

發明專利說明書

200413435

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 9 2 1 2 6 2 2 0

※ 申請日期： 92 9 23 ※IPC 分類： C08G 63/48

壹、發明名稱：(中文/英文)

連續製備聚酯之方法及裝置

PROCESS AND APPARATUS FOR THE CONTINUOUS
PRODUCTION OF POLYESTERS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商新美公司

ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：(中文/英文)

1. 麥可 G. 馬托

2. 喬治 葛布溫

MICHAEL G. MARTL

GEORG GOBWEIN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國法蘭克福市博西格利1號

BORSIGALLEE 1, 60388 FRANKFURT (MAIN), GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國

GERMANY

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 飛利茲 威爾倫

FRITZ WILHELM

2. 麥可 利森

MICHAEL REISEN

住居所地址：(中文/英文)

1. 德國卡班市雷德勒路79a號

RENDELER STR. 79a, 61184 KARBEN, GERMANY

2. 德國緬因區法蘭克福市梅利恩路1號

MERIANPLATZ 1, 60316 FRANKFURT/MAIN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

1. 2. 皆德國 GERMANY

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利：

1.德國；2002 年 10 月 02 日；10246251.8

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1.德國；2002 年 10 月 02 日；10246251.8

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種連續製備聚酯(PES)之方法及裝置，其中在至少一反應階段中藉由二羧酸或二羧酸酯與二醇進行酯化/酯基轉移，較佳地係藉由對苯二酸(PTA)或對苯二甲酸二甲酯(DMT)與乙二醇(EG)製備之聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)，該酯化/酯基轉移產物藉由一立式反應器組成之反應階段於真空下進行預縮聚，以及該預縮聚產物在至少一縮聚階段中進行縮聚。

連續製備PET之原料係PTA或對苯二甲酸二甲酯(DMT)及EG。PTA與EG及一催化劑溶液混合形成糊狀物，裝入第一反應階段進行酯化，其中酯化反應藉由在大氣壓力或超大氣壓力下脫除水而完成。當採用DMT時，熔融DMT及催化劑與EG同時供給第一反應階段進行酯基轉移反應，其中該反應藉由在大氣壓力下分離甲醇(MeOH)完成。酯化/酯基轉移反應之料流供給一反應階段進行預縮聚，一般地，預縮聚在真空下進行。該預縮聚之產物料流進入一反應階段進行縮聚。所得之熔融聚酯直接處理製得纖維或薄片。

【先前技術】

製備PET常用方法包括分別進行酯化及預縮聚之兩個攪拌階段，以及進行縮聚之水平式串聯反應器，其包括底室及一在水平軸上安裝垂直穿孔狀或環狀圓盤之攪拌器，以產生限定之表面。尤其是，必須注意到此方法之缺點為：由於極大之流速，該串聯反應器內部之溫度高達284℃至

288°C，對其品質不利。在預縮聚之第一攪拌階段採用之真空度限於 $p \geq 50$ 毫巴，以避免起泡及微滴夾帶。同樣地，預縮聚產物之黏度限於0.20 IV至0.24 IV之範圍內。此外，其缺點係在組成縮聚階段之串聯反應器中氣體產量增加。採用水平式串聯反應器代替第二攪拌階段進行預縮聚，使得PET生產具有高度彈性，在縮聚串聯反應器中具有277°C至283°C之相當低之溫度，且預縮聚產物具有0.27 IV至0.31 IV之升高黏度，亦最可能提高工廠產能 (Schumann, Heinz-Dieter：聚酯生產廠：原理及技術，Landsberg/Lech：Verlag Moderne Industrie, 1996, 27至33頁)。然而，其他缺點為所用設備及其公司建築所需之投資費用高昂。

在一包括用於酯化之兩個攪拌槽，用於預縮聚之層式反應器及用於縮聚之水平式串聯反應器的工廠中，得到兼有穩定性及彈性之聚酯生產不需太大費力，但具有以下缺點：因蒸氣體積增加使其預縮聚及縮聚階段反應器尺寸增大，就平均工廠產能而言，已經達到可容許之輸送尺寸。

