



PI 04109767
PI 04109767

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0410976-7

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0410976-7

(22) Data do Depósito: 26/05/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 06/01/2005

(51) Classificação Internacional: B01J 19/24; C08G 63/78; C08G 63/81

(30) Prioridade Unionista: 06/06/2003 US 10/456,309

(54) Título: PROCESSOS PARA REALIZAR UMA REAÇÃO EM UM REATOR TUBULAR PARA O PREPARO DE UM PRÉ-POLIÉSTER, E PARA O PREPARO DE UM OLIGÔMERO DE POLIÉSTER, UM POLIÉSTER OU AMBOS..

(73) Titular: GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V.. Endereço: Ricardo Margain N. 444, Torre Sur, Piso 16, Col. Valle Del Campestre, San Pedro Garza Garcia, Nuevo Leon 66265, México (MX).

(72) Inventor: BRUCE ROGER DEBRUIN; RICHARD GILL BONNER

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 13/10/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 13 de Outubro de 2015.

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes Substituta



“PROCESSOS PARA REALIZAR UMA REAÇÃO EM UM REATOR TUBULAR PARA O PREPARO DE UM PRÉ-POLIÉSTER, E PARA O PREPARO DE UM OLIGÔMERO DE POLIÉSTER, UM POLIÉSTER OU AMBOS”

5 CAMPO DA INVENÇÃO

A invenção refere-se aos processos de poliéster usando um reator tubular e aos aparelhos correspondentes. Mais particularmente, a invenção refere-se aos processos e aos aparelhos correspondentes incluindo um reator tubular de esterificação operado em um modo de fluxo ascendente ou de fluxo descendente, especialmente em um regime incluindo fluxo estratificado.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

À medida que o negócio de manufatura de poliésteres se torna mais competitivo, processos alternativos têm se tornado elevadamente desejáveis. Fundamento relevante para esta invenção é dado em um pedido de patente U.S. relacionado com o aqui apresentado e depositado no mesmo dia intitulado “Polyester Process Using a Pipe Reactor” com o inventor, Bruce Roger DeBruin.

Outro pedido de patente U.S. relacionado depositado no mesmo dia que o aqui apresentado e intitulado “Polyester Process Using a Pipe Reactor, com os inventores, Richard Gill Bonner e Bruce Roger Debruin.

Em adição são casos relacionados Pedido U.S. de número de série 10/013.318 depositado aos 7 de dezembro de 2001, Pedido Provisório U.S. de número de série 60/254.040 depositado aos 7 de dezembro de 2000.

25 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Um objetivo desta invenção é proporcionar processos de poliéster usando um reator tubular. Assim, esta invenção refere-se a um processo para preparar um pré-poliéster compreendendo: proporcionar um reator tubular de esterificação compreendendo um tubo, o tubo possuindo uma entrada e uma saída e construído de tal modo que o fluxo dentro do tubo a partir da entrada para a saída segue um trajeto que não é totalmente vertical

nem totalmente horizontal; e reagir um ou mais reagentes fluindo dentro do tubo na direção da saída sob condições de reação de esterificação para formar o pré-poliéster.

5 A invenção também se refere aos processos semelhantes nos quais o tubo é construído de tal modo que o fluxo dentro do tubo a partir da entrada para a saída segue um trajeto totalmente ascendente (a saída mais alta do que a entrada), mas não totalmente vertical; este trajeto pode ser em adição geralmente não-descendente, não-vertical.

10 Ainda mais, a invenção refere-se a qualquer um destes processos nos quais fluxo estratificado aparece dentro do tubo.

15 Similarmente, a invenção refere-se a um processo para preparar um oligômero de poliéster, um poliéster ou ambos compreendendo: realizar qualquer um dos processos para preparar um pré-poliéster; e reagir o pré-poliéster e opcionalmente outros reagentes, sob condições de reação de policondensação, para formar o oligômero de poliéster, o poliéster ou ambos.

20 A invenção também se refere aos processos correspondendo àqueles aqui descritos nos quais o tubo está construído de tal modo que o fluxo dentro do tubo a partir da entrada para a saída segue um trajeto totalmente descendente (a saída mais baixa do que a entrada), mas não totalmente vertical; este trajeto pode ser em adição geralmente não-ascendente, não-vertical.

Um outro objetivo desta invenção é proporcionar aparelhos para processos de poliéster usando um reator tubular. Assim, a invenção refere-se aos aparelhos compreendendo os processos aqui descritos.

25 **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

Os desenhos acompanhantes, que são aqui incorporados e constituem uma parte deste relatório descritivo, ilustram várias modalidades da invenção e juntamente com a descrição servem para explicar os princípios da invenção.

FIG. 1 mostra modalidades típicas dos processos de poliéster e de aparelhos da presente invenção.

Chave para as designações numéricas na Fig. 1

- 1 tanque (opcional)
- 5 1A linha do tanque para o tubo (opcional)
- 3 entrada do tubo
- 5 tubo do reator tubular de esterificação
- 7 desacoplador de vapor (opcional)
- 7A linha de vapor (opcional)
- 10 9 linha de reciclo (opcional)
- 11 saída do tubo
- 15 reator de policondensação (opcional e mostrado como um reator tubular)
- 15A linha do reator de policondensação para o tubo (opcional)

15 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Nesta descrição e nas reivindicações que seguem, a não ser que seja indicado de outra maneira, o termo poliéster é usado em um sentido amplo e refere-se a um polímero contendo mais do que 100 ligações éster (ou mais do que 100 ligações correspondentes no caso de derivados de poliésteres

20 “puros” ou “lineares” tais como poli(éter-ésteres), poli(éster-amidas) e poli(éter-éster-amidas)). Similarmente, monômeros de poliéster teriam 1 a 2 de tais ligações, dímeros de poliéster 3 a 4 de tais ligações, trímeros de poliéster 5 a 6 de tais ligações e oligômeros de poliéster 7 a 100 de tais ligações. Pré-poliéster refere-se aos monômeros, dímeros, trímeros,

25 oligômeros de poliéster e combinações destes.

