(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 793 653**

(51) Int. Cl.:

B01J 19/24 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.05.2004** **PCT/US2004/016578**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2004** **WO04110616**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2004** **E 04753409 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020** **EP 1631378**

(54) Título: **Procedimiento de preparación de poliéster utilizando un reactor tubular**

(30) Prioridad:

06.06.2003 US 456448

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.11.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

DEBRUIN, BRUCE, ROGER y
MARTIN, DANIEL, LEE

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 793 653 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de poliéster utilizando un reactor tubular

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La invención se refiere a procedimientos de poliéster utilizando un reactor tubular. Más particularmente, la invención se refiere a procedimientos que incluyen un reactor tubular de esterificación con una zona de reacción de recirculación (zona RR) y una zona de reacción de perfil de reacción en pistón (zona PRPR), especialmente cuando se utiliza de forma que una parte significativa de la conversión total tiene lugar en la zona de reacción de perfil de reacción en pistón (zona PRPR).

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

A medida que el negocio de la fabricación de poliésteres se hace más competitivo, los procedimientos alternativos se han vuelto muy deseables. Los antecedentes relevantes para esta invención se exponen en una solicitud de patente de los Estados Unidos relacionada con la presente y depositada el mismo día. titulada «Procedimiento de poliéster utilizando un reactor tubular» del inventor, Bruce Roger DeBruin.

Otra solicitud de patente estadounidense relacionada con la presente y titulada «Procedimiento de poliéster utilizando un reactor tubular», depositada el mismo día, de los inventores Richard Gill Bonner y Bruce Roger Debruin.

Además, existen los casos relacionados solicitud de patente de Estados Unidos con n.º de serie 10/013,318 depositada el 7 de diciembre de 2001, y solicitud de patente provisional de Estados Unidos con n.º de serie 60/254,040 depositada el 7 de diciembre de 2000. US2002/0086969 describe un procedimiento para introducir un sólido en un reactor tubular.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Un objetivo de esta invención es proveer procedimientos de poliéster utilizando un reactor tubular. Así, esta invención se refiere a un procedimiento para hacer un prepoliéster que comprende: proporcionar un reactor tubular de esterificación que comprende un tubo, teniendo el tubo una entrada y una salida; añadir un solubilizante al tubo; y hacer reaccionar uno o más reactivos que fluyen en el tubo hacia la salida en condiciones de reacción de esterificación para formar el prepoliéster, según se define en la reivindicación 1.

Asimismo, la invención se refiere a un procedimiento para hacer un oligómero de poliéster, un poliéster o ambos, que comprende: llevar a cabo cualquiera de los procedimientos anteriormente mencionados para hacer un prepoliéster y hacer reaccionar el prepoliéster y, opcionalmente, otros reactivos, en condiciones de reacción de policondensación, para formar el oligómero de poliéster, el poliéster o ambos, según se define en la reivindicación 3.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Los dibujos adjuntos, que se incluyen y constituyen una parte de esta memoria descriptiva, ilustran varias realizaciones de la invención y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la invención.

La fig. 1 muestra realizaciones típicas de los procedimientos y aparatos de poliéster de la presente invención.

Clave de las referencias numéricas de la fig. 1

1	tanque (opcional)
1A	tubería desde el tanque hasta el tubo (opcional)
3	entrada del tubo
4	zona RR
4A	tubería de recirculación de la zona RR
4B	salida de la zona RR
4C	separador de vapor (opcional)
4D	tubería de vapor (opcional)
4E	detector de sólidos (opcional)
5	tubería del reactor tubular de esterificación (opcional)
6	zona PRPR
7	separador de vapor (opcional)
7A	tubería de vapor (opcional)
9	detector de sólidos (opcional)

11	salida del tubo
15	reactor de policondensación (opcional y se muestra como un reactor tubular)
15A	tubería desde el reactor de policondensación hasta el tubo (opcional)

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

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

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

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

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

El tubo tiene una zona de reacción de recirculación (zona RR) y una zona de reacción de perfil de reacción en pistón (zona PRPR), la zona RR estando más cerca de la entrada que la zona PRPR. El tubo puede ser sustancialmente vacío, es decir, sustancialmente sin partes internas estructurales o mecánicas (sin incluir, naturalmente, reactivos y similares). Se entiende que el tubo es hueco en el contexto de esta revelación y las reclamaciones que siguen.