在DE-C-4415220所述之藉由四反應階段製備PET的方法中，採用立式反應器進行後酯化及預縮聚反應。在反應器上部起始區域，該反應器裝有一螺旋導管，其產物入口在器壁上；該螺旋導管在頂部開口，由外向內延伸，且經由一中心溢流與底部之產物攪拌槽連接，導管底部沿流動方向連續上升，料流深度隨之連續下降。該料流之加熱藉由每隔一段距離即開始重複之單個散熱器及視情況之藉由導管壁完成。藉由沿流動方向上升之導管底部阻止沿流動方

向之系統自動排放，導致形成殘留物、品質劣化或產物損失，尤其係在發生操作故障的情況下或關閉生產時。由於蒸發表面受單個導管底部之限制，其操作真空度亦受限制，操作溫度升高，所製造之產物色澤品質下降，或真空度增加導致蒸汽速度過大及危及到無故障凝結之微滴夾帶的危險；此外，在流動導管中局部集中之散熱器使得此影響加劇。

US-A-5464590揭示一種立式聚合反應器，其具有大量垂直地相繼放置之塔板，每塊塔板在各自導管末端有兩個頂端開口之流體導管，以及一具有鄰接底部凹槽之溢流堰，其使得產物以自由降落之膜之方式垂直轉移至隨後之塔板。該導管之形狀近似環形雙回路，其各自之第一回路以半圓式引入第二反向回路。該液態聚合物以自由運動方式從上至下穿過導管。蒸汽藉由塔板之間流向該反應器中央，經過中央塔板之縫隙逸出，到達該反應器蓋子之蒸汽出口。塔板上之低裝料深度及局限於底部區域之加熱導致酯化產物進行預縮聚的停留時間不足，其聚合度限制為4.5至7.5，導致必須增加塔板數量或增大反應器尺寸。必須注意到另一缺點為：由於導向裝置及自由降膜帶之加入導致反應空間損失。由於導管底部之水平放置及由於溢流堰，因此不能確保反應器之無殘渣連續作業及/或其完全排水能力。

US-A-5466419所述之聚合反應器也具有相同缺點，其中進入第一環狀導管之產物分成兩股分流，每股分流穿過兩個半圓形回路及一半路程直至流體反轉及到達溢流堰或產

物出口，即採用相當之導管截面，其流速同樣減半，流體靜壓差減小。

【發明內容】

本發明之目標係在上述製備PES之方法中在一反應階段進行預縮聚；同時，在預縮聚階段溫度為268℃至275℃，縮聚階段為276℃至282℃之較低製程溫度下，及較低7至18毫巴之真空度下將預縮聚產物之黏度提高到0.24 IV至0.26 IV。此外，發泡及微滴夾帶應易於控制。

解決此目標係由流入該反應器之酯化/酯基轉移產物以恒定的產物高度、自由運動及有限加熱下首先連續穿過至少一由管道組成之第一反應區，該反應器中壓力係預縮聚產物離開反應器時乙二醇平衡壓力之10%至40%；然後進入至少一第二反應區之外輻射式或內輻射式環形導管，其中該反應區由分為大量同心環形導管之環形管道組成；接著以恒定產物高度連續穿過環形導管到達出口，然後進入位於該反應器底部之攪拌式第三反應區。藉由第一及第二反應區之配置得到足夠大的蒸發表面，及因此限制其蒸汽載荷。

第一及第二反應區管道底部之反應產物的總壓力由流體靜壓及操作壓力產生，其小於縮聚階段乙二醇之平衡分壓，大約係該乙二醇平衡壓力之5%至80%，較佳地為約10%至70%。因此，可藉由相對簡單之方法達到可再生之縮聚條件。採用下式計算EG之平衡壓力： $p_{GL}=4p_{ST}[(DP)^2-1]^{-1}$ 其中 p_{ST} 表示EG之蒸汽壓，DP表示聚合度。

在相當之相對總壓力下，第二反應區環形導管中之產物高度比第一反應區溝槽中之產物高度低2至3.5倍。

一般地，將三個反應區中形成之蒸汽從反應器一起回收。本發明較佳之特點在於：第一反應區之蒸汽在與其他兩個反應區之蒸汽混合前，供給一用於夾帶產物微滴之分離器。藉由此方法可控制泡沫及微滴問題。

由於長達約一半流程劇烈地產生氣體，因此將構成第一反應區之管道中的流體視為擾流。最遲在流程之後三分之一處，隨著產生之氣體減少及其料流黏度升高會得到層流。依據開口式導管中流體之相似原理，第二反應區環形導管中料流之流動係層流。為避免在第一反應區管道底部、管壁以及層流情況下在第二反應區環形導管中形成較快之中心流及較低之邊緣流體，必須依據本發明之另一方面以降低中心流之速度及加速邊緣流體之速度。