Para simplificar, processos de poliéster serão entendidos como incluindo processos para preparar pré-poliésteres quando usados nesta descrição e nas reivindicações que seguem, a não ser que seja indicado de outra maneira.

Os processos de acordo com a presente invenção incluem um processo para preparar um pré-poliéster compreendendo proporcionar um reator tubular de esterificação compreendendo um tubo, o tubo possuindo uma entrada e uma saída e construído de tal modo que o fluxo dentro do tubo a partir da entrada para a saída segue um trajeto que não é totalmente vertical nem totalmente horizontal; e reagir um ou mais reagentes fluindo dentro do tubo na direção da saída sob condições de reação de esterificação para formar o pré-poliéster.

Mais especificamente, o tubo pode ser construído de tal modo que o fluxo dentro do tubo a partir da entrada para a saída flui um trajeto total ascendente (a saída mais alta do que a entrada), mas não totalmente vertical; este trajeto pode ser em adição geralmente não-descendente, não-vertical. Adicionalmente, o tubo pode estar substancialmente vazio; isto é substancialmente livre de elementos internos estruturais ou mecânicos (claro que reagentes e semelhantes não são incluídos). O tubo é entendido como sendo oco no contexto desta descrição e nas reivindicações que seguem.

Para simplificar, esterificação é considerada como incluindo, em toda esta descrição e nas reivindicações que seguem, não apenas seu significado comum, mas também transesterificação.

Os processos de acordo com a presente invenção também incluem processos para preparar um oligômero de poliéster, um poliéster ou ambos compreendendo realizar (as etapas) de qualquer um dos processos para preparar um pré-poliéster previamente descrito e reagir o pré-poliéster e opcionalmente outros reagentes, sob condições de reação de policondensação, para formar o oligômero de poliéster, o poliéster ou ambos. Esta última etapa mencionada da reação sob condições de reação de policondensação pode ser conduzida em um reator tubular de policondensação ou em outro tipo de reator para policondensação.

As reações ocorrendo como parte dos processos de acordo com

a presente invenção ordinariamente produzem vapor de água (e talvez outros tipos de) vapor, que a não ser que seja removido, pode reduzir significativamente o rendimento de produto. Assim, os processos da presente invenção podem compreender adicionalmente remover vapor de dentro do tubo.

Dada a limitação de espaço normalmente presente nos sítios de manufatura, pode ser conveniente que o tubo seja serpentina; isto é, possuindo pelo menos uma dobra. Uma orientação preferida para o tubo de acordo com isto é mostrada na Fig. 1. O tubo 5 possui várias zonas horizontais unidas por dobras.

Nos sistemas de reação cobertos pelos processos da presente invenção, pode haver problemas de solubilidade envolvendo um ou mais reagentes. Por exemplo, ácido tereftálico não é muito solúvel em etileno-glicol, tornando portanto difícil a reação dos dois na fabricação de poli(tereftalato de etileno). Assim, os processos da presente invenção incluem a adição de um agente de solubilização dentro do tubo. Para os propósitos aqui, um agente de solubilização tornar um ou mais reagentes mais solúvel(eis) no(s) outro(s) ou na mistura reacional em geral; neste contexto (com referência aos agentes de solubilização), serão considerados apenas os reagentes que são precursores dos monômeros de poliéster (visto que os agentes de solubilização não são tais precursores). Agentes de solubilização adequados incluem aqueles compreendendo um monômero, dímero e/ou trímero de poliéster; aqueles compreendendo um oligômero de poliéster; aqueles compreendendo um poliéster; aqueles compreendendo solventes orgânicos tais como hidrocarbonetos aromáticos clorados (como tricloro-benzenos), misturas de fenol e hidrocarbonetos clorados (como tetracloro-etano), tetraidrofurano ou dimetil-sulfóxido; bem como aqueles compreendendo combinações destes. Tais agentes compreendendo um oligômero de poliéster, especialmente do tipo

sendo produzido no processo, são muitas vezes preferidos. Estes agentes podem ser misturados com reagentes antes da adição no tubo ou podem ser adicionados no tubo separadamente no todo ou em parte. Se misturados com os reagentes (aqui precursores de monômero de poliéster) em qualquer
5 maneira, o agente de solubilização seria considerado como sendo a mistura menos quaisquer de tais reagentes.

Muitos tipos diferentes de reagentes ou misturas de reagentes podem ser usados na formação de poliésteres e pré-poliésteres de acordo com os processos da presente invenção, os tipos ou misturas de reagentes
10 compreendendo um ácido dicarboxílico (abreviado aqui como um diácido), um diol, um diéster, um hidróxi-éster, um éster de ácido carboxílico (abreviado aqui como um éster de ácido), um ácido hidróxi-carboxílico (abreviado aqui como hidróxi-ácido) ou combinação dos mesmos. É possível que materiais relacionados tais como ácidos tricarboxílicos e outros tais
15 materiais multifuncionais também possam ser empregados. Deve ser entendido que ácido neste contexto incluirá monossais, dissais ou sais de ordem superior correspondentes. Claro que os pré-poliésteres e poliésteres sendo formados podem ser por sua vez os próprios reagentes.

Reagentes ou misturas de reagentes mais específicos de
20 interesse compreendem ácidos dicarboxílicos aromáticos preferivelmente possuindo 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos preferivelmente possuindo 4 a 12 átomos de carbono, ou ácidos dicarboxílicos ciclo-alifáticos preferivelmente possuindo 8 a 12 átomos de carbono. Tais compreendem ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido
25 naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano-diacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido difenil-3,4'-dicarboxílico, ácido 2,2-dimetil-1,3-propanodiol-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, misturas dos mesmos, e semelhantes. O componente ácido pode ser

representado pelo seu éster, tal como tereftalato de dimetila.

