos  $7,4 \text{ kW/m}^3 \cdot \text{K}$  ( $400 \text{ Btu/pie}^3 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{F}$ ),
- al menos una salida de producto en comunicación fluida con el al menos un circuito de flujo cerrado y aguas abajo de la al menos una entrada de catalizador, y
- 15 al menos un dispositivo que funciona para mover al menos una parte de la corriente de reacción a través del circuito de flujo cerrado en continuo con una relación de recirculación de al menos 100; en donde el reactor se configura y dispone para mantener una dispersión en la concentración del monómero igual a o a menos de un 2 % en peso, y en donde el reactor se configura y dispone para mantener una dispersión en la temperatura en el circuito de flujo cerrado igual a o a menos de  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 20 **21.** Un sistema según la Reivindicación 20 que comprende además una cámara de monómero en comunicación fluida con la al menos una entrada de monómero, una cámara de iniciador en comunicación fluida con la al menos una entrada de iniciador, y una cámara de catalizador en comunicación fluida con la al menos una entrada de catalizador.
- 22.** Un sistema según la Reivindicación 20 que comprende además una cámara de producto en comunicación fluida con la al menos una salida de producto.
- 25 **23.** Un sistema según la Reivindicación 20 que comprende además un reactor tubular en comunicación fluida con la al menos una salida de producto, en donde el reactor tubular se configura y dispone para eliminar el monómero sin reaccionar.
- 24.** Un sistema según la Reivindicación 20, en donde al menos un 60 % del volumen del circuito de flujo cerrado en continuo está en contacto de transferencia de calor con el al menos un intercambiador de calor.