依據本發明之另一方面，料流將以同向或逆流方式平行地穿過第二反應階段之環形導管。

在實施該製程之裝置中，於第一反應區管道中安裝一沿流動方向延伸之熱記錄器用於料流之有限控制式加熱，料流之熱記錄器管保持於分隔板中，該分隔板沿橫切流體方向安裝有一無底及/或無壁之通道。藉由此等分隔板，在自由邊緣區中之料流之軸向速度下降，熱記錄器附近及底部之料流則相對地加速。相反地，藉由連續層流管道流中之流量裝置使邊緣及底部之較低速度加速，以及使較快之中心流體速度降低。

依據該裝置之特點，在第一反應區管道之上安裝一密閉蒸汽收集室，其出口孔與一用於夾帶產物微滴之分離器，較佳地包括一旋風式氣體導管相連。

為使第一反應區管道中及第二反應區環形導管中產物含量一致，依據本發明之另一特徵，在該管道或環形導管末端安裝溢流擋板或溢流管；適宜地，應在每個溢流擋板上游安裝一下溢擋板，在每個溢流管中上游安裝一豎板，以避免分離效應或殘留物。

當生產PES之設備關閉時，為使該反應器之第一反應區管道及第二反應區環形導管達成自動化且完全，即無殘留物之排空，因此，依據本發明之另一特徵，在幾個可能之構想中，最後提出於其底部最低點安裝一鵝頸式出口。

依據本發明之另一特徵，為避免殘留物累積，尚需在底部最深處、最後面死角處之管道及/或環形導管的末端額外地安裝一排出管或插入式排出孔。

適宜地，使第一反應區之管道底部及/或組成第二反應區環形導管之管道底部傾斜至與水平面呈 0.5° 至 6° 角，較佳為 1° 至 4° 。

該裝置之一特點在於其第三反應區之攪拌器係一接地式轉動葉輪，一爪式、框式或滾筒式攪拌器，每一攪拌器有一垂直驅動軸。

或者，第三反應區攪拌器可係一旋轉盤式串聯反應器或籠式反應器之部分，每個均有一水平驅動軸。旋轉盤式串聯反應器包括穿孔、環狀或實心圓盤，每個軸端之一半各

安裝反應產物入口，以及中央安裝共同出口。當為穿孔式圓盤之旋轉盤式容器時，亦可能在其一端安裝反應產物入口，在另一端安裝出口。

【實施方式】

參照圖式以實例描述本發明並解釋如下。

如其縱剖面所示，預縮聚之酯化產物經由導管1供給立式反應器2，進入安置於其中之徑向延伸管道3，並形成第一反應區。在管道3中放置一熱記錄器4，同心地安裝熱記錄器管5。為形成一蒸汽收集室6，管道藉由一障壁7終止於頂部，其中障壁7於徑向向外之管道壁及反應器2之間同心地延伸。自蒸汽收集室6夾帶之產物微滴在旋風式分離器8中分離。離開管道3之產物經由溢流管9進入一外側環形導管10的始端；之後進入一包括另外兩個環形導管11、12並形成第二反應區之第一段13之管道。產物穿過環形導管10、11、12之後經由內側環形導管12末端之溢流管14排出，導入一管道的外側環形導管15，該管道包含另外兩個環形導管16、17及形成第二反應區之第二段18。在內側環形導管17之尾端，產物經由溢流管19排出，供給形成第三反應區之貯槽22，並藉由一具有垂直驅動軸21之葉輪20進行攪拌。該三個反應區中得到之蒸汽經由導管23傳送至外部。預縮聚產物從貯槽22經由導管24排出，供給未圖示之縮聚階段。

【圖式簡單說明】

圖1表示本發明性裝置之較佳具體實施例，該裝置用於實

施如本發明之方法。

【圖式代表符號說明】

1, 23, 24	導管
2	立式反應器
3	延伸管道
4	熱記錄器
5	熱記錄器管
6	蒸汽收集室
7	障壁
8	旋風式分離器
9, 14, 19	溢流管
10, 11, 12, 15, 16, 17	環形導管
13	第二反應區之第一段
18	第二反應區之第二段
20	葉輪
21	垂直驅動軸
22	貯槽