En la presente descripción y en las reivindicaciones que aparecen más adelante, zona RR se refiere a una zona de un reactor tubular donde el producto de reacción (total o parcial) de la zona se recircula (recicla) desde la salida hasta la entrada de la zona; a efectos de este documento, la zona y su entrada y salida se definen por la presencia y ubicación de dicha recirculación. Son aceptables los cambios físicos (incluidos el filtrado, el enfriamiento y el calentamiento), la eliminación del vapor, la reacción residual, la adición de reactivos formadores de monómeros de poliéster y la adición de modificadores (como tónicos, catalizadores y estabilizadores) que implican el material recirculado después de salir por la salida y antes de llegar a la entrada.

Por el contrario, en la presente descripción y en las reivindicaciones que aparecen más adelante, zona PRPR se refiere a una zona de un reactor tubular donde ninguna porción del producto de reacción de ninguna parte de la zona se recircula de vuelta a la zona, sino que el producto se aísla y/o se envía a otro equipo del procedimiento. No obstante, es posible que el producto de reacción de la zona PRPR que ha sido modificado en su composición pueda ser devuelto a la PRPR, pero la modificación tendría que ser tal que permitiera un perfil de reacción que sea al menos sustancialmente de tipo pistón. Este perfil de reacción es el sello distintivo de una zona PRPR; generalmente, no se necesitan otros requisitos especiales aparte de los que se especifican aquí para generar el perfil.

Los procedimientos según la presente invención también incluyen procedimientos para hacer un oligómero de poliéster según las reivindicaciones 3, 4 y 7.

Volviendo a los solubilizantes anteriormente mencionados, se puede considerar que estos agentes al menos reducen

la probabilidad de taponamiento por las composiciones en las que se emplean. Se ha observado que un intervalo preferido para la relación entre el caudal másico del solubilizante añadido al tubo y el caudal másico del material que sale del tubo y no se recicla de vuelta a la tubería es de 2:1 a 25:1; otro intervalo de este tipo es de 3:1 a 20:1. En este contexto, que no se recicla de vuelta significa que no se recicla directamente de vuelta; es decir, que no se recicla de vuelta a menos que se modifique significativamente en su composición.

Asimismo, se ha observado que un intervalo preferido para la relación entre el caudal másico del solubilizante añadido a la zona RR y el caudal másico del material que sale de la zona RR y que no se recicla de vuelta a la zona RR es de 2:1 a 25:1 (otro intervalo de este tipo es de 3:1 a 20:1). Como antes, la expresión que no se reciclad e vuelta significa que no se recicla directamente de vuelta; es decir, que no se recicla de vuelta a menos que se modifique significativamente en su composición. Añadido se refiere a lo que no ha entrado de la zona anterior en el tubo o la entrada del tubo si la zona está primero.

Dependiendo del agente solubilizante, puede que sea necesario algún tipo de calentamiento o enfriamiento; estos agentes están relacionados con la solubilidad frente a los cambios en el punto de congelación y el punto de ebullición de aquello a lo que se añaden.

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

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

Otros reactivos o mezclas de reactivos, más específicos, comprenden dioles cicloalifáticos que tengan, preferentemente, de 6 a 20 átomos de carbono o dioles alifáticos que tengan, preferentemente, de 3 a 20 átomos de carbono. Los mismos comprenden etilenglicol (EG), dietilenglicol, trietilenglicol, 1,4-ciclohexano-dimetanol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, neopentilglicol, 3-metilpentanodiol-(2,4), 2-metilpentanodiol-(1,4), 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3), 2-etilhexanodiol-(1,3), 2,2-dietilpropano-diol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2,4,4tetrametil-ciclobutanodiol, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-propoxifenil)-propano, isosorburo, hidroquinona, BDS-(2,2-(sulfonilbis)4,1-fenileneoxi))bis(etanol), mezclas de los mismos y similares. Los prepoliésteres y poliésteres se pueden preparar a partir de uno o más de los dioles tipo anteriores.

Algunos comonómeros preferidos comprenden ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido isoftálico, isoftalato de dimetilo, dimetil-2,6-naftalenodicarboxilato, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), 1,4-butanodiol, politetrametilenglicol, trans-DMCD (trans-1,4,ciclohexanodicarboxilato de dimetilo), anhídrido trimelítico, cliclohexano-1,4 dicarboxilato de dimetilo, decalin-2,6 dicarboxilato de dimetilo, decalindimetanol, 2,6-dicarboxilato de decahidronaftaleno, 2,6-dihidroximetil-decahidronaftaleno, hidroquinona, ácido hidroxibenzoico, mezclas de los mismos y similares. También se pueden incluir comonómeros bifuncionales (tipo A-B cuando los extremos no son iguales), tales como ácido hidroxibenzoico.