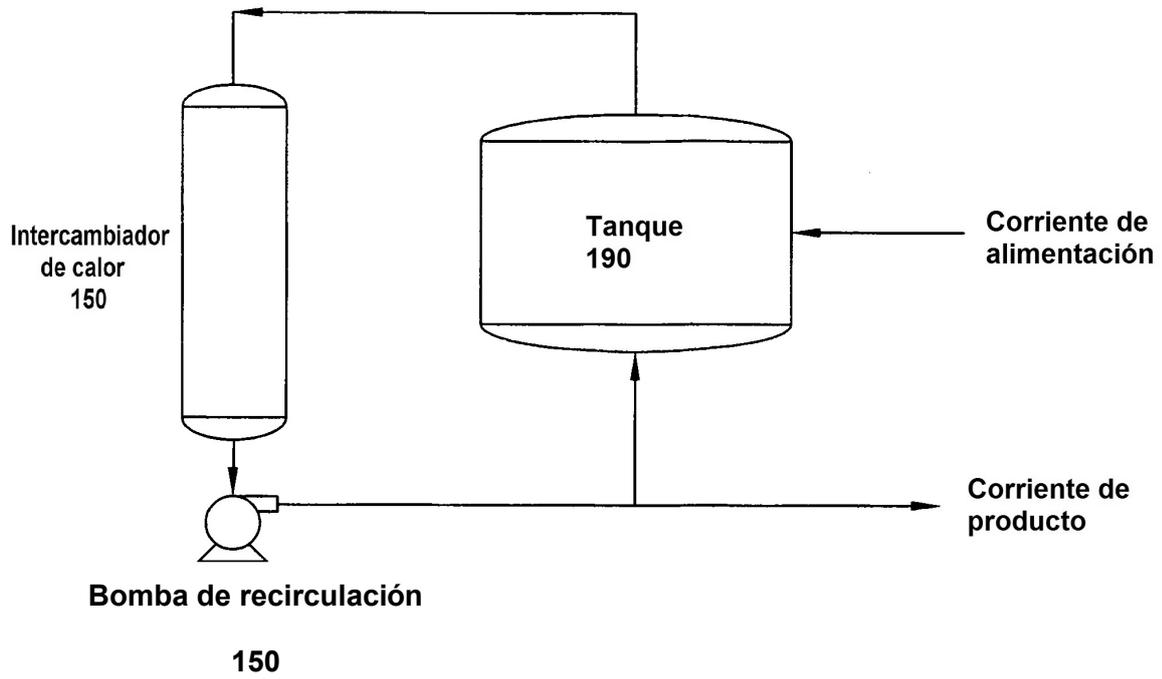


Figura 1

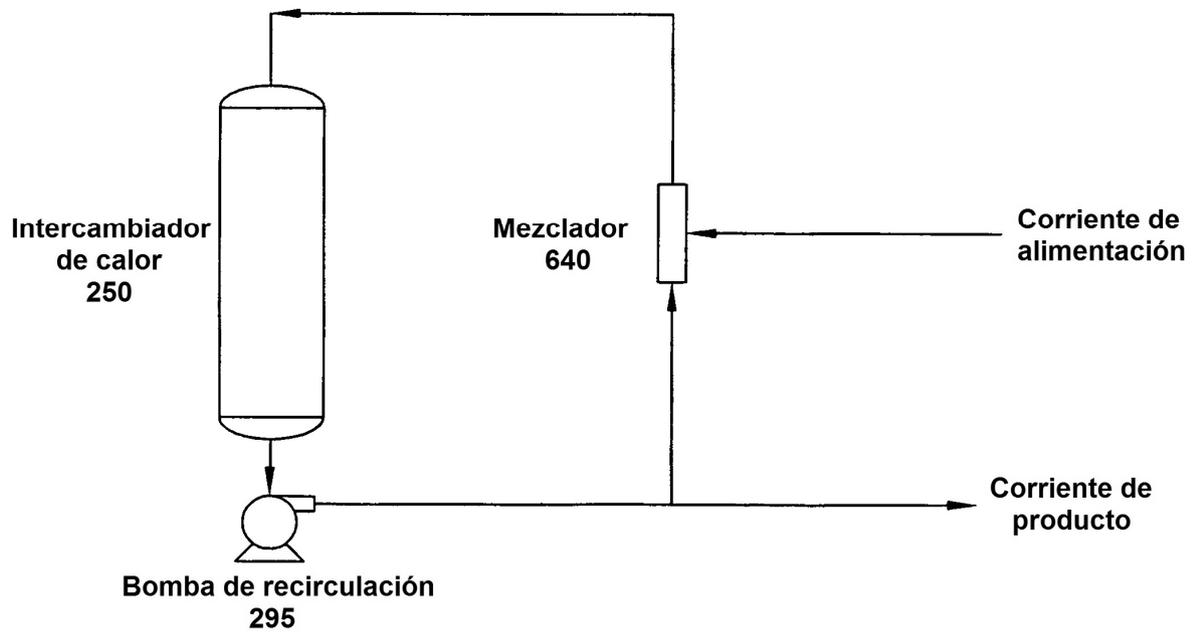


