

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02827020.7

[51] Int. Cl.

C08G 63/78 (2006.01)

B01J 10/00 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 3 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 100469813C

[22] 申请日 2002.11.11 [21] 申请号 02827020.7
[30] 优先权

[32] 2001.11.12 [33] DE [31] 10155419.2

[86] 国际申请 PCT/EP2002/012564 2002.11.11

[87] 国际公布 WO2003/042278 德 2003.5.22

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.12

[73] 专利权人 因文塔－费希尔股份有限两合公司
地址 德国柏林

[72] 发明人 E·舒尔茨范恩德尔特 R·哈根
T·希勒 C·阿特拉斯 U·蒂勒

[56] 参考文献

US4289895A 1981.9.15

US3676485A 1972.7.11

审查员 迟韶华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 顾晋伟 马崇德

权利要求书 5 页 说明书 15 页 附图 2 页

[54] 发明名称

连续制备高分子量聚酯的方法和实施该方法的装置

[57] 摘要

本发明涉及一种高分子量聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)和/或其它二羧酸和二醇的聚酯包括其共聚物的制备方法。本发明还涉及一种实施该方法的装置。该方法中涉及一种单级塔式反应器,使用这种塔式反应器可以得到一种在整个反应过程中仅仅包括两个反应器的方法。

1. 一种连续制备高分子量聚酯的方法，该方法通过在催化剂的存在下二羧酸与二醇的酯化反应和/或二羧酸酯与二醇的酯交换反应，生成预聚合物，然后使其缩聚生成高分子量聚酯，其特征在于：

a1) 生成二羧酸和二醇的浆状物和/或悬浮液，其中保持二醇和二羧酸的摩尔比为 0.8:1.8，保持 20℃-90℃的温度和 0.1-1 巴的压力，或

a2) 二羧酸酯熔化并与二醇在温度为 145℃-165℃下以二醇和二羧酸酯 1.2:1.8 的摩尔比混合，

b) 来自于 a1) 和/或 a2) 的产物连续进料到塔式反应器，在塔式反应器中，酯化反应和/或酯交换反应连续、同时、不间断地进行，直到预缩合反应，其中保持下列反应条件：

b1) 来自于 a1) 和/或 a2) 的产物在 170℃-270℃温度和 0.3-3 巴压力下被处理，其中在该在先的反应步骤中提供一定量的催化剂，并且反应蒸汽从反应混合物就地被除去，

b2) 来自于反应步骤 b1) 的产物连续转移到管线中并将压力保持在 1-10 巴，而温度保持在 200℃-280℃，其中在此反应步骤中提供 0.03-0.3mol 二醇，

b3) 来自于反应步骤 b2) 的产物连续转移到下一区中，其中保持 0.2-1 巴的自动减压和 230℃-280℃的自动升温，其中在此第三区中提供 0.02-0.2mol 的二醇和一定量的催化剂，

b4) 来自于反应步骤 b3) 的产物进行进一步反应，其中保持 0.01-0.1 巴的压力和 240℃-280℃的温度，和

b5) 反应产物 水或甲醇，副产物以及反应步骤 b1) 和 b3)-b5) 中过量的二醇被除去，并且二醇在纯化后返回各个反应步骤，

c1) 从 b4) 中得到的预聚合物在通常的缩聚反应装置中，在 240℃-290℃的温度和 0.0002-0.003 巴的压力连续缩聚，或

c2) 固化得到的预聚合物，使之加工成为粒状并随后在条件化的惰性气体的存在下，160℃-230℃的温度下进行固相缩聚。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，反应步骤 b1) 中产生的气体副产物和过量的二醇通过旋液分离器原样瞬间分离。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其特征在于, 为帮助分离, 还将惰性气体和/或过热反应气体流过底部。

4. 根据权利要求 1-3 之一的方法, 其特征在于, 在反应步骤 b1) 中, 酯交换过程中, 温度保持 170℃-200℃, 压力保持 0.3-1 巴。

5. 根据权利要求 1-3 之一的方法, 其特征在于, 在反应步骤 b1) 中, 酯化过程中, 温度保持 200℃-270℃, 压力保持 0.3-3 巴。

6. 根据权利要求 1-3 之一的方法, 其特征在于, 在酯交换过程中, 反应步骤 b2) 中压力为 2-5 巴, 驻留时间为 1-5 分钟, 温度为 200℃-240℃。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其特征在于, 所述温度为 210℃-230℃。

8. 根据权利要求 1-3 之一的方法, 其特征在于, 在酯化过程中, 反应步骤 b2) 中压力为 2-6 巴, 驻留时间为 1-4 分钟, 温度为 220℃-280℃。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其特征在于, 所述温度为 230℃-270℃。

10. 根据权利要求 1-3 之一的方法, 其特征在于, 在反应步骤 b3) 的酯交换过程中, 温度保持在 220℃-260℃。

11. 根据权利要求 1-3 之一的方法, 其特征在于, 在反应步骤 b3) 的酯化过程中, 温度保持在 230℃-280℃。

12. 根据权利要求 1-3 之一的方法, 其特征在于, 在反应步骤 b3) 中, 从反应步骤 b2) 连续进料的反应产物流入一个溢流管塔盘-阶式蒸发器, 每块塔盘的压降为 20-60 毫巴, 温度增加为 5℃-20℃, 结果在酯交换过程中, 预缩合物含有 5-20 个重复单元, 且转化率为 98.5%-99.5%, 或在酯化过程中, 转化率为 97%-99.5%。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其特征在于, 除了形成的处理气体, 用于帮助分离副产物的惰性气体和/或过热处理气体被进料到反应原料表面以下的至少第一块塔盘。