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

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

Debería entenderse que los intervalos que se indican en la presente descripción y en las reivindicaciones que aparecen más adelante describen, específicamente, todo el intervalo y no sólo punto(s) final(es). Por ejemplo, la descripción del

intervalo 0 a 10 se debería considerar que describe específicamente 2, 2,5 y 3,17 y el resto de números incluidos en el intervalo y no sólo 0 y 10. Además, una descripción de hidrocarburos C1 a C5 (carbono uno a cinco) sería una descripción específica no sólo de hidrocarburos C1 y C5, sino también de C2, C3 y C4. Los intervalos que claramente se supone que son intervalos de números enteros se deberían entender de la misma manera.

Pueden producirse problemas de solubilidad, especialmente en relación con los reactivos formadores de monómeros de poliéster, como se ha mencionado anteriormente. Esto puede ser problemático por razones distintas a la disminución de la conversión. Si el contenido de sólidos de un flujo de proceso es lo suficientemente alto, pueden producirse daños en muchos tipos comunes de bombas, así como en otros equipos de procesamiento. A efectos de este documento, debería entenderse que sólidos se refiere a partículas mayores de 1 µm (micrómetro) de diámetro en su punto más ancho. Por consiguiente, es una zona de funcionamiento preferida en los procedimientos de la presente invención donde el contenido medio de sólidos del material que fluye a través de la salida del tubo es inferior al 2,5 por ciento en masa; otra de estas zonas se da donde el contenido medio de sólidos del material que fluye a través de la salida del tubo es inferior al 0,5 por ciento en masa. Por supuesto, es posible que ningún sólido sea ideal en muchos casos. Estos límites de sólidos también pueden aplicarse en referencia a la salida de la zona RR del tubo.

Sorprendentemente, se ha observado que, a diferencia de la mayoría de los sistemas de esterificación convencionales, tales como múltiples reactores de tipo tanque de agitación continua en serie, donde los reactores en serie tienen aproximadamente la misma eficiencia, un sistema de esterificación con una zona RR combinada con una zona PRPR posterior según la presente invención no suele tener, con mucho, la misma eficiencia en todas sus partes. Específicamente, la zona PRPR suele ser significativamente más eficiente que la zona RR. En este contexto, la eficiencia es el porcentaje de aumento de la conversión por unidad de volumen del reactor. Por consiguiente, en tales situaciones es ventajoso impulsar hacia la maximización de la conversión en la zona PRPR. Por lo tanto, los procedimientos según la presente invención incluyen los previamente descritos, donde la conversión en el producto de la zona RR del tubo es de 75 a 95 por ciento o de 80 a 95 por ciento o de 80 a 90 por ciento. En la presente descripción y en las reivindicaciones que aparecen más adelante, conversión se refiere al porcentaje de grupos finales reactivos en la fase líquida que se esterificaron según lo medido en la ubicación especificada.

Asimismo, los procedimientos de la presente invención incluyen los previamente descritos donde el contenido de sólidos del material que sale de la salida de la zona RR es del 2,5 por ciento en masa o menos (o del 0,5 por ciento en masa o menos, sin sólidos siendo a menudo lo ideal) y las condiciones de funcionamiento en el tubo son tales que la conversión en la salida de la zona PRPR es mayor o igual a 1,08 (o 1,10 o 1,15) veces la conversión en la salida de la zona RR. El contenido de sólidos se incluye en el presente documento porque a menudo es una especie de limitación en los sistemas reales.

Las reacciones que tienen lugar como parte de los procedimientos según la presente invención normalmente producen vapor de agua (y quizá otros tipos de vapor), que, si no se eliminan, pueden reducir significativamente el rendimiento de producto. Por consiguiente, los procedimientos de la presente invención pueden comprender además eliminar el vapor del interior del tubo y/o del interior de la zona RR del tubo.

A menudo es ventajoso, para ciertos regímenes de flujo, estar presente en las zonas de los reactores tubulares de esterificación de la presente invención. Por consiguiente, los procedimientos de la presente invención incluyen los anteriormente descritos, donde al menos una de las zonas RR y PRPR tiene aparición de flujo de espuma o estratificado. A tal efecto, flujo estratificado se puede definir como una configuración del flujo en un tubo en la que el líquido fluye por la parte inferior y el vapor fluye sobre una superficie de contacto de líquido-vapor, mientras que flujo de espuma se puede definir como una configuración del flujo en un tubo en la que las burbujas de vapor se dispersan ampliamente en el líquido.