Figura 2

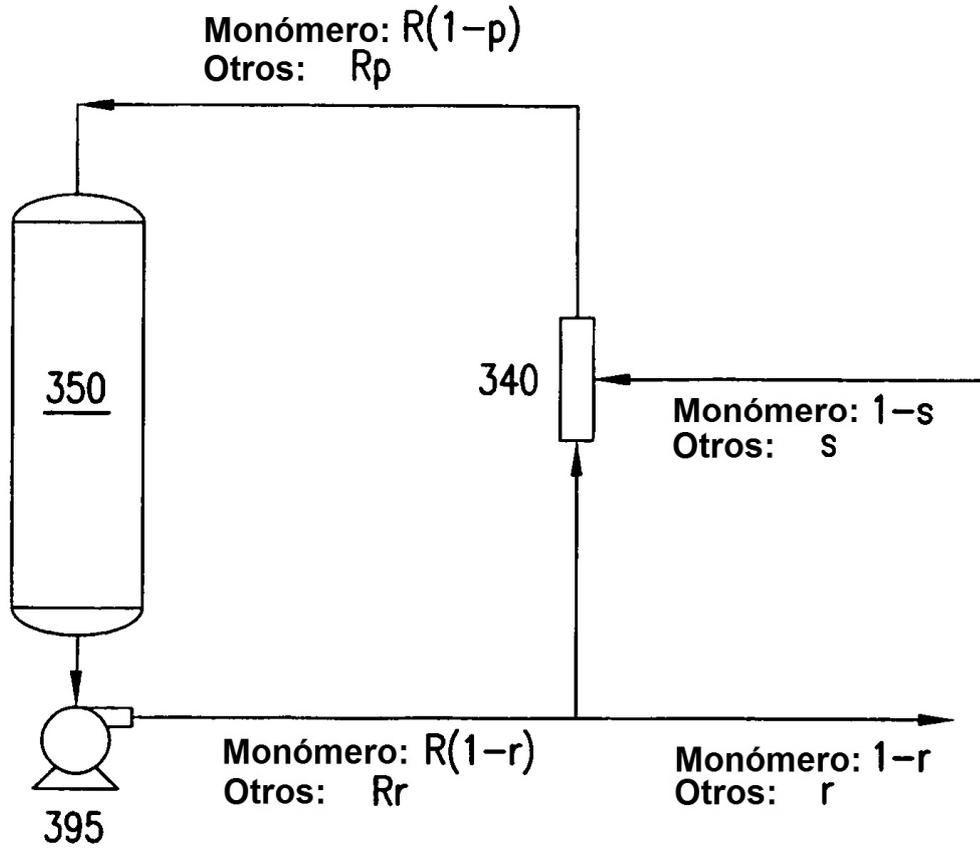