Outros reagentes ou misturas de reagentes mais específicos compreendem dióis ciclo-alifáticos preferivelmente possuindo 6 a 20 átomos de carbono ou dióis alifáticos preferivelmente possuindo 3 a 20 átomos de carbono. Tais compreendem etileno-glicol (EG), dietileno-glicol, trietileno-glicol, 1,4-ciclo-hexano-dimetanol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, neopentil-glicol, 3-metil-pentanodiol-(2,4), 2-metil-pentanodiol-(1,4), 2,2,4-trimetil-pentano-diol-(1,3), 2-etil-hexano-diol-(1,3), 2,2-dietil-propano-diol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-di(hidróxi-etóxi)-benzeno, 2,2-bis-(4-hidróxi-ciclo-hexil)-propano, 2,4-di-hidróxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclo-butano, 2,2,4,4-tetrametil-ciclo-butanodiol, 2,2-bis-(3-hidróxi-etóxi-fenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidróxi-propóxi-fenil)-propano, isosorbida, hidroquinona, BDS-(2,2-sulfonil-bis)4,1-fenileno-óxi))bis(etanol), misturas dos mesmos, e semelhantes. Pré-poliésteres e poliésteres podem ser preparados a partir de um ou mais dos dióis dos tipos acima.

Alguns comonômeros preferidos compreendem ácido tereftálico, tereftalato de dimetila, ácido isoftálico, isoftalato de dimetila, dimetil-2,6-naftaleno-dicarboxilato, ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico, etileno-glicol, dietileno-glicol, 1,4-ciclo-hexano-dimetanol (CHDM), 1,4-butanodiol, politetrametilenoglicol, trans-DMCD (trans-1,4-ciclo-hexano-dicarboxilato de dimetila), anidrido trimelítico, ciclo-hexano-1,4-dicarboxilato de dimetila, decalina-2,6-dicarboxilato de dimetila, decalina-dimetanol, deca-hidro-naftaleno-2,6-dicarboxilato, 2,6-di-hidróxi-metil-deca-hidro-naftaleno, hidroquinona, ácido hidróxi-benzóico, suas misturas, e semelhantes. Comonômeros bifuncionais (tipo A-B no qual as extremidades não são iguais), tal como ácido hidróxi-benzóico também podem ser incluídos.

Alguns reagentes ou misturas de reagentes de interesse muito especial compreendem ácido tereftálico (TPA; entendido para incluir bruto,

purificado (PTA) ou aquele entre bruto e purificado), tereftalato de dimetila (DMT), ciclo-hexano-dimetanol (CHDM), ácido isoftálico (IPA), etileno-glicol (EG) ou combinações dos mesmos.

Muitos tipos de poliésteres podem ser preparados usando os processos da presente invenção. Dois de interesse especial são poli(tereftalato de etileno) (PET) e PETG (PET modificado com CHDM).

Faixas enunciadas nestas descrição e nas reivindicações que seguem devem ser entendidas para descrever a faixa inteira especificamente e não apenas o(s) ponto(s) extremo(s). Por exemplo, descrição da faixa de 0 a 10 deve ser considerada como descrevendo especificamente 2, 2,5, e 3,17 e todos os outros números subtendidos dentro da faixa e não apenas 0 e 10. Em adição uma descrição de hidrocarbonetos C1 a C5 (um a cinco carbonos) seria uma descrição específica de não apenas hidrocarbonetos C1 e C5, mas também de hidrocarbonetos C2, C3, e C4; faixas que têm o significado claro de faixas de inteiros devem ser correspondentemente entendidas.

Uma área de interesse relacionada aos processos de poliéster usando um reator tubular é o efeito do regime de fluxo no tubo. Surpreendentemente, tem sido determinado que sob quaisquer circunstâncias pode ser desejável operar o reator tubular de esterificação, pelo menos em parte, em um regime de fluxo estratificado. Conseqüentemente, os processos da presente invenção incluem aqueles previamente aqui descritos nos quais fluxo estratificado aparece no tubo (de um reator tubular de esterificação). Para este propósito, fluxo estratificado pode ser definido como um padrão de fluxo em um tubo no qual líquido flui ao longo do fundo e vapor flui sobre uma interface de líquido-vapor. Reatores tubulares podem ser projetados por aquelas pessoas experientes na arte para atender a estes critérios em operação pela aplicação de técnicas de projeto de engenharia padrão com referência aqui às descrições.

Nos sistemas aqui considerados, operação de modo que fluxo

estratificado aparece no tubo produzirá sistemas de duas, três ou mais fases.

Dados projetos diferentes de tubo, pode ser desejável operar com fluxo estratificado em uma certa percentagem ou seção(ões) do tubo. Cálculos para determinar os parâmetros necessários podem ser realizados por
5 aquelas pessoas experientes na arte usando ferramentas de engenharia padrão após consulta aqui das descrições.

Reatores tubulares de esterificação operados para produzir velocidades superficiais de líquido dentro do tubo menores do que 0,15 m/s e velocidades superficiais de vapor menores do que 3,0 m/s, ambas através de
10 qualquer área de seção transversal total dentro do tubo perpendicular ao trajeto de fluxo (total) dentro do tubo (naquela seção transversal) em muitos dos sistemas aqui considerados estarão em um regime de fluxo estratificado, pelo menos em parte. Até mesmo se não, o presente regime deve ser aceitável. Assim, os processos da presente invenção incluem aqueles previamente aqui
15 descritos nos quais a velocidade superficial de líquido é menor do que 0,15 m/s (com uma faixa preferida de 0,01 m/s a 0,15 m/s para o líquido) e a velocidade superficial de vapor é menor do que 3,0 m/s (com uma faixa preferida de 0,01 m/s a 3,0 m/s e outra de 0,6 m/s a 3,0 m/s para o vapor) através de qualquer área de seção transversal total dentro do tubo
20 perpendicular ao trajeto de fluxo (total) dentro do tubo (naquela seção transversal). (Claro que, cada fase tem que se mover em algum ponto ou pode não haver fluxo estratificado).