Los procedimientos de la presente invención incluyen aquellos donde el solubilizante se añade al menos en parte desde un tanque, es al menos en parte desde la salida de una zona RR, y/o es al menos en parte un producto de un reactor de policondensación de poliéster.

Los aparatos que se describen en presente documento incluyen los correspondientes a los procedimientos de la presente invención. En particular, un aparato para hacer un prepoliéster, que comprende: un reactor tubular de esterificación que comprende un tubo, teniendo el tubo una entrada y una salida y un medio para la adición de un solubilizante, y donde los reactivos formadores de prepoliéster se pasan hacia la salida.

Los medios para la adición del solubilizante incluyen la conexión a un tanque, una zona RR (especialmente en o cerca de la salida de la zona RR) y/o la conexión a un reactor de policondensación de poliéster.

Más específicamente, el tubo puede tener también una zona de reacción de recirculación (zona RR) y una zona de reacción de perfil de reacción en pistón (zona PRPR), la zona RR estando más cerca de la entrada que la zona PRPR.

El tubo puede ser sustancialmente vacío (como se definió anteriormente).

Los aparatos que se describen en el presente documento también incluyen los procedimientos para hacer un oligómero de poliéster, un poliéster o ambos que comprenden cualquiera de los aparatos que se han descrito anteriormente y un reactor de policondensación conectado a la salida del tubo. Dicho reactor de policondensación puede ser un reactor tubular de policondensación o de cualquier otro tipo adecuado para policondensación.

Por cuanto se refiere a los aparatos que se describen en el presente documento, conectado significa directa o indirectamente (a través de una(s) pieza(s) puente del equipo de procesamiento) en comunicación fluida.

Como se señaló anteriormente, con frecuencia es importante eliminar el vapor del interior del tubo, de manera que los aparatos que se describen en el presente documento pueden comprender además medios para eliminar el vapor del interior del tubo en al menos un punto a lo largo del tubo. Dicho punto a lo largo del tubo podría incluir su entrada o salida y puede estar específicamente a lo largo de una zona RR del tubo, incluyendo la entrada y la salida. Además o en lugar de la eliminación del vapor del tubo, por lo general, éste se podría eliminar fuera del tubo y/o antes de la policondensación y/o durante la policondensación. Medios para dicha eliminación del vapor incluyen separadores de vapor, orificios de purga u otros dispositivos conocidos en la técnica. Véase el Manual del Ingeniero Químico de Perry, 7a ed., pp. 14-82 a 14-95, que se incorpora al presente documento por referencia a estos efectos.

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

Los aparatos que se describen en el presente documento pueden comprender además un detector de sólidos conectado al tubo, especialmente en la salida del tubo o salida de la zona de RR. En este contexto, conectado significa acoplado de forma que los sólidos pueden detectarse en el interior del tubo o de la zona RR en el punto de conexión. Dependiendo del dispositivo elegido, la conexión podría ser directa o indirecta en cuanto a la comunicación de fluidos. Para ello, los sólidos son partículas mayores de 1 μm (micrómetro) de diámetro en su punto más ancho. Los detectores de sólidos específicos útiles en el presente documento incluyen los basados en la dispersión de la luz y la dispersión de la radiación de alta energía, así como el medidor de densidad tipo coriolis.