Figura 3

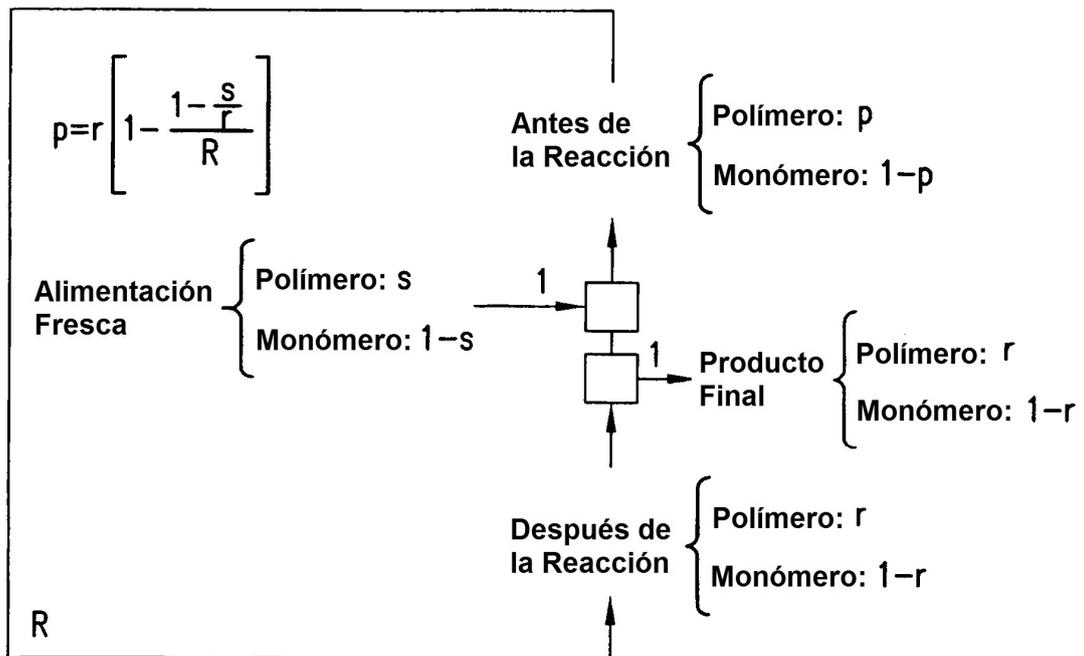


Figura 4