14. 根据权利要求 12 的方法, 其特征在于, 在每块塔盘的驻留时间是 5-15 分钟。

15. 根据权利要求 12 的方法, 其特征在于, 产物进料在塔盘中间进行, 并且排出均匀分布在外壁上的在塔盘外围的产物, 以促

进脱气；并且随后再次集中在中间。

16. 根据权利要求 1-3 之一的方法，其特征在于，在反应步骤 b4) 中，其具有降膜反应区形式。

17. 根据权利要求 1-3 之一的方法，其特征在于，在反应步骤 b4) 中，其具有降膜反应区形式，反应在 245℃-270℃和 0.01-0.05 巴进行，驻留时间为 4-30 分钟，得到具有 10-40 个重复单元的预缩合物，并且转化率为 99.8%。

18. 根据权利要求 1-3 之一的方法，其特征在于，在离开一个或多个降膜区 b4) 后，反应产物一起通过加热锥形区，然后通过阻流板在其中心区域发生气液分离。

19. 根据权利要求 1-3 之一的方法，其特征在于，1,4-丁二醇用作二醇。

20. 根据权利要求 1-3 之一的方法，其特征在于，对苯二甲酸用作二羧酸。

21. 根据权利要求 1-3 之一的方法，其特征在于，对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 用作二羧酸酯。

22. 根据权利要求 1-3 之一的方法，其特征在于，铋、锗、锡和/或钛金属或其有机化合物，或其负载在多孔载体物质上，用作催化剂。

23. 用于实施权利要求 1-22 之一的方法的装置，包括至少一个搅拌容器，用于同时发生酯化反应和/或酯交换反应以及预缩聚反应的反应区，以及至少一个用于固相和/或液相的缩聚反应器，各反应区彼此互相连接，

其特征在于，反应区合并在一个塔式反应器 (1) 中，并且连接到至少一个用于缩聚反应的反应器，其中所述的至少一种塔式反应器具有如下结构：

- 在塔式反应器 (1) 的下面第三部分，塔式反应器 (1) 被装配成带有附加热交换器 (5) 的旋液分离器 (2) 形式，并且具有用于浆状物、悬浮液和/或液体原料混合物的进料管线 (3)，

- 旋液分离器 (2) 通过耐压管连接到塔式反应器 (1) 的顶部，

- 塔式反应器 (1) 的顶部在上面第三部分被装配成溢流管阶式蒸发器 (7) 的形式，

- 溢流管阶式蒸发器 (7) 通过管线连接到塔式反应器的中部，该

塔式反应器为具有初始压降区(8)的单级或多级降膜区(9)的形式。

24. 根据权利要求 23 的装置, 其特征在于, 旋液分离器(2)具有蒸汽连接部件, 并且在塔式反应器的底部连接到热交换器(5)上, 以使产物能够经由热交换器(5)到旋液分离器(2)进行自然或强制循环。

25. 根据权利要求 24 的装置, 其特征在于, 热交换器(5)具有分离的排气道(6), 引入到旋液分离器(2)的上部。

26. 根据权利要求 23-25 之一 的装置, 其特征在于, 溢流管阶式蒸发器(7)具有至少两个塔盘。

27. 根据权利要求 23-25 之一 的装置, 其特征在于, 溢流管阶式蒸发器(7)具有四个反应塔盘。

28. 根据权利要求 26 的装置, 其特征在于, 搅拌装置(10)集成在至少一个阶式蒸发器区域。

29. 根据权利要求 23-25 之一 的装置, 其特征在于, 耐压管(4)具有双层套管形式, 其作为加热盘管延伸在第一个顶部阶式蒸发器的内部。

30. 根据权利要求 23-25 之一 的装置, 其特征在于, 耐压管(4)装配有体积进料机和静态混合部件或装配有混合泵。

31. 根据权利要求 23-25 之一 的装置, 其特征在于, 旋液分离器在其锥形区域具有惰性气体入口。

32. 根据权利要求 23-25 之一 的装置, 其特征在于, 蒸汽区域中的顶部阶式蒸发器之一具有惰性气体入口。

33. 根据权利要求 23-25 之一 的装置, 其特征在于, 用于降膜区的初始压降区(8)具有旋液分离器的形式。

34. 根据权利要求 23-25 之一 的装置, 其特征在于, 初始压降区装有至少再一个减压室。

35. 根据权利要求 23 的装置, 其特征在于, 至少一个降膜区(9)具有一个管区。

36. 根据权利要求 35 的装置, 其特征在于, 入口柱面(11)被分配给管区的每一根管以确保每根管内部均匀润湿, 其周围安装有重叠的非轴向槽,

- 由于槽压力损失, 在这一系列管上面产生恒定的填充高度,

- 并且在锯齿状顶部具有最大溢出,
- 槽的构造使得粘度的差异不影响填充高度, 但是填充高度与流体流量是成比例变化的。

37. 根据权利要求 34 的装置, 其特征在于, 降膜管的长度是指定尺寸的, 并且内表面有这样一种结构以致于总体润湿的实现依赖于产物粘度, 其中 $L:D \geq 10$ 并且 ≤ 25 。