La fig. 1 ilustra los aparatos que se describen en el presente documento, así como los procedimientos correspondientes. El tanque opcional 1 es para almacenamiento de solubilizante, que puede estar mezclado con reactivos nuevos. El mismo (si existe) está conectado por medio de 1A al tubo del reactor tubular de esterificación 5. La entrada de tubo 3 es por donde normalmente se cargan los reactivos nuevos en el reactor y es un punto de referencia del flujo a través del tubo 5. El tubo 5 se muestra en una orientación preferente, de tal manera que varias secciones horizontales están unidas por medio de codos ascendentes y la entrada 3 está debajo de la salida de tubo 11 en alzado. Durante el funcionamiento, los reactivos fluyen a través del tubo 5 formando prepoliéster. El tubo 5 se muestra teniendo una zona RR 4 y una zona PRPR 6; aunque no es necesario, es una realización preferida de esta invención. La tubería de recirculación de la zona RR se muestra en 4A. Un separador de vapor opcional en la zona RR se muestra en 4C junto con su tubería asociada 4D; como se explicó anteriormente, la acumulación de vapor puede afectar negativamente al rendimiento de producto en el sistema del reactor. Un detector de sólidos opcional para medir los sólidos en la salida de la zona RR 4 se muestra en 4E en la salida de la zona RR 4B (demarcada en la tubería de recirculación 4A, que permite reciclar de vuelta la salida de la zona RR como se muestra). Se muestra cerca de la salida de tubo 11 un separador de vapor opcional 7 y una tubería de vapor 7A para descargar el vapor del flujo del tubo. El flujo a través del tubo 5 sale por la salida de tubo 11. En la salida del tubo 11 se muestra un detector de sólidos 9 opcional para determinar el contenido de sólidos en el material que fluye a través de la salida 11. El flujo de la salida del tubo 11 entra opcionalmente en el reactor de policondensación 15 (si existe), que puede ser un reactor tubular de policondensación como se muestra. Opcionalmente, parte del flujo del reactor de policondensación 15 se puede enviar al tubo 5 a través de la tubería 15A. Como se señaló anteriormente, los flujos a través de 4A y 15A pueden hacer las veces de solubilizantes.

Ejemplos

La invención se puede ilustrar además con los siguientes ejemplos, pero debería entenderse que estos ejemplos se incluyen meramente con fines ilustrativos y no pretenden limitar el ámbito de la invención salvo que se indique

específicamente lo contrario. Los títulos de los ejemplos se ofrecen por comodidad y no se deberían considerar limitantes.

Ejemplo 1

Usando el modelado ASPEN, se calcularon diámetros de tubo y volúmenes de ejemplo correspondientes a un sistema de reactores tubulares a escala comercial para esterificación de ácido tereftálico purificado (PTA) en etilenglicol (EG). Se usó un ASPEN Plus, versión 11.1, con Polymers Plus y tecnología PET de ASPEN. El reactor de esterificación se modeló como una serie de 5 modelos de reactor CSTR seguida de un modelo de reactor de flujo de pistón. En la tabla 1 se muestran los resultados del modelado y un tamaño de tubo correspondientes a una serie de reactores tubulares de flujo estratificado para esterificación usando monómero de poliéster recirculado desde la salida del primer reactor tubular hasta la entrada del primer reactor tubular como solubilizante para el PTA alimentado. El ejemplo muestra los efectos de optimización del uso de recirculación sólo cuando es necesario por problemas de solubilidad y del uso de un perfil de reacción en pistón sin recirculación en la medida de lo posible.

TABLA 1

Ejemplo:	Cálculos correspondientes a un único reactor tubular de recirculación con dos salidas de vapor seguidas de un tubo de flujo de pistón optimizado para volumen total
Velocidad de alimentación de PTA (kg/h):	14207 (31320)
Relación de recirculación (kg de recirculación/kg de producto):	4,0
Relación molar de alimentación (moles de EG/moles de PTA):	1,6
Porcentaje de conversión de grupos ácidos temporales:	96%
Temperatura (°C):	285
Presión máxima (bar):	3,60 (52,1)
Volumen de líquido del reactor de recirculación (m^3):	9,0 (318)
Volumen de líquido del reactor de flujo de pistón (m^3):	9,98 (353)
Cantidad de tubos paralelos en el reactor de recirculación:	8
Diámetro del reactor de recirculación (cm):	40,6 (16)
Velocidad superficial máxima del líquido del reactor de recirculación (cm/s):	2,1 (0,07)
Velocidad superficial máxima del vapor del reactor de recirculación (cm/s):	168 (5,5)
Cantidad de tubos paralelos en el reactor de flujo de pistón:	6
Diámetro del reactor de flujo de pistón (cm):	30,5 (12)

Ejemplo:	Cálculos correspondientes a un único reactor tubular de recirculación con dos salidas de vapor seguidas de un tubo de flujo de pistón optimizado para volumen total
Velocidad superficial máxima del líquido del reactor de flujo de pistón (cm/s):	0,91 (0,03)
Velocidad superficial máxima del vapor del reactor de flujo de pistón (cm/s):	55 (1,8)

EJEMPLO 2 ***Comparación del modelo de laboratorio***

Reactor a escala de laboratorio

Se construyó un reactor tubular de esterificación a escala de laboratorio para demostrar dicha esterificación de PTA y EG en un laboratorio. La unidad de laboratorio consistía en un reactor tubular hecho de 1688,5 cm de tubo inoxidable 18 BWG de 1,27 cm calentado mediante conductos eléctricos, un depósito de 1200 ml con agitador para recibir la salida del reactor tubular y hacer las veces de zona de separación para permitir la eliminación de vapores, una bomba de engranajes de recirculación de monómeros que bombea el oligómero líquido del depósito a la entrada del reactor tubular y un sistema de alimentación de pasta de PTA/EG que alimenta materias primas al bucle de recirculación