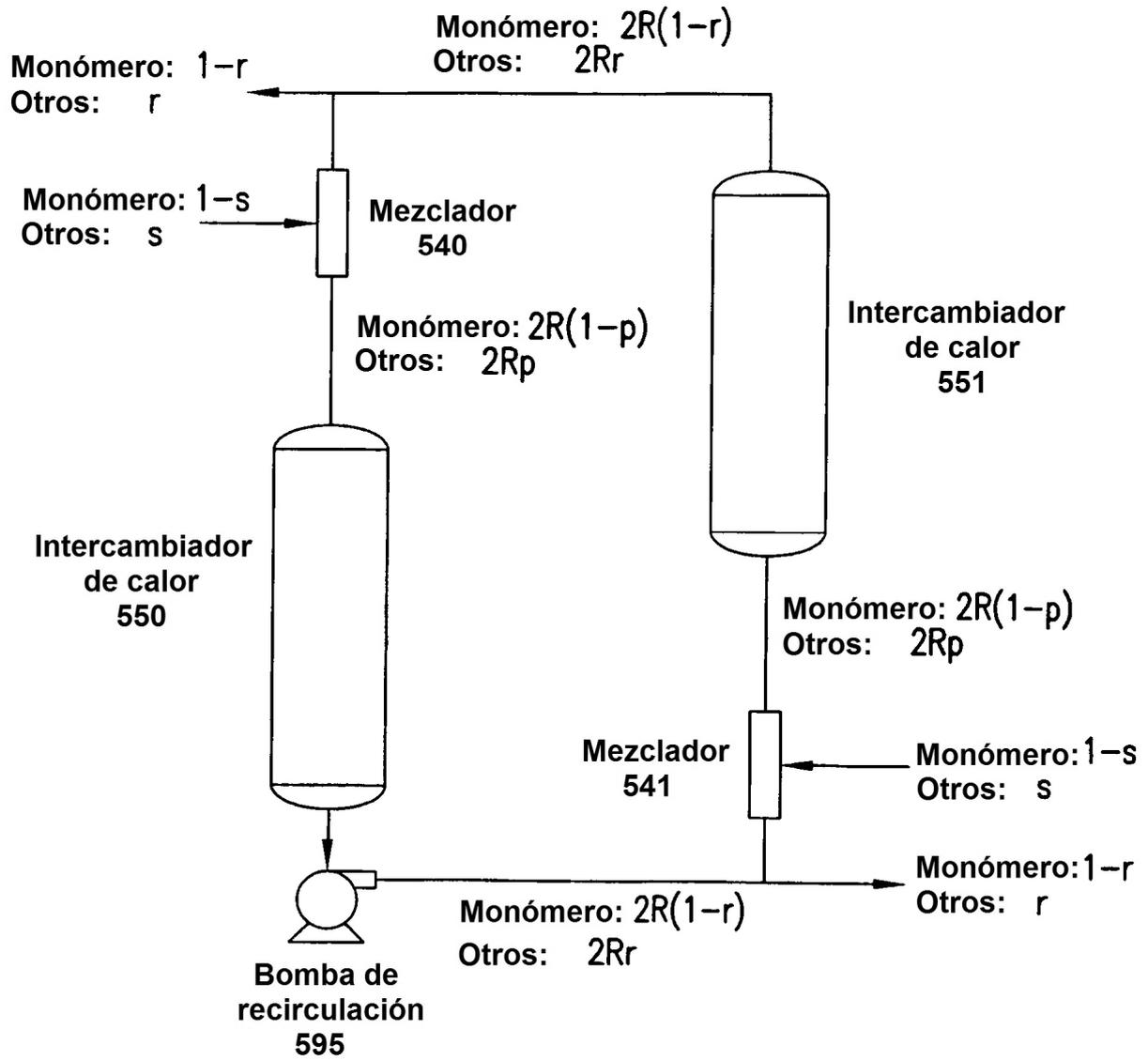


Figura 5

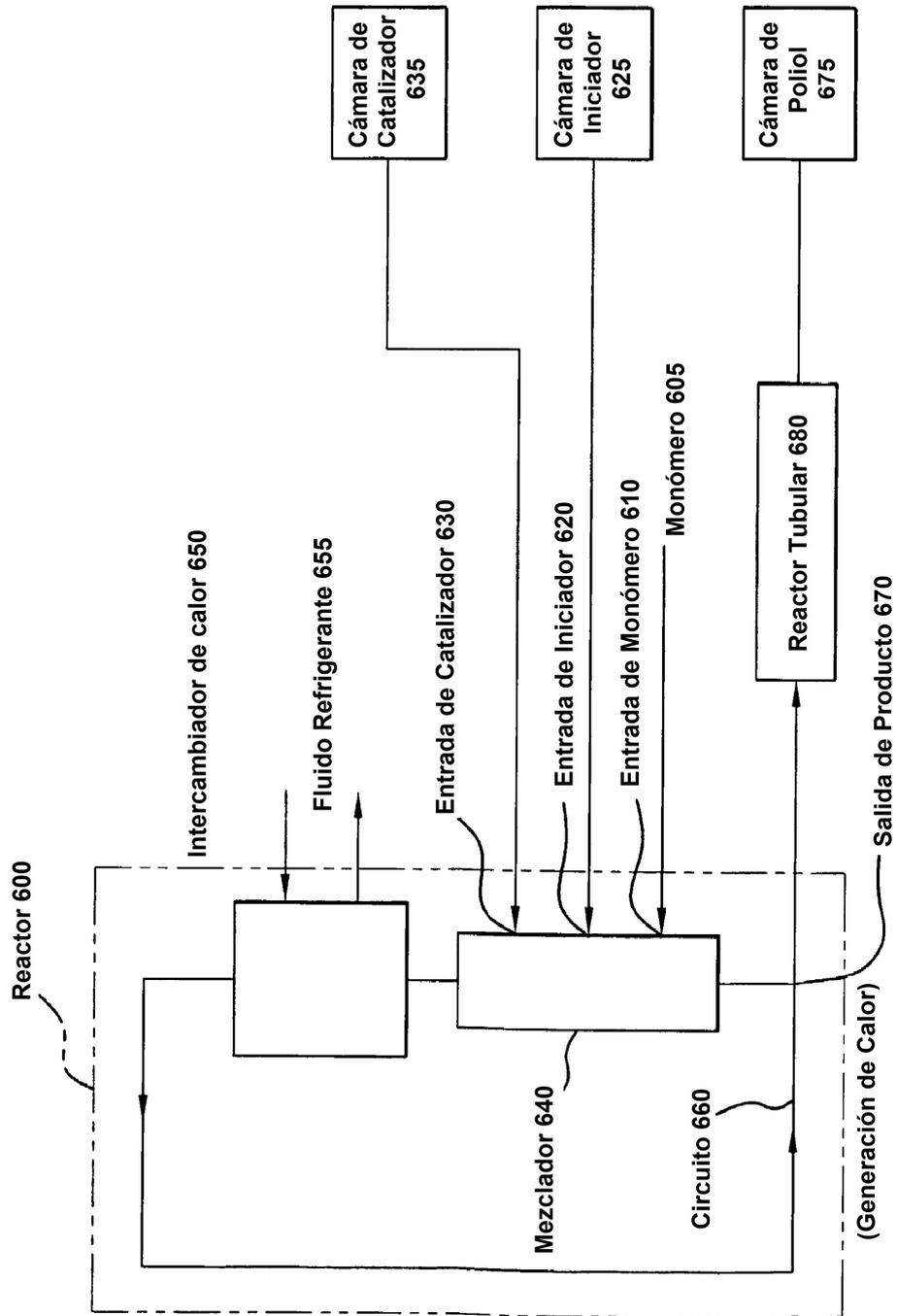