38. 根据权利要求 34 的装置, 其特征在于, 降膜管的直径选用比存在的最大反应蒸汽泡直径更大, 并且反应蒸汽与向下流动的产物并行流动。

39. 根据权利要求 35 的装置, 其特征在于, 降膜管的直径选用比存在的最大反应蒸汽泡直径更大, 并且反应蒸汽与向下流动的产物并行流动。

40. 根据权利要求 23-25 之一的装置, 其特征在于, 反应气体和/或外部气体通过浸入式进料管通过反应流体以并行流动方式从一个反应区到另一个反应区。

41. 根据权利要求 23-25 之一的装置, 其特征在于, 整个塔式反应器装有一个具有蒸汽形式的有机加热媒介的加热套。

42. 根据权利要求 23-25 之一的装置, 其特征在于, 在各区域内的所有热交换表面都装配流体热载体, 用于与处理相关的温度和热量分配。

连续制备高分子量聚酯的方法和实施该方法的装置

本发明涉及一种高分子量聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)和/或其它二羧酸和二醇的聚酯包括其共聚物的制备方法。本发明还涉及一种实施该方法的装置。该方法中涉及一种单级塔式反应器,使用这种塔式反应器可以得到一种在整个反应过程中仅仅包括两个反应器的方法。

连续制备聚酯的方法在现有技术中是已知的,其中使用包括3-5个相互连接在一起的不同反应容器的多级反应器体系。这些方法中,聚酯的生成在多个通常以搅拌容器形式的反应步骤中进行,这些步骤在空间上相互分开进行,包括:酯化反应、酯交换反应、预缩合反应、缩聚反应和聚酯化反应。酯化反应的反应条件是200℃-280℃的温度和0-4巴的压力,而酯交换反应的反应条件通常是大气压力和150℃-240℃的温度,这些反应条件取决于起始物质,尤其是取决于二醇。为避免不希望的副反应,制备方法中低温和低压是有利的。

DE 35 44 551A1公开了一种连续制备高分子量聚对苯二甲酸丁二醇酯的方法,其中该方法在大气压力下完成。

对于现有技术中所有的方法,满足下面条件是重要的:

I) 适宜的工艺控制和设备的结构以避免不希望的副反应。

II) 尽可能快地除去副产物,例如水、甲醇、THF和乙醛,结果反应平衡向右移动,从而主要反应优先进行。

III) 少量处理(sparing treatment),亦即在最小反应温度下短的驻留时间。

IV) 最佳协同减压和/或分别升温,以使酯化反应/酯交换反应以及缩聚反应/聚酯化反应的进行尽可能有效的完成。

V) 高表面形成以提高反应动力学。

这些目标仅仅通过多个依次连接的搅拌容器不能令人满意的实现,这些搅拌容器是现有技术这些方法中通常使用的。因此,例如产物的质量或不需要的副产物的量以及收率受到消极影响,其结果是,除了不利之处如能源消耗、维修要求和投资费用之外,这些方法的经

济效益也受到很大影响。

根据现有技术中的这些缺点，本发明的一个目标是提供一种使用单一、集成的反应器制备高分子量聚酯的方法，该方法满足条件 (I) - (IV)。

该目标通过具有权利要求 1 中描述特征的生产方法和权利要求 18 中描述特征的生产装置实现。额外的从属权利要求显示出有益的进步。

根据本发明，提供一种连续制备高分子量聚酯的方法，该方法基于在催化剂的存在下二羧酸与二醇的酯化反应和/或二羧酸酯与二醇的酯交换反应，同时生成预聚合物，然后使其缩聚生成高分子量聚酯。下述步骤描述了本方法的过程：

a1) 生成二羧酸和二醇的浆状物和/或悬浮液，保持二醇和二羧酸的摩尔比为 0.8:1.8。同时，保持 20℃-90℃ 的温度和 0.1-1 巴的压力。

a2) 或者对于 a1)，二羧酸酯能够熔化并与二醇在温度为 145℃-165℃ 下以二醇和二羧酸酯 1.2:1.8 的摩尔比混合。

b) 来自于 a1) 和/或 a2) 的产物连续进料到塔式反应器。在塔式反应器中，酯化反应或酯交换反应然后分别连续、同时、不间断的进行，直到预缩合反应，保持下列反应条件：

b1) 来自于 a1) 和/或 a2) 的产物在没有机械搅拌的条件下在 170℃-270℃ 温度和 0.3-3 巴压力下处理。同时提供一定量的催化剂，同时反应蒸汽从反应混合物就地被除去。

b2) 来自于 b1) 中得到的产物连续转移到管线 (pipe stretch) 中并将压力保持在 1-10 巴，温度在 200℃-280℃。在此反应步骤中，同时提供 0.03-0.3mol 的二醇。

b3) 来自于 b2) 的产物连续转移到第三区中，保持 0.1-2 巴的减压和 230℃-280℃ 的温度。在此第三步骤中提供 0.02-0.2mol 的二醇和一定量的催化剂。

b4) 来自于 b3) 的产物进行进一步反应，保持 0.01-0.1 巴的压力和 240℃-280℃ 的温度。

b5) 反应产物，酯化反应产生的水或酯交换反应产生的甲醇，副产物以及步骤 b1) 和 b3)-b5) 反应中过量的二醇被分别除去，并且二醇在除去低沸点组分后返回各个反应步骤。

c1) 从 b4) 中得到的预聚合物在通常的缩聚反应装置中，在 240

℃-290℃的温度和 0.0002-0.003 巴的压力，进一步连续处理以得到聚合物。

c2) 或者对于 c1)，也可能固化得到的预聚合物，使之加工成为粒状并随后在惰性气体的存在下，160℃-230℃的温度下进行固相缩聚。

该新方法允许二羧酸和其酯与二醇的酯交换反应/酯化反应和预缩合反应在单一塔式反应器中并列、连续地进行。因此，多种处理步骤的机械和工艺技术整合第一次在聚酯合成中成为可能。