El reactor se puso en marcha cargando, en el depósito (C01), un oligómero (2,5 por ciento en masa) modificado con CHDM con base de PTA de aproximadamente el 96 % de conversión y llenando el reactor tubular con dicho oligómero en modo recirculación. Tras recircular el oligómero a temperatura, la pasta de PTA/EG se introdujo en el flujo de recirculación. Una vez estabilizado el reactor, se tomaron muestras del depósito C-01 a una velocidad equivalente a la velocidad de generación de producto.

Se analizó el porcentaje de conversión de dichas muestras mediante análisis por RMN de protón para determinar el grado de reacción que tenía lugar en el reactor tubular. Se determinó el porcentaje de conversión de los ésteres mediante RMN de protón usando un procedimiento con anhídrido trifluoroacético.

Diez mg de la muestra que se iba a analizar se disolvieron en 1 ml de una mezcla de disolventes de cloroformo-d con 0,05 % de anhídrido trifluoroacético/ácido-d trifluoroacético/tetrametilsilano (TMS) en una relación de volumen de 72/22/8. La mezcla se calentó a 50 °C y se removió lo necesario para disolver completamente la muestra que se iba a analizar.

La cantidad adecuada de la solución de muestra se transfirió a un tubo de RMN de 5 mm y se tapó el tubo. La señal de RMN de protón se registró usando una media de recogida de 64 señales. Se recogió la señal de RMN que usaba una RMN de 600 MHz y una secuencia de pulsos de RMN que dio señales de RMN de protón cuantitativas y, además, desacopló las frecuencias de RMN del carbono 13. Se analizó el espectro de RMN mediante la medición de las áreas exactas calculando el porcentaje de conversión de grupos ácidos a grupos ésteres con las áreas y cálculos que aparecen a continuación:

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

Área A = de 7,92 ppm a 8,47 ppm
Área B = de 5,01 ppm a un valle entre 4,82 y 4,77 ppm
Área C = de 4,82 ppm a un valle entre 4,74 y 4,69 ppm
Área D = de un valle entre 4,28 ppm y 4,18 ppm a un valle entre 4,10 y 4,16 ppm
Área E = de un valle entre 4,10 ppm y 4,16 ppm a un valle entre 4,0 y 4,08 ppm
Área F = de 8,6 ppm a 8,9 ppm
Área G = de 7,55 ppm a 7,8 ppm

%Conversión = 100*(B + (0,5*C) + D + (0,5*E))/(A + F + G)

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

En la tabla 2, que aparece a continuación, se pueden observar los resultados de las pruebas de laboratorio.

Tabla 2

			Recirculación	Alimentación de pasta	Alimentación		
	Temperatura	Presión	Velocidad	Velocidad	Relación molar	Medido	Medido
Experimento	(°C)	(kPa)	(kg/h)	(kg/h)	(EG/PTA)	Porcentaje de conversión	Porcentaje de DEG en peso
1	285	0	67	1	1,8	94,2%	1,1%
2	285	0	67	1	1,8	93,7%	1,1%
3	285	0	67	1	1,8	92,5%	1,4%
4	285	0	67	1,5	1,8	92,7%	1,0%
5	285	0	67	2	1,8	90,9%	0,6%
6	285	0	67	2,5	1,8	87,2%	0,7%
7	285	0	67	3	1,8	64,2%	0,2%
8	285	0	67	3,5	1,8	67,1%	0,6%
9	285	0	67	4	1,8	51,9%	0,3%
10	285	0	67	3,5	1,8	77,4%	0,3%
0 psig = 0 bar 67 lbs/hr = 30,4 kg/hr 1 lbs/hr = 0,45 kg/hr; 1,5 lbs/hr = 0,68 kg/hr; 2 lbs/hr = 0,90 kg/hr; 2,5 lbs/hr = 1,13 kg/hr; 3 lbs/hr = 1,36 kg/hr; 3,5 lbs/hr = 1,59 kg/hr; 4 lbs/kg = 1,81 kg/hr							