Dados os diferentes projetos de tubo, pode ser desejável operar com velocidades superficiais como acima em uma dada certa percentagem ou
25 seção(ões) do tubo. Cálculos para demonstrar os parâmetros necessários podem ser realizados por aquelas pessoas experientes na arte usando ferramentas de engenharia padrão após consulta aqui das descrições.

Dois parâmetros de interesse na arte relacionados com a presente invenção são os parâmetros de plotagem de Baker, B_x e B_y . Estes são

definidos como:

$$B_x = (G_L \lambda \psi) / G_G, \text{ adimensional e}$$

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

nos quais, $\lambda = (\rho'_c \rho'_L)^{1/2}$; $\psi = (1/\sigma')(\mu'_L/(\rho'_L)^2)^{1/3}$; G_G = velocidade mássica de vapor; G_L = velocidade mássica de líquido; μ'_L = razão de viscosidade de líquido para viscosidade de água, adimensional; ρ'_c = razão de densidade de vapor para densidade de ar, adimensional; ρ'_L = razão de densidade de líquido para densidade de água, adimensional; σ' = razão de tensão superficial de líquido para tensão superficial de água, adimensional; e propriedades de ar e de água são a 20°C e 101,3 kPa. Veja Perry's Chemical Engineer's Handbook, 6ª ed., pp. 5-40 e 5.41.

10 Reatores tubulares de esterificação operados de tal modo que B_x é menor do que 4,0 enquanto que B_y é menor do que 2,0 ou B_x é maior do que ou igual a 4,0 enquanto que $(\log_{10} B_y)$ é menor do que ou igual a $-0,677 (\log_{10} B_x) + 0,700$ em média através de qualquer área de seção transversal total dentro do tubo perpendicular ao trajeto de fluxo (total) no tubo (naquela seção transversal) em muitos dos sistemas aqui considerados estarão em um regime de fluxo estratificado, pelo menos em parte. Até mesmo se não, o regime presente deve ser aceitável. Assim, os processos da presente invenção incluem aqueles previamente aqui descritos nos quais B_x é menor do que 4,0 enquanto que B_y é menor do que 2,0 ou B_x é maior do que ou igual a 4,0 enquanto que $(\log_{10} B_y)$ é menor do que ou igual a $-0,677 (\log_{10} B_x) + 0,700$ em média através de qualquer área de seção transversal total dentro do tubo perpendicular ao trajeto de fluxo (total) no tubo (naquela seção transversal).

25 Dados diferentes projetos de tubo, pode ser desejável operar com B_x e B_y como acima em uma certa percentagem ou seção(ões) do tubo. Cálculos para demonstrar os parâmetros necessários podem ser realizados por aquelas pessoas experientes na arte usando ferramentas de engenharia padrão após consulta aqui das descrições.

Os processos de acordo com a presente invenção também incluem aqueles correspondendo àqueles descritos acima nos quais o tubo é construído de tal modo que o fluxo dentro do tubo a partir da entrada para a saída segue um trajeto descendente total (a saída mais baixa do que a entrada),
5 mas não totalmente vertical e tal trajeto pode ser em adição geralmente não-ascendente, não-vertical.

Os aparelhos da presente invenção incluem aqueles correspondendo aos processos da presente invenção. Em particular, um aparelho para preparar um poliéster compreende: um reator tubular de
10 esterificação compreendendo um tubo, o tubo possuindo uma entrada e uma saída e construído de tal modo que o fluxo dentro do tubo a partir da entrada para a saída segue um trajeto que não é totalmente vertical nem totalmente horizontal, e na qual os reagentes formadores de pré-poliéster são passados na direção da saída.

15 Mais especificamente, o tubo pode ser construído de tal modo que o fluxo dentro do tubo a partir da entrada para a saída segue um trajeto ascendente total, mas não totalmente vertical e este trajeto também pode ser geralmente não-descendente, não-vertical. O tubo também pode estar substancialmente vazio (como previamente definido).

20 Os aparelhos de acordo com a presente invenção também incluem aquelas para preparar um oligômero de poliéster, um poliéster ou ambos compreendendo qualquer um dos aparelhos previamente descritos e um reator de policondensação conectado à saída do tubo; este reator tubular de policondensação mencionado por último pode ser um reator tubular de
25 policondensação ou outro tipo adequado para policondensação.

Em referência aos aparelhos da presente invenção conectado significa direta ou indiretamente (por meio de peça(s) formadora(s) de ponte do equipamento de processo) em comunicação de fluido.

Como previamente discutido, é muitas vezes importante a

remoção de vapor de dentro do tubo, de modo que os aparelhos da presente invenção podem compreender adicionalmente meios para a remoção de vapor de dentro do tubo em pelo menos um ponto ao longo do tubo. Este ponto ao longo do tubo poderia incluir a entrada ou a saída. Em adição ou no lugar da
5 remoção de dentro do tubo, vapor poderia ser removido do lado externo do tubo, geralmente e/ou antes da policondensação e/ou durante a policondensação. Meios para tal remoção de vapor incluem desacopladores de vapor, escapes e outros dispositivos conhecidos na arte. Veja Perry's Chemical Engineers' Handbook.

10 Também como discutido previamente, o tubo pode ser serpentina.

Uma possível variação dos aparelhos da presente invenção é a adição de um tanque para armazenar o agente de solubilização (que pode estar misturado com reagentes (aqui precursores de monômero de poliéster) se
15 desejado) que é conectado ao tubo em um ponto diferente da saída (que poderia estar em um ponto na zona RR ou em sua entrada ou sua saída). Ainda mais, uma linha de reciclo conectando o tubo em um ponto mais próximo da saída do que da entrada com o tubo em um ponto mais próximo da entrada do que da saída poderia ser empregado pelo menos para a adição
20 de reciclo como um agente de solubilização no tubo. Similarmente, uma linha de fluxo do reator de policondensação para o tubo em um ponto diferente da saída também poderia ser adicionado.