优选的是，产生于步骤 b1) 的气态副产物和过量二醇通过旋液分离器在“原样瞬间 (statu nascendi)”从反应物质中分离。另外，惰性气体和/或反应气体能够被引导通过碱而加速分离。低沸点反应气体的迅速分离对于通过自身和酸催化剂来减少副产物的生成具有很大重要性。副产物在反应材料中的含量被确定，基于这些产物的分压，根据存在的反应压力和存在的静态产物浓度：总压越高，副产物的生成越多。在静态产物含量增加时，由于热对流循环的自动调节，在旋液分离器和热交换器中产生及时有效的脱气，副产品在原材料中的驻留时间较短，作为外部安装有热交换器的旋液分离器结构因此具有明显的优势。

在酯化反应的进行中，优选在步骤 b1) 保持 200℃-270℃的温度和 0.3-3 巴的压力。相反，在酯交换反应进行时，步骤 b1) 在 170℃-200℃的温度和 0.3-1 巴的压力下进行。

步骤 b2) 中，在酯化反应的进行中，压力优选保持在 2-6 巴，驻留时间 1-5min，并且温度优选 220℃-280℃，尤其优选 230℃-250℃。相反，酯交换反应进行时，步骤 b2) 中的压力优选保持在 2-5 巴，驻留时间 1-4min，并且温度优选 200℃-240℃，尤其优选 210℃-230℃。

在本方法的有益改进中，在步骤 b3) 中，从步骤 b2) 连续进料的反应产物直接通过溢流管阶式蒸发器，每一反应塔盘压力下降 20-60 毫巴，温度增加 5-20℃。在酯化反应中，由此生成的预缩聚产物具有 5-20 个重复单元，转化率在 97% 和 99.5% 之间。在酯交换反应期间，转化率为 98.5-99.8%。

除普通的反应气体外，干燥惰性气体和/或过热反应气体优选直接进入反应原料表面下面的至少第一层塔盘。从而，副产物的分离通过

“夹带效应”，亦即气体的饱和而得以促进。同时，实现了原材料的内部混合。单个塔盘上的驻留时间优选是 5-15 分钟。

在本方法另一有益改进中，产物的进料主要在塔盘中间进行。由此排出的产物在塔盘的外部周边，均匀地分布在外壁，其用于加速脱气，并且随后再一次集中在中间。

步骤 b4) 是具有初始压降的降膜反应区的形式，并且优选在 245-270℃ 的温度和驻留时间为 4-30 分钟，以及压力为 0.01-0.05 巴的条件下实施。由此生成了具有 10-40 个重复单元的预缩聚物，其转化率为 99.8%。

反应产物离开一个或多个降膜反应区后，优选直接一起通过加热区，在其中部通过阻流板状的出口进行气液分离。

优选，1,2-乙二醇、1,3-丙二醇或 1,4-丁二醇用作二醇。本方法也适用于环己烷二甲醇。对苯二酸通常优选作为二羧酸。在酯交换反应中，优选对苯二酸二甲酯 (DMT) 作为二羧酸酯。用作催化剂的通常优选是已知的锡、锑、锆、锰、钙和/或钛金属等，优选的是其有机化合物。催化剂可以负载在多孔载体物质上以提高特定的接近效应。

根据本发明，同样提供了用于实施所述根据本发明方法的设备，其具有至少一个用于浆状物制备的搅拌容器、用于同时发生酯化反应或酯交换反应和预缩合反应的反应区，以及至少一个用于固相和/或液相的缩聚反应器。单独的反应区由此结合成一个塔式反应器，并连接到至少一个用于缩聚的反应器。

塔式反应器由此以下面方式构成：在下部，塔式反应器为具有附加加热交换器的旋液分离器的形式，并且具有用于浆状物、悬浮液和/或液体原料混合物的进料管线。旋液分离器通过耐压管连接到塔式反应器的顶部。塔式反应器的顶部由此为溢流管阶式蒸发器的形式。这种阶式蒸发器通过适宜的进料管线连接到塔式反应器的中部，中部为具有初始压降的单级或多级降膜区的形式。

优选的，旋液分离器具有蒸汽连接部分并且在塔式反应器的底部连接到热交换器。结果，控制产物经由热交换器到旋液分离器的自然或强制循环成为可能。

在一有利实施方式中，热交换器具有分离的气体升气管，引入到旋液分离器的上部。

优选的，阶式蒸发器具有至少两个，尤其优选四个塔盘。为了促进二醇或添加剂的输入，搅拌装置由此可以集成在至少一个阶式蒸发器区域。

耐压管优选是双层套管的形式，其作为加热盘管延伸在第一个顶盘的内部。耐压管由此可以装配有体积进料泵和静态混合部件或混合泵。

优选的，旋液分离器具有一个在其锥形区域内具有合适的气体分配器的情性气体入口。

在一有利实施方式中，蒸汽区域的一个顶盘同样有一个情性气体入口。反应气体和/或外部气体优选通过浸入式进料管通过反应流体以并行流动方式从一个反应区直接到另一个反应区。