伍、中文發明摘要：

連續製備聚酯時，在至少一反應階段進行二羧酸或二羧酸酯與二醇之酯化/酯基轉移反應，其酯化/酯基轉移產物在真空下於一立式管組成之反應階段中進行預縮聚，以及在至少一反應階段中進行該預縮聚產物之縮聚。為使預縮聚能在一反應階段中進行，同時提高該預縮聚產物之黏度及降低製程溫度，該酯化/酯基轉移產物流入預縮聚反應器後，接著於有限加熱下以自由運動方式首先穿過至少由一環狀管路組成之第一反應區，然後進入至少由一環狀管路組成之第二反應區的徑向外環形導管，其中環狀管路分成大量同心環形導管，之後相繼穿過環形導管到達其出口，然後進入位於立式管底部之攪拌式第三反應區。

陸、英文發明摘要：

In the continuous production of polyesters, the esterification/transesterification of dicarboxylic acids or esters of the dicarboxylic acids with diols is performed in at least one reaction stage, the prepolycondensation of the esterification/transesterification product is performed under a vacuum in a reaction stage consisting of a vertical tube, and the polycondensation of the prepolycondensation product is performed in at least one reaction stage. To be able to perform the prepolycondensation in a reaction stage, while at the same time increasing the viscosity of the prepolycondensation product and decreasing the process temperatures, the esterification/transesterification product flowing into the prepolycondensation reactor successively traverses in a free movement under limited heating first at least one first reaction zone formed of an annular channel, is then introduced into the radially outer ring duct of at least one second reaction zone formed of an annular channel divided into a plurality of concentric ring ducts, thereafter is successively passed through the ring ducts to the outlet, and is then introduced into a stirred third reaction zone located at the bottom of the vertical tube.

拾、申請專利範圍：

1. 一種連續製備聚酯(PES)之方法，其藉由在至少一反應階段中使二羧酸(較佳為對苯二酸)或二羧酸酯與二醇(較佳為乙二醇(EG))，進行酯化/酯基轉移，該酯化/酯基轉移產物於真空下藉由一立式反應器組成之反應階段進行預縮聚，及其預縮聚產物在至少一個縮聚階段中縮聚，其特徵為：流入立式反應器之酯化/酯基轉移產物在有限加熱下，首先以自由運動方式連續穿過至少一由環形管道組成之第一反應區，該反應器中壓力係預縮聚產物離開反應器時二醇平衡壓力的10%至40%，然後產物導入至少一由環形管道組成之第二反應區的外輻射式或內輻射式環形導管，其中環形管道分成大量同心環形導管；接著經由環形導管到達出口，然後進入位於該反應器底部之攪拌式第三反應區。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為：該第一及第二反應區管道底部之反應產物總壓力小於該縮聚產物之二醇平衡分壓。
3. 如申請專利範圍第1及2項中任一項之方法，其特徵為：該第一及第二反應區管道底部之反應產物的總壓力係縮聚產物之二醇平衡分壓的5%至80%，較佳為10%至70%。
4. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為：將三個反應區形成的蒸汽一起自反應器回收。
5. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為：在第一反

應區之蒸汽在與其他兩個反應階段之蒸汽混合前，將其供給一用於夾帶產物微滴之分離器。

6. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為：反應產物並流地平行穿過第二反應區之相鄰環形導管。
7. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為：反應產物逆流地平行穿過第二反應區之環形導管。
8. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為：控制該攪拌式第三反應區之產物含量。
9. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為：第一反應區管道中及第二反應區環形導管中之產物含量保持不變。
10. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為：第二反應區環形導管中之產物含量比第一反應區管道中之產物含量低2至3.5倍。
11. 一種進行如申請專利範圍第1或2項之方法之裝置，其特徵為：在第一反應區之管道中安裝一管式熱記錄器，該熱記錄器沿流動方向延伸，其管子保持於分隔板中，該分隔板沿橫切流動方向安裝。
12. 如申請專利範圍第11項之裝置，其特徵為：在第一反應區之管道上方安裝一密閉蒸汽收集室，其出口孔與一用於夾帶產物微滴之分離器相連。
13. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其特徵為：在第一反應區之管道末端安裝一溢流擋板或溢流管。
14. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其特徵為：在第二