Figura 6

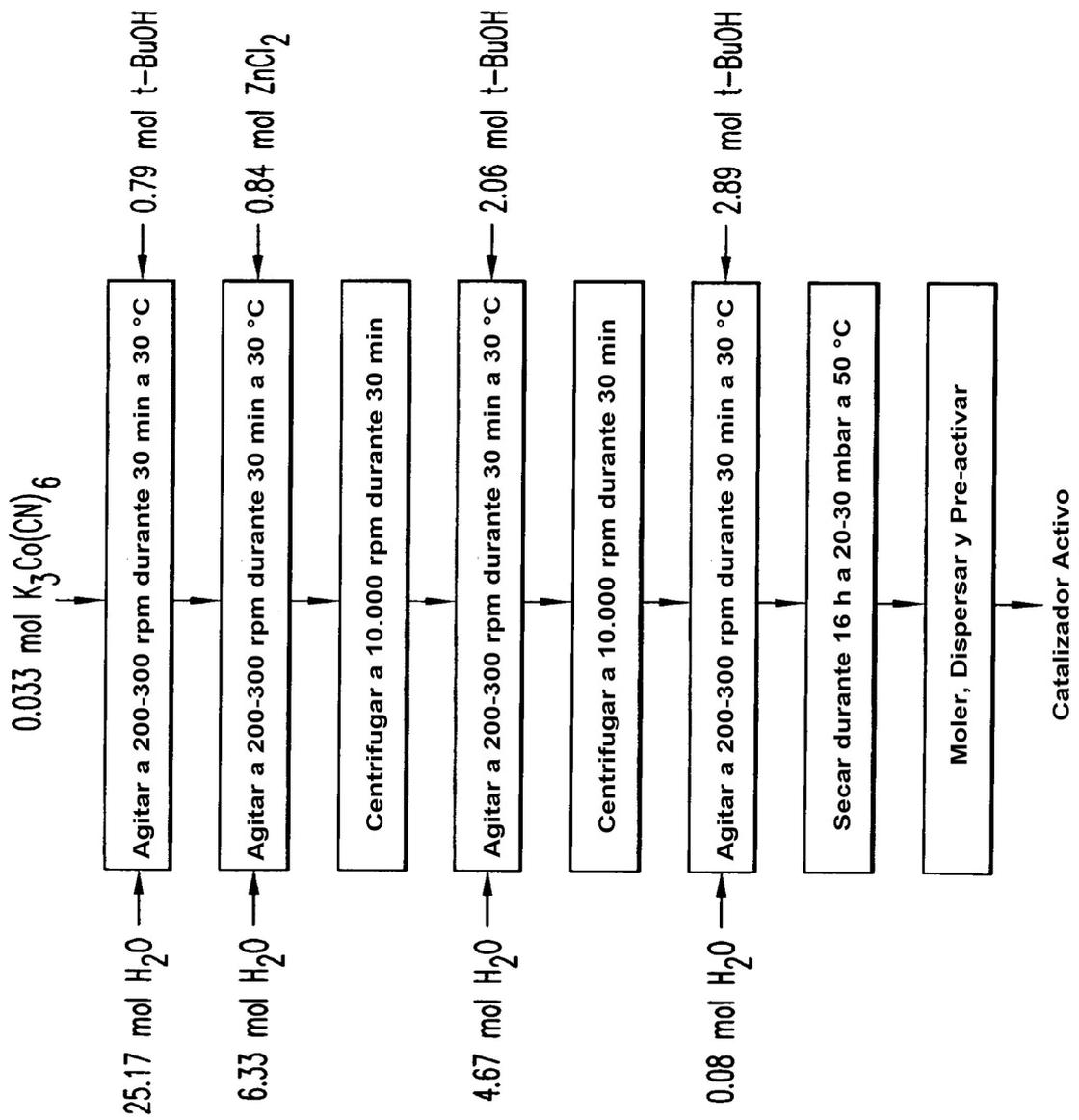


Figura 7