优选的，用于降膜反应区的初始压降区同样具有旋液分离器的形式，其支持溢流作用并保证气/液相的适当分离。

从初始压降区到降膜区的产物进料通过与降膜区同轴外区合适的排料结构进行，并且产物通过管线均匀地分布在管区。

同样优选的是，降膜区有至少一个管区（pipe field）。在此，一个入口柱面（inlet cylinder）被分配给管区的每一根管。入口柱面确保每根管内部分均匀润湿，其周围安装有交错、非轴向槽，由于槽压力损失和有锯齿状顶部的最大量溢出，槽的安装使得粘度差异在填充高度上引起的改变可以忽略，在这一系列管上产生一个恒定的填充高度，但是，实际上填充高度与流体流量是成比例变化的。

同样优选的是，降膜管的长度是指定尺寸的，以进行总体润湿。

优选地，降膜管的直径选用比存在的最大反应蒸汽泡直径更大。反应蒸汽由此与向下流动的产物并行流动。

优选地，降膜管区也可以用于热转移。

优选地，整个塔式反应器装有一个具有蒸汽形式有机加热媒介的加热套。

在更加有利的实施方案中，在各区域内的所有热交换表面都装配流体热载体，用于与处理相关的温度和热量分配。

本发明的主题将通过下面的图和实施例详细说明，而不受这些实施例的限制。

图 1 表示塔式反应器（1）的示意结构。二羧酸与二醇的悬浮液或

熔融二羧酸酯和二醇在压力下被注入到悬浮在塔式反应器中的热交换器(5)下部的反应流体中,由于注入连接部件(3)的合适结构,因此与下部的沸腾反应产物产生最佳混合。同时利于某些聚酯反应的催化剂可以在此加入。热交换器保证混合物的热量达到反应的沸腾温度。沸腾的反应混合物经过一个短的连接管传递,此管将反应混合物成切线注入旋液分离器(2),用于进一步反应。为了快速反应,从反应原料放出的气体,这些气体的主要部分直接通过一个分离管,也就是排汽道(6)引出热交换器,进入旋液分离器的气室。

在连续反应过程中进一步的脱气在旋液分离器(2)中进行。反应后的产物通过旋液分离器底部的一个短连接管回到热交换器(5)中,这样产生了一个自然循环。全部反应气体从旋液分离器(2)的汽室中排出到反应流体上方。

在生产诸如 PBT 等特别敏感的产物时,由于丁二醇的环化,产生了不希望的四氢呋喃(THF)。四氢呋喃的形成在水的存在下会增加,水是在例如酯化过程中产生的。在这种情况下,预热的不饱和夹带气体或过热反应蒸汽可以有利地引入到旋液分离器的下部,其结果是加速了特别是水、甲醇、乙醛或是四氢呋喃从反应原料中的除去。

脱气后的一部分反应产物流从较低的连接管中移出,并且用压力泵泵入加热的耐压管(4)。耐压管(4)装配在泵的出口处,带有一个用于二醇的计量管,二醇通过静态混合元件与反应原料充分混合。依据产物,通过稳压阀此处可以设定最大至 10 巴的压力。或者,混合和压力也能够通过一个特别的混合泵得到。

通过在加压下引入二醇,开始羧基或甲氧基的自发转化,这个转化在 1-5 分钟内进行并且在压力减小到大气压或是低于大气压后停止。反应时间能够以塔式反应器最上端反应区的一部分耐压管设计成加热盘管形式的方式调节。双层套管保证了由于压力降低而冷却的反应原料再次回到反应温度。

压力降低的反应流体通过一个溢流管阶式蒸发器(7)处理,它包括至少 2 个,优选 4-5 个与加热盘管匹配的反应塔盘,反应塔盘中的产物在中心流动并且浸在表面下。通过同样的穿过反应流体的浸渍管,反应气体分离地离开分别位于管上部的塔盘。由此产生了分压,其优选作为从塔盘到塔盘、从顶部到底部的压降。

从第二块到第 x 块塔盘的产物沿外壁（作为附加的蒸发表面）流下，至锥形收集器内的每一块相邻塔盘，排出的产物位于锥形中央的最深点。在收集器中，也设置有引导反应气体进入下一块塔盘的浸渍管。为了实现想要的反应过程，优选地，塔盘被设计成具有 5-10 分钟的驻留时间。为了维持要求的反应温度，优选地，每块塔盘的温度有 2-10℃ 的轻微增加，并且每块塔盘装有加热盘管并分别控制。

这种安排使得反应气体与产物流平行流动，气泡通过反应原料，并且一方面保证最佳混合，另一方面，不会达到它的饱和限制，因为压力随着温度增加而下降，并且对新产生的反应气体保持吸收（夹带效应）。所述溢流管阶式蒸发器的进一步重要作用是：起初仍旧可以得到的低沸点、短链低聚体产物被反应气体带回反应流体，并参加进一步的反应。由于通过额外的表面形成及与气态二醇的接触将气体引入反应流体，气泡的形成进一步提高了反应速度。

在例如搅拌阶式蒸发器的情况下这是不可能的，并且结果产量降低，并在随后的冷凝和真空装置中产生干扰。

如果需要混合额外的添加剂或二醇，一个倾斜搅拌器（10）可以被安装在最后一块塔盘里，其搅拌可以帮助由蒸汽泡引起的混合。

随后，反应原料通过合适的进料管加入一个结构类似于旋液分离器的装置，用以恢复压降，这个装置装配有类似于以前的塔盘以及用于控温的加热盘管。气/液分离在表面进行，通过合适的隔板确保反应流体均匀流过塔盘的锯齿状外缘，不受所形成的反应气泡影响。在外围排出的反应流体被收集在中心管底盘上（pipe base plate）——同样也是在其外围——并且在所谓“流道（channel）”的帮助下均匀分布在底盘上。