Os aparelhos de acordo com a presente invenção também incluem aquelas correspondendo àquelas descritas acima nas quais o tubo é
25 construído de tal modo que o fluxo dentro do tubo a partir da entrada para a saída segue um trajeto totalmente descendente, mas não totalmente vertical e tal trajeto pode ser em adição geralmente não-ascendente, não-vertical.

Uma consideração especial para esta última classe mencionada de aparelhos de acordo com a presente invenção é evitar que as seções

superiores do tubo sejam percorridas secas quando o tubo for serpentina. Assim, os aparelhos da presente invenção incluem aqueles compreendendo adicionalmente meio para remover vapor do tubo em pelo menos uma dobra e nas quais o tubo é serpentina e possui pelo menos um vertedor a uma
5 distância efetiva de uma dobra. Meio para remover vapor é como previamente discutido. Distância efetiva para a barreira refere-se a uma distância hidraulicamente efetiva para se alcançar o objetivo de evitar que as seções superiores do tubo sejam percorridas totalmente secas; isto pode ser determinado por aquelas pessoas experientes na arte usando métodos de
10 engenharia padrão após estudo das descrições aqui realizadas.

Fig. 1 ilustra os aparelhos da presente invenção bem como os processos correspondentes. Tanque 1 opcional é para a armazenagem de agente de solubilização que pode ser misturado com reagentes frescos. É conectado (se presente) por 1A no tubo do reator tubular de esterificação 5.
15 Entrada 3 de tubo é onde os reagentes frescos são ordinariamente carregados ao reator e é um ponto de referência para o fluxo através do tubo 5. Tubo 5 é mostrado em uma orientação possível de tal modo que várias seções horizontais são ligadas em ponte pelas dobras ascendentes e a entrada 3 está abaixo da saída 11 do tubo em elevação. Durante a operação, os reagentes
20 fluem através do tubo 5 formando o pré-poliéster. Mostrado aqui próximo da saída 11 do tubo está um desacoplador de vapor 7 e linha de vapor 7A para descarga de vapor do fluxo dentro do tubo; como explicado previamente, acúmulo de vapor pode afetar negativamente rendimento de produto no sistema de reator. O fluxo através do tubo 5 sai na saída 11 do tubo.
25 Opcionalmente, fluxo pode ser reciclado através da linha d reciclo 9. Fluxo da saída 11 do tubo opcionalmente entra no reator de policondensação 15 (se presente) que pode ser um reator de policondensação como mostrado. Opcionalmente, algum fluxo do reator de policondensação 15 pode ser enviado de volta para o tubo 5 através da linha 15A. Fluxos através de 9 e

15A podem atuar como agentes de solubilização como discutido acima.

Exemplos

A invenção pode ser adicionalmente ilustrada pelos seguintes exemplos, mas deve ser entendido que estes exemplos são incluídos
5 meramente para propósitos de ilustração e não são intencionados para limitar a invenção a não ser que seja especificamente indicado de outro modo. Quaisquer títulos nos exemplos são dados por conveniência e não devem ser considerados como limitantes.

Exemplo 1

10 Usando modelagem ASPEN, volumes e diâmetros de tubo exemplares foram calculados para um sistema de reator tubular de escala comercial para a esterificação ácido tereftálico (PTA) purificado em etileno-
glicol (EG). Um ASPEN Plus version 11.1 com Polymers Plus e ASPEN's
PET Technology foi usado. O reator de esterificação é modelado como uma
15 série de 5 modelos de reator CSTR seguidos por um modelo de reator de fluxo tampão. Os resultados da modelagem e de um dimensionamento de tubo para uma série de reatores tubulares de fluxo estratificado para a esterificação usando monômero de poliéster recirculado da saída do primeiro reator tubular para a entrada do primeiro reator tubular como um agente de solubilização
20 para o PTA alimentado são mostrados na Tabela 1.

TABELA 1

Exemplo:	Cálculos para esterificação em reator tubular de recirculação única com remoção de vapor apenas na extremidade do reator
Taxa de alimentação de PTA (kg/h)	14207
Razão de recirculação (kg de reciclo/ kg de produto)	4,0
Razão molar de alimentação (mol EG/mol PTA)	1,6
Conversão % de grupos terminais ácidos	96%
Temperatura (°C)	285
Pressão máxima (kPa-relativo)	359
Volume de líquido de reator de recirculação (m ³)	74,98
Número de tubos paralelos no reator	16
Diâmetro do reator de recirculação (cm)	40,6
Velocidade superficial de líquido máxima de reator de recirculação (cm/s)	0,91
Velocidade superficial de vapor máxima de reator de recirculação (cm/s)	298,7

Exemplo 2

Usando modelagem ASPEN, volumes e diâmetros de tubo exemplares foram calculados para um sistema de reator tubular de escala comercial para a esterificação ácido tereftálico (PTA) purificado em etileno-
5 glicol (EG). Um ASPEN Plus version 11.1 com Polymers Plus e ASPEN's PET Technology foi usado. O reator de esterificação é modelado como uma série de 5 modelos de reator CSTR seguidos por um modelo de reator de fluxo tampão. Os resultados da modelagem e de um dimensionamento de tubo para um reator tubular de fluxo estratificado para a esterificação usando
10 monômero de poliéster recirculado da saída para a entrada como um agente de solubilização para o PTA alimentado são mostrados na Tabela 2. Este exemplo mostra os efeitos de eficiência de uma única retirada de vapor adicionada no meio do comprimento do reator.