反應區之每個環形導管之末端安裝一溢流擋板或溢流管。

15. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其特徵為：在每個溢流擋板或溢流管上游安裝一下溢擋板或豎板。
16. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其特徵為：在第一反應區管道末端或第二反應區最後之環形導管末端的底部最低點安裝一具有排水旁通及通風管之鵝頸式出口。
17. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其特徵為：排出孔位於第一反應區管道末端或第二反應區每個環形導管末端之底部最低點。
18. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其特徵為：在第二反應區之環形導管中安裝導向板。
19. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其特徵為：該第一及/或第二反應區管道底部傾斜至與水平面呈 0.5° 至 6° 角，較佳地為 1° 至 4° 。
20. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其特徵為：該第三反應區之攪拌器由一接地式轉動葉輪，爪式、框式或滾筒式攪拌器組成，其均有一垂直驅動軸。
21. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其特徵為：該第三反應區之攪拌器包括一旋轉盤式攪拌器或一籠式攪拌器，其均有一水平驅動軸。
22. 如申請專利範圍第21項之裝置，其特徵為：該旋轉盤式攪拌器裝有穿孔、環狀或實心圓盤。

23. 如申請專利範圍第22項之裝置，其特徵為：在旋轉盤式容器中，於每一軸端之一半安裝反應產物入口，共通出口安裝於中央。
24. 如申請專利範圍第22項之裝置，其特徵為：在含有穿孔圓盤之旋轉盤式容器中，在一端安裝該反應產物之入口，在另一端安裝其出口。
25. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其特徵為：在該管道及環形導管之末端的底部均安裝一固定分流排水裝置。

拾壹、圖式：

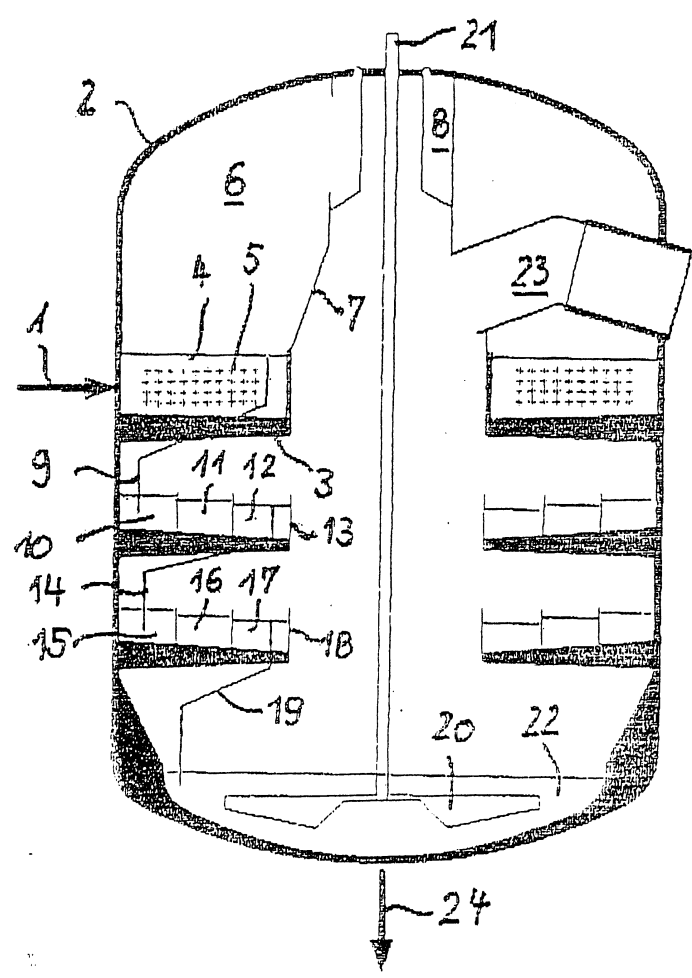


圖 1

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1, 23, 24	導 管
2	立 式 反 應 器
3	延 伸 管 道
4	熱 記 錄 器
5	熱 記 錄 器 管
6	蒸 汽 收 集 室
7	障 壁
8	旋 風 式 分 離 器
9, 14, 19	溢 流 管
10, 11, 12, 15, 16, 17	環 形 導 管
13	第 二 反 應 區 之 第 一 段
18	第 二 反 應 區 之 第 二 段
20	葉 輪
21	垂 直 驅 動 軸
22	貯 槽

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：