中心管是直管束（区）（9）的一部分，其同时用于内管表面形成薄膜和用于热交换。管束内每根管有一个入口柱面（11）。所述入口柱面在其周边设计有一系列具有特定几何形状的非轴向、重叠槽。几何形状的确定依据：

- 所有管维持最小高度以使流体均匀分布，
- 仅在特定的粘度谱中有很小的高度差异产生，
- 通量改变仅仅成比例影响高度变化，并且管内部表面在整个管长度内被均匀润湿，

- 入口柱面(11)上缘用于紧急溢流,并且装有锯齿状突起。

选择管径以确保它比可能产生的最大反应气体泡的直径要大。反应蒸汽与向下运动的产物膜平行流动。管长与管径的比应该在 10-25 之间,并且降膜管的表面必须适应产物的可润湿性。产物以膜和/或线束形式在降膜管的下面出现,一起进入锥形收集器片,其使气流通过并且进料到另外一个外围的降膜反应区。后者原则上与第一个区构造相同,但是考虑到粘度增加,在入口柱面(11)采用相应的措施,管的分布和组件的长度不同。

在组件下面,放置用来合并熔融物的装置,该装置在中央包括用于反应气体和产物通过的中心管。流入此装置的产物,优选在壁上,通过阻流板(12)与气流分开,气流在此发生偏转并且流入集成预聚物收集器的气室。收集到的预聚物在静止和二次反应 5-15 分钟后通过中心管从收集器中移出,并且可以进行进一步处理。例如,通过随后的固相或熔融相高(后)缩合粒化。对于特定的产品,它的预聚物的一部分很可能回到下部降膜组件并且与来自上部降膜组件中的预产物混合,以便反应时间能够以一种简单的方式增加。因此,可以得到增长的碳链。

反应器的外层覆盖物是加热套,其优选提供一种合成传热蒸汽作为加热时的热绝缘体。反应需要的温度特性基本上通过采用内加热面的反应区内的传热油产生。来自不同反应区的反应气体通过诸如冷凝器、柱和真空系统等常用装置放出。基本上,二醇和小部分的低聚物回流到处理过程中。

图 2 表示塔式反应器(1)的进一步变化,其包括如图 1 所示的基本元件。

但是,在塔式反应器的这种变化中,使用一种特别的混合泵替代稳压阀和静态混合元件。

同样在这种变化中,使用一种用于混合额外添加剂并分散二醇的倾斜搅拌器。

实施例 1

1. 一种浆状物,其温度控制在 20℃-90℃,由反应物 PTA 和二醇或液态羧酸酯和二醇组成,在 150℃以摩尔比为 0.8-1.8 注入第一室,在循环自旋液分离器中的产物和至少一种催化剂的存在下,与存在的

单体/预聚物反应流体在热交换器中强烈混合。

2. 原位脱气以除去 30 %-90 %，优选 40-60 % 的副产物，当通过热交换器时，其通过“升气管”线（气/液分离）使反应蒸汽进入旋液分离器。

3. 反应流体在 500-3000hPa 压力下在相连的旋液分离器内进一步脱气。

4. 在旋液分离器底部注入载气以进一步除去副产物。任何惰性媒介或者纯化的气态副产物（过热的）之一能够被用来做载气。

5. 在加压下通过管线传递反应流体，并向原料中同时加入二醇，二醇的量为 0.03-0.5mol/mol 酸或二甲基酯，优选 0.1-0.3mol/mol 酸或二甲基酯，以使羧基立即减少或酯末端基团的交换，剩余的酸或酯末端基团的 20 %-80 %，优选 40 %-60 % 存在于旋液分离器中。

6. 反应流体被传送至第一个塔盘，以除去先前形成的副产品，并通过塔盘内传送管的加热套，在加压下再次加热反应流体。

7. 产物流过至少两个或多个蒸汽搅拌的集成塔盘，驻留时间为 5-15 分钟，温度以每塔盘 1℃-20℃ 幅度连续增加，压力以 5-50hPa 的幅度连续减小。通过连续反应产生的蒸汽处于不饱和气态，并且被引入下一个塔盘的液面下，同时产物以不渗液的方式流入下一个容器。通过与主要产物强烈混合，蒸汽促进反应副产物的除去。另外，为了进一步通过蒸汽和气体的饱和改进反应过程，干燥惰性气体或处理气体被引入第一个塔盘。获得的反应过程 10 %-40 % 是羧基、羟基和酯末端基团的联立反应。

8. 产品被转移进入溢流容器，该容器内压力小于最后蒸汽搅拌容器压力的 1/5-1/50，反应温度增加 2℃-20℃。合成的聚酯链长度为 5-20，优选地 10-15 个重复单元，转化率超过 99.5 %。

9. 使聚酯通过至少一个高表面活性的管区，在这个管区内，所有产物具有同样的温度和表面，产生的预聚物含有，优选地，20-35 个重复单元，和 99.8 % 的转化率。过热反应气体向下引入，与聚合物膜平行流动，并且吸收聚合物膜的每种新产生的气体副产物。这种形式使得具有以上条件的方法在 5-30 分钟内，优选地，8-16 分钟内得以实施。