TABELA 2

Exemplo:	Cálculos para esterificação em reator tubular de recirculação única com remoção de vapor no meio do reator e na extremidade do reator
Taxa de alimentação de PTA (kg/h)	14207
Razão de recirculação (kg de reciclo/ kg de produto)	4,0
Razão molar de alimentação (mol EG/mol PTA)	1,6
Conversão % de grupos terminais ácidos	96%
Temperatura (°C)	285
Pressão máxima (kPa-relativo)	359
Volume de líquido de reator de recirculação (m ³)	35,00
Número de tubos paralelos no reator	12
Diâmetro do reator de recirculação (cm)	40,6
Velocidade superficial de líquido máxima de reator de recirculação (cm/s)	1,52
Velocidade superficial de vapor máxima de reator de recirculação (cm/s)	329

Exemplo 3

Usando modelagem ASPEN, volumes e diâmetros de tubo exemplares foram calculados para um sistema de reator tubular de escala comercial para a esterificação ácido tereftálico (PTA) purificado em etileno-
5 glicol (EG). Um ASPEN Plus version 11.1 com Polymers Plus e ASPEN's PET Technology foi usado. O reator de esterificação é modelado como uma série de 5 modelos de reator CSTR seguidos por um modelo de reator de fluxo tampão. Os resultados da modelagem e de um dimensionamento de tubo para uma série de reatores tubulares de fluxo estratificado para a esterificação
10 usando monômero de poliéster recirculado da saída do primeiro reator para a entrada do primeiro reator tubular como um agente de solubilização para o PTA alimentado são mostrados na Tabela 3. Este exemplo mostra os efeitos de otimização de uso de perfil de reação tampão sem recirculação tanto quanto possível.

TABELA 3

Exemplo:	Cálculos para reator tubular de recirculação única com duas remoções de vapor seguido por tubo de fluxo tampão otimizado para volume total
Taxa de alimentação de PTA (kg/h)	14207
Razão de recirculação (kg de reciclo/kg de produto)	4,0
Razão molar de alimentação (mol EG/mol PTA)	1,6
Conversão % de grupos terminais ácidos	96%
Temperatura (°C)	285
Pressão máxima (kPa-relativo)	359
Volume de líquido de reator de recirculação (m ³)	9,00
Volume de líquido de reator de fluxo tampão (m ³)	10,0
Número de tubos paralelos no reator de recirculação	8
Diâmetro do reator de recirculação (cm)	40,6
Velocidade superficial de líquido máxima de reator de recirculação (cm/s)	2,13
Velocidade superficial de vapor máxima de reator de recirculação (cm/s)	167,6
Número de tubos paralelos em reator de fluxo tampão	6
Diâmetro de reator de fluxo tampão (cm)	30,48
Velocidade superficial de líquido máxima de reator de fluxo tampão (cm/s)	0,91
Velocidade superficial de vapor máxima de reator de fluxo tampão (cm/s)	54,9

Exemplo 4 *Comparação de Modelo de Laboratório**Reator em escala de laboratório*

Um reator tubular de esterificação em escala de laboratório foi construído para demonstrar tal esterificação de PTA e EG em um ambiente de laboratório. A unidade de laboratório consistiu de um reator tubular feito de 5 16,885 metros de tubo de aço inoxidável 18 BWG de 1,27 cm aquecido por manta elétrica, um coletor de 1200 mL com agitador para receber a saída do reator tubular e atuando como uma zona de desacoplamento para permitir a remoção de vapores, uma bomba de rodas dentadas de monômero de 10 recirculação que bombeia oligômero líquido do coletor de volta para a entrada do reator tubular, e um sistema de alimentação de pasta de PTA/EG que alimenta matérias-primas para o circuito de recirculação.

O reator foi iniciado pelo carregamento de um oligômero modificado de CHDM baseado em PTA (2,5 por cento em peso) de conversão 15 aproximada de 96% para dentro do coletor (C01) e enchimento do reator tubular com este oligômero no modo de recirculação. Após recirculação do oligômero na temperatura ambiente, uma alimentação de pasta de PTA/EG foi introduzida no fluxo de recirculação. Após o estado de equilíbrio ter sido alcançado no reator, amostras foram retiradas do coletor C01 em uma vazão 20 igual à vazão de geração de produto.

Estas amostras foram analisadas para a conversão percentual por análise por RMN de próton para determinar a extensão da reação que ocorreu no reator tubular. Conversão percentual baseada em Ésteres foi determinada por RMN de Próton usando um Método de Anidrido Trifluoro- 25 acético.

Dez mg de amostra a ser analisada são dissolvidos em 1 mL de uma mistura de solventes de clorofórmio-d com 0,05% de Tetrametil-silano (TMS) / ácido trifluoro-acético-d / anidrido trifluoro-acético em uma razão em volume de 72/22/8. A mistura é aquecida para 50°C e agitada conforme o

necessário para dissolver completamente a amostra a ser analisada.

A quantidade apropriada de solução de amostra é transferida para um tubo de RMN de 5 mm e o tubo é tampado. O sinal de RMN de próton é registrado usando uma média de 64 coleções de sinais. O sinal de RMN usando um RMN a 600 MHz e uma seqüência de pulsos de RMN é coletado o qual dá sinais de RMN de próton quantitativos e também desacopla as frequências de RMN de carbono 13. O espectro de RMN é analisado por medição das áreas corretas e pelo cálculo da conversão percentual de grupos ácidos aos grupos éster pelas áreas e cálculos seguintes:

10 Áreas entre os seguintes pontos de deslocamento químico referidas a TMS são medidas, e conversão percentual é calculada usando a fórmula;

Área A = 7,92 ppm a 8,47 ppm

Área B = 5,01 ppm a um vale entre 4,82 ppm e 4,77 ppm

15 Área C = 4,82 ppm a um vale entre 4,74 ppm e 4,69 ppm

Área D = um vale entre 4,28 ppm e 4,18 ppm a um vale entre 4,10 ppm e 4,16 ppm

Área E = um vale entre 4,10 ppm e 4,16 ppm a um vale entre 4,0 ppm e 4,08 ppm

20 Área F = 8,6 ppm a 8,9 ppm

Área G = 7,55 ppm a 7,8 ppm

Conversão percentual = $100 * (B + (0,5 * C) + D + (0,5 * E)) / (A + F + G)$

As amostras também foram analisadas por cromatografia a gás para percentagem em massa de DEG para determinar a velocidade de reação secundária. O efeito do tempo de residência e da razão de recirculação foi visto pela variação da taxa de alimentação da pasta.