Comparación de modelos

Se usó un modelo ASPEN para simular el aparato de laboratorio que se ha descrito anteriormente en este ejemplo. En este caso, se usó un ASPEN 11.1, con Polymers Plus y tecnología PET de ASPEN para el modelado con una configuración de modelo similar a la que se ha descrito para el ejemplo 1. Ni la configuración de modelo ni el software fueron muy diferentes a los que se usaron en el ejemplo 1. A fin de simular correctamente la disolución de PTA en el oligómero, en condiciones diferentes en el laboratorio, a veces fue necesario añadir cinética de disolución al modelo. La tabla 3 muestra tres comparaciones de pruebas de laboratorio con el modelo que no incluía cinética de disolución. Se observó que la precisión de este modelo era razonable cuando las condiciones del experimento dieron como resultado un PTA totalmente disuelto al igual que en dichas pruebas. La tabla 3 también muestra dos ejemplos de comparaciones de pruebas de laboratorio con el modelo que incluía cinética de disolución. El modelo que incluía la cinética de disolución coincide bastante con la conversión medida cuando hay PTA suelto en el extremo del reactor tubular a escala de laboratorio al igual que en dichas pruebas. En este contexto, conversión se define como el porcentaje de grupos reactivos terminales (ácido si se usa PTA, como en este caso) en la fase líquida que se esterificaron según lo medido en la salida del reactor.

TABLA 3

PTA completamente disuelto/Modelo sin cinética de disolución						
Alimentación de pasta (g/min)	Circulación de monómeros (g/min)	Temperatura °C	Relación molar de la pasta (EG/PTA)	Porcentaje de PTA en masa sin reacción	Porcentaje de conversión previsto del modelo	Porcentaje de conversión medido
8	507	263,2	1,8	0,00	97,053	95,170

PTA completamente disuelto/Modelo sin cinética de disolución						
Alimentación de pasta (g/min)	Circulación de monómeros (g/min)	Temperatura °C	Relación molar de la pasta (EG/PTA)	Porcentaje de PTA en masa sin reacción	Porcentaje de conversión previsto del modelo	Porcentaje de conversión medido
8	507	253,9	1,8	0,00	96,645	93,750
15	507	265,5	1,8	0,00	96,269	91,630
PTA no completamente disuelto/Modelo con cinética de disolución						
Alimentación de pasta (g/min)	Circulación de monómeros (g/min)	Temperatura °C	Relación molar de la pasta (EG/PTA)	Porcentaje de PTA en masa sin reacción	Porcentaje de conversión previsto del modelo	Porcentaje de conversión medido
19	507	261,5	1,8	2,93	90,935	86,500
15	507	261,5	1,8	3,34	90,228	85,490

Las realizaciones específicas que se describen y muestran en esta memoria descriptiva y en los dibujos deben tomarse como ilustrativas de la presente invención y no con el fin de limitar las reivindicaciones que aparecen a continuación, a menos que se indique específicamente lo contrario.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para hacer un prepoliéster, que comprende:

proporcionar un reactor tubular de esterificación que comprende un tubo, teniendo el tubo una entrada y una salida, teniendo el tubo también una zona de reacción de recirculación (zona RR) y una zona de reacción de perfil de reacción en pistón (zona PRPR), la zona RR estando más cerca de la entrada que la zona PRPR;
añadir un solubilizante al tubo;
y
hacer reaccionar uno o más reactivos que fluyen en el tubo hacia la salida en condiciones de reacción de esterificación para formar el prepoliéster.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el tubo es sustancialmente vacío.

3. Un procedimiento para hacer un oligómero de poliéster, un poliéster o ambos, que comprende:
llevar el procedimiento según la reivindicación 1 para hacer un prepoliéster y hacer reaccionar el prepoliéster y, opcionalmente, otros reactivos, en condiciones de reacción de policondensación, para formar el oligómero de poliéster, el poliéster o ambos.

4. El procedimiento de la reivindicación 3, donde la etapa de hacer reaccionar en condiciones de reacción de policondensación se realiza en un reactor tubular de policondensación.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, donde los reactivos formadores de prepoliéster comprenden un diácido, un diol, un diéster, un éster hidroxilo, un éster ácido, un hidroxiácido o combinaciones de los mismos.

6. l procedimiento de la reivindicación 1, donde los reactivos formadores de prepoliéster comprenden TPA, DMT, CHDM, IPA, EG o combinaciones de los mismos.

7. El procedimiento de la reivindicación 3, donde el poliéster es PET o PETG.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el contenido medio de sólidos del material que fluye a través de la salida del tubo es inferior al 2,5 por ciento en masa.

9. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende, además, eliminar el vapor del interior del tubo.

10. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende, además, eliminar el vapor del interior de la zona RR.

11. El procedimiento de la reivindicación 1, donde al menos una de las zonas RR y PRPR tiene aparición de flujo de espuma o estratificado.

12. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el solubilizante comprende un polímero de poliéster.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, donde la relación entre el caudal másico del solubilizante añadido a la zona RR y el caudal másico del material que sale de la zona RR y no se recicla de vuelta a la zona RR es de 2:1 a 25:1.

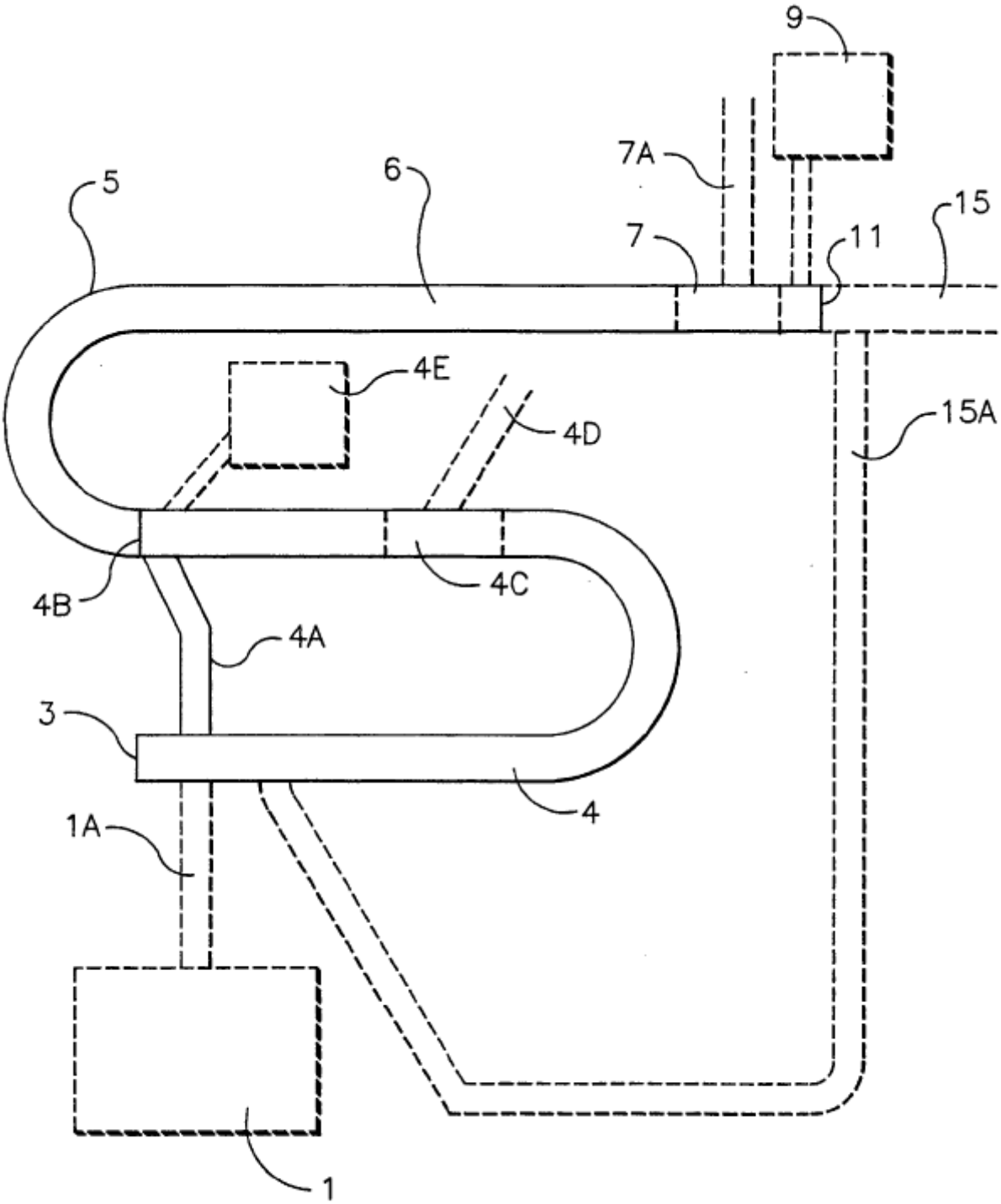

Fig. 1