10. 为了使分子量均衡分布，产物在系统中进一步保持 2-10 分

钟。

11. 聚合物被转移进入缩聚反应器中，其中 DP 达到 80-150。合适的反应器在 US5779986 和 EP0179582 中公开。

12. 或者，2-10 分钟后泵出的产物能够加工成颗粒，颗粒可以被进一步加热处理成固态以得到 DP 为 90-200 的聚合物。

依据 1-11 以及 1-10 和 12 所生产的两种聚合物非常适合纤维形成过程，以及制成瓶子的树脂，特别适于容纳“静水”，并用于膜的形成和用于工业塑料原料。

由于黄度被提高到 2.5 点（根据 CIELAB 测定（b*值））并且白度提高到 5 点（L*值），它们是尤其不同的。

这些分析表明尤其与以前普通方法和设备生产的聚合物相比，获得高纯度的聚酯。

因此，与本领域现有技术相比，本发明的方法和装置代表了一种新的构想，这种构想实质上是有进步的。

综上所述, 本发明提供的部分技术方案如下:

1. 一种连续制备高分子量聚酯的方法, 该方法通过在催化剂的存在下二羧酸与二醇的酯化反应和/或二羧酸酯与二醇的酯交换反应, 生成预聚合物, 然后使其缩聚生成高分子量聚酯, 其特征在于:

a1) 生成二羧酸和二醇的浆状物和/或悬浮液, 其中保持二醇和二羧酸的摩尔比为 0.8:1.8, 保持 20℃-90℃的温度和 0.1-1 巴的压力, 或

a2) 二羧酸酯熔化并与二醇在温度为 145℃-165℃下以二醇和二羧酸酯 1.2:1.8 的摩尔比混合,

b) 来自于 a1) 和/或 a2) 的产物连续进料到塔式反应器, 在塔式反应器中, 酯化反应和/或酯交换反应连续、同时、不间断地进行, 直到预缩合反应, 其中保持下列反应条件:

b1) 来自于 a1) 和/或 a2) 的产物在 170℃-270℃温度和 0.3-3 巴压力下被处理, 其中在该在先的反应步骤中提供一定量的催化剂, 并且反应蒸汽从反应混合物就地被除去,

b2) 来自于反应步骤 b1) 的产物连续转移到管线中并将压力保持在 1-10 巴, 而温度保持在 200℃-280℃, 其中在此反应步骤中提供 0.03-0.3mol 二醇,

b3) 来自于反应步骤 b2) 的产物连续转移到下一区中, 其中保持 0.2-1 巴的自动减压和 230℃-280℃的自动升温, 其中在此第三区中提供 0.02-0.2mol 的二醇和一定量的催化剂,

b4) 来自于反应步骤 b3) 的产物进行进一步反应, 其中保持 0.01-0.1 巴的压力和 240℃-280℃的温度, 和

b5) 反应产物 水或甲醇, 副产物以及反应步骤 b1) 和 b3)-b5) 中过量的二醇被除去, 并且二醇在纯化后返回各个反应步骤,

c1) 从 b4) 中得到的预聚合物在通常的缩聚反应装置中, 在 240℃-290℃的温度和 0.0002-0.003 巴的压力连续缩聚, 或

c2) 固化得到的预聚合物, 使之加工成为粒状并随后在条件化的惰性气体的存在下, 160℃-230℃的温度下进行固相缩聚。

2. 根据技术方案 1 的方法, 其特征在于, 反应步骤 b1) 中产生的气体副产物和过量的二醇通过旋液分离器原样瞬间分离。

3. 根据技术方案 2 的方法, 其特征在于, 为帮助分离, 还将惰性

气体和/或过热反应气体流过底部。

4. 根据技术方案 1-3 之一的方法, 其特征在于, 在反应步骤 b1) 中, 酯交换过程中, 温度保持 170℃-200℃, 压力保持 0.3-1 巴。

5. 根据技术方案 1-3 之一的方法, 其特征在于, 在反应步骤 b1) 中, 酯化过程中, 温度保持 200℃-270℃, 压力保持 0.3-3 巴。

6. 根据技术方案 1-3 之一的方法, 其特征在于, 在酯交换过程中, 反应步骤 b2) 中压力为 2-5 巴, 驻留时间为 1-5 分钟, 温度为 200℃-240℃。

7. 根据技术方案 6 的方法, 其特征在于, 所述温度为 210℃-230℃。

8. 根据技术方案 1-3 之一的方法, 其特征在于, 在酯化过程中, 反应步骤 b2) 中压力为 2-6 巴, 驻留时间为 1-4 分钟, 温度为 220℃-280℃。

9. 根据技术方案 8 的方法, 其特征在于, 所述温度为 230℃-270℃。

10. 根据技术方案 1-3 之一的方法, 其特征在于, 在反应步骤 b3) 的酯交换过程中, 温度保持在 220℃-260℃。

11. 根据技术方案 1-3 之一的方法, 其特征在于, 在反应步骤 b3) 的酯化过程中, 温度保持在 230℃-280℃。

12. 根据技术方案 1-3 之一的方法, 其特征在于, 在反应步骤 b3) 中, 从反应步骤 b2) 连续进料的反应产物流入一个溢流管塔盘-阶式蒸发器, 每块塔盘的压降为 20-60 毫巴, 温度增加为 5℃-20℃, 结果在酯交换过程中, 预缩合物含有 5-20 个重复单元, 且转化率为 98.5%-99.5%, 或在酯化过程中, 转化率为 97%-99.5%。