Resultados das corridas de laboratório podem ser vistos na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4

Experi- mento	Temp (°C)	Pressão relativa (kPa)	Taxa de Recirculação (kg/h)	Taxa de alimentação de pasta (kg/h)	Razão molar de alimentação (EG/PTA)	Medida	
						Conversão %	% peso DEG
1	285	0	30,4	0,45	1,8	94,2%	1,1%
2	285	0	30,4	0,45	1,8	93,7%	1,1%
3	285	0	30,4	0,45	1,8	92,5%	1,4%
4	285	0	30,4	0,68	1,8	92,7%	1,0%
5	285	0	30,4	0,91	1,8	90,9%	0,6%
6	285	0	30,4	1,13	1,8	87,2%	0,7%
7	285	0	30,4	1,36	1,8	64,2%	0,2%
8	285	0	30,4	1,59	1,8	67,1%	0,6%
9	285	0	30,4	1,81	1,8	51,9%	0,3%
10	285	0	30,4	1,59	1,8	77,4%	0,3%

Comparação de modelo

Um modelo ASPEN foi usado para simular o aparelho de laboratório previamente descrito neste exemplo. Neste caso, ASPEN 11.1 com Polymers Plus, e ASPEN's PET Technology foi usado para a modelagem com uma configuração de modelo semelhante àquela descrita para os Exemplos 1-3. Nenhuma configuração de modelo nem programa de computador foram significativamente diferentes daqueles usados nos Exemplos 1-3. Com o propósito de simular corretamente a dissolução de PTA no oligômero em condições diferentes no laboratório, foi algumas vezes necessário adicionar cinética de dissolução no modelo. Tabela 5 mostra três comparações de corridas em laboratório com o modelo sem a cinética de dissolução incluída; foi verificado que este modelo é de acurácia razoável quando as condições experimentais resultaram em PTA completamente dissolvido como nestas corridas. Tabela 5 também mostra dois exemplos de comparações de corridas em laboratório com o modelo incluindo a cinética de dissolução; este modelo incluindo a cinética de dissolução está rigorosamente compatível com a conversão medida quando PTA livre está presente na extremidade do reator tubular em escala de laboratório como nestas corridas. Conversão é definida neste contexto como a percentagem de grupos terminais reativos (ácidos se for usado PTA como aqui) na fase líquida que são esterificados conforme medidos na saída do reator.

TABELA 5

PTA completamente dissolvido - Sem cinética de dissolução em modelo

Aliment. de pasta (g/min)	Circulação de monômero (g/min)	Temp. °C	Razão molar de pasta (EG/PTA)	PTA não reagido, % peso	Conversão % predita pelo modelo	Conversão % medida
8	507	263,2	1,8	0,00	97,053	95,170
8	507	253,9	1,8	0,00	96,645	93,750
15	507	265,5	1,8	0,00	96,269	91,630

PTA não completamente dissolvido / cinética de dissolução no modelo

Aliment. de pasta (g/min)	Circulação de monômero (g/min)	Temp. °C	Razão molar de pasta (EG/PTA)	PTA não reagido, % peso	Conversão % predita pelo modelo	Conversão % medida
19	507	261,5	1,8	2,93	90,935	86,500
15	507	261,5	1,8	3,34	90,228	85,490

As modalidades específicas descritas e mostradas no relatório descritivo e nos desenhos devem ser consideradas como ilustrativas da presente invenção e não para os propósitos de limitação das reivindicações que seguem, a não ser que seja indicado de outra maneira.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para realizar uma reação em um reator tubular para o preparo de um pré-poliéster, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 prover um reator tubular de esterificação compreendendo um tubo, o tubo possuindo uma entrada e uma saída e construído de tal modo que o fluxo dentro do tubo da entrada para a saída segue um trajeto que não é totalmente vertical, nem totalmente horizontal, e o fluxo dentro do tubo a partir da entrada para a saída segue um trajeto ascendente total, mas não totalmente vertical, em que o fluxo estratificado aparece dentro do tubo de modo que o líquido flui ao longo do fundo e o vapor flui sobre uma interface líquido-vapor e a velocidade superficial do líquido é menor do que 0,15 m/s e a velocidade superficial de vapor é menor do que 3,0 m/s; e

10 reagir um ou mais reagentes fluindo no tubo na direção da saída sob condições de reação de esterificação para formar o pré-poliéster.

15 2. Processo para realizar uma reação em um reator tubular para o preparo de um oligômero de poliéster, um poliéster ou ambos, caracterizado pelo fato de que compreende:

 realizar o processo como definido na reivindicação 1 para preparar um pré-poliéster; e

20 20 reagir o pré-poliéster e, opcionalmente outros reagentes, sob condições de reação de policondensação para formar o oligômero de poliéster, o poliéster ou ambos.

 3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a etapa de reagir sob condições de reação de policondensação é realizada em um reator tubular de policondensação.

 4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda remover vapor de dentro do tubo.

 5. Processo para realizar uma reação em um reator tubular para o preparo de um oligômero de poliéster, um poliéster ou ambos, caracterizado

pelo fato de que compreende:

realizar o processo como definido na reivindicação 4 para preparar um pré-poliéster; e

5 reagir o pré-poliéster e, opcionalmente outros reagentes, sob condições de reação de policondensação para formar o oligômero de poliéster, um poliéster ou ambos.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tubo é serpentina.

10 7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda adicionar um agente de solubilização no tubo.

8. Processo para realizar uma reação em um reator tubular para o preparo de um oligômero de poliéster, um poliéster ou ambos, caracterizado pelo fato de que compreende:

15 realizar o processo como definido na reivindicação 7 para preparar um pré-poliéster; e

reagir o pré-poliéster e, opcionalmente outros reagentes, sob condições de reação de policondensação para formar o oligômero de poliéster, um poliéster ou ambos.

20 9. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o poliéster é PET ou PETG.

25 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a velocidade superficial do líquido está entre 0,01 e 0,15 m/s e a velocidade superficial de vapor está entre 0,6 e 3,0 m/s através de qualquer área de seção transversal total dentro do tubo perpendicular ao trajeto de fluxo dentro do tubo.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o fluxo líquido/vapor de duas fases é caracterizado por parâmetros de plotagem de Baker, em que B_x é menor do que 4,0 enquanto que

B_y é menor do que 2,0, ou B_x é maior do que ou igual a 4,0 enquanto que $(\log_{10} B_y)$ é menor do que ou igual a $-0,677 (\log_{10} B_x) + 0,700$ em média através de qualquer área de seção transversal total dentro do tubo perpendicular ao trajeto de fluxo no tubo.

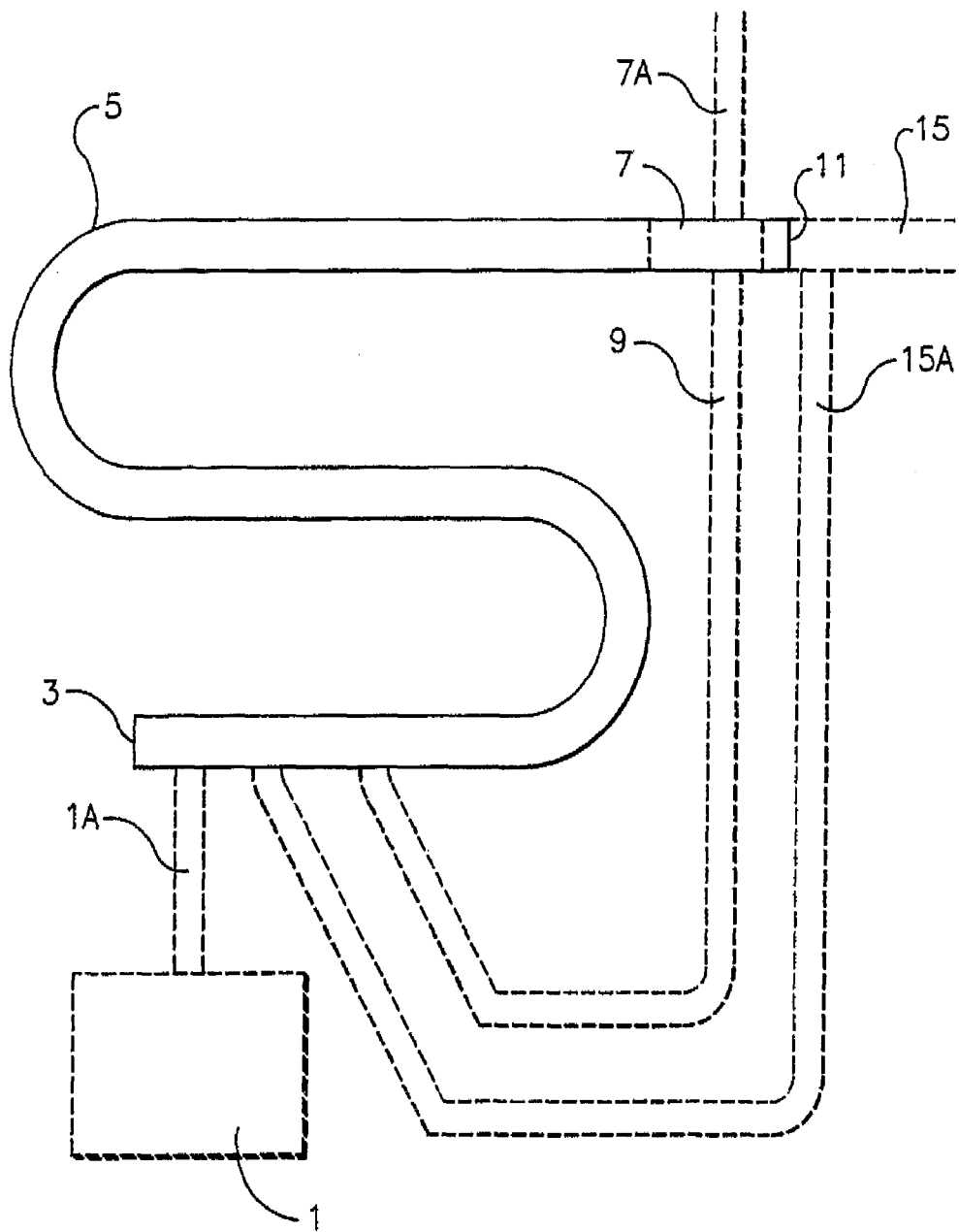


Fig. 1

RESUMO

“PROCESSOS PARA REALIZAR UMA REAÇÃO EM UM REATOR TUBULAR PARA O PREPARO DE UM PRÉ-POLIÉSTER, E PARA O PREPARO DE UM OLIGÔMERO DE POLIÉSTER, UM POLIÉSTER OU AMBOS”

São descritos processos de poliéster usando um reator tubular e aparelhos correspondentes. Em particular, são descritos processos e aparelhos correspondentes incluindo um reator tubular de esterificação operado em um modo de fluxo ascendente ou de fluxo descendente, especialmente em um regime incluindo fluxo estratificado.