13. 根据技术方案 12 的方法, 其特征在于, 除了形成的处理气体, 用于帮助分离副产物的惰性气体和/或过热处理气体被进料到反应原料表面以下的至少第一块塔盘。

14. 根据技术方案 12 或 13 的方法, 其特征在于, 在每块塔盘的驻留时间是 5-15 分钟。

15. 根据技术方案 12 或 13 的方法, 其特征在于, 产物进料在塔盘中间进行, 并且排出均匀分布在外壁上的在塔盘外围的产物, 以促进脱气; 并且随后再次集中在中间。

16. 根据技术方案 1-3 之一的方法，其特征在于，在反应步骤 b4) 中，其具有降膜反应区形式。

17. 根据技术方案 1-3 之一的方法，其特征在于，在反应步骤 b4) 中，其具有降膜反应区形式，反应在 245℃-270℃和 0.01-0.05 巴进行，驻留时间为 4-30 分钟，得到具有 10-40 个重复单元的预缩合物，并且转化率为 99.8%。

18. 根据技术方案 1-3 之一的方法，其特征在于，在离开一个或多个降膜区 b4) 后，反应产物一起通过加热锥形区，然后通过阻流板在其中心区域发生气液分离。

19. 根据技术方案 1-3 之一的方法，其特征在于，1,4-丁二醇用作二醇。

20. 根据技术方案 1-3 之一的方法，其特征在于，对苯二甲酸用作二羧酸。

21. 根据技术方案 1-3 之一的方法，其特征在于，对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 用作二羧酸酯。

22. 根据技术方案 1-3 之一的方法，其特征在于，铋、锗、锡和/或钛金属或其有机化合物，或其负载在多孔载体物质上，用作催化剂。

23. 用于实施技术方案 1-22 之一的方法的装置，包括至少一个搅拌容器，用于同时发生酯化反应和/或酯交换反应以及预缩聚反应的反应区，以及至少一个用于固相和/或液相的缩聚反应器，各反应区彼此互相连接，

其特征在于，反应区合并在一个塔式反应器 (1) 中，并且连接到至少一个用于缩聚反应的反应器，其中所述的至少一种塔式反应器具有如下结构：

- 在塔式反应器 (1) 的下面第三部分，塔式反应器 (1) 被装配成带有附加热交换器 (5) 的旋液分离器 (2) 形式，并且具有用于浆状物、悬浮液和/或液体原料混合物的进料管线 (3)，

- 旋液分离器 (2) 通过耐压管连接到塔式反应器 (1) 的顶部，

- 塔式反应器 (1) 的顶部在上面第三部分被装配成溢流管阶式蒸发器 (7) 的形式，

- 溢流管阶式蒸发器 (7) 通过管线连接到塔式反应器的中部，该塔式反应器为具有初始压降区 (8) 的单级或多级降膜区 (9) 的形式。

24. 根据技术方案 23 的装置，其特征在于，旋液分离器（2）具有蒸汽连接部件，并且在塔式反应器的底部连接到热交换器（5）上，以使产物能够经由热交换器（5）到旋液分离器（2）进行自然或强制循环。

25. 根据技术方案 24 的装置，其特征在于，热交换器（5）具有分离的排气道（6），引入到旋液分离器（2）的上部。

26. 根据技术方案 23-25 之一 的装置，其特征在于，溢流管阶式蒸发器（7）具有至少两个塔盘。

27. 根据技术方案 23-25 之一 的装置，其特征在于，溢流管阶式蒸发器（7）具有四个反应塔盘。

28. 根据技术方案 26 的装置，其特征在于，搅拌装置（10）集成在至少一个阶式蒸发器区域。

29. 根据技术方案 23-25 之一 的装置，其特征在于，耐压管（4）具有双层套管形式，其作为加热盘管延伸在第一个顶部阶式蒸发器的内部。

30. 根据技术方案 23-25 之一 的装置，其特征在于，耐压管（4）装配有体积进料机和静态混合部件或装配有混合泵。

31. 根据技术方案 23-25 之一 的装置，其特征在于，旋液分离器在其锥形区域具有惰性气体入口。

32. 根据技术方案 23-25 之一 的装置，其特征在于，蒸汽区域中的顶部阶式蒸发器之一具有惰性气体入口。

33. 根据技术方案 23-25 之一 的装置，其特征在于，用于降膜区的初始压降区（8）具有旋液分离器的形式。

34. 根据技术方案 23-25 之一 的装置，其特征在于，初始压降区装有至少再一个减压室。

35. 根据技术方案 23 的装置，其特征在于，至少一个降膜区（9）具有一个管区。

36. 根据技术方案 35 的装置，其特征在于，入口柱面（11）被分配给管区的每一根管以确保每根管内部均匀润湿，其周围安装有重叠的非轴向槽，

- 由于槽压力损失，在这一系列管上面产生恒定的填充高度，
- 并且在锯齿状顶部具有最大溢出，

- 槽的构造使得粘度的差异不影响填充高度，但是填充高度与流体流量是成比例变化的。

37. 根据技术方案 34 的装置，其特征在于，降膜管的长度是指定尺寸的，并且内表面有这样一种结构以致于总体润湿的实现依赖于产物粘度，其中 $L:D \geq 10$ 并且 ≤ 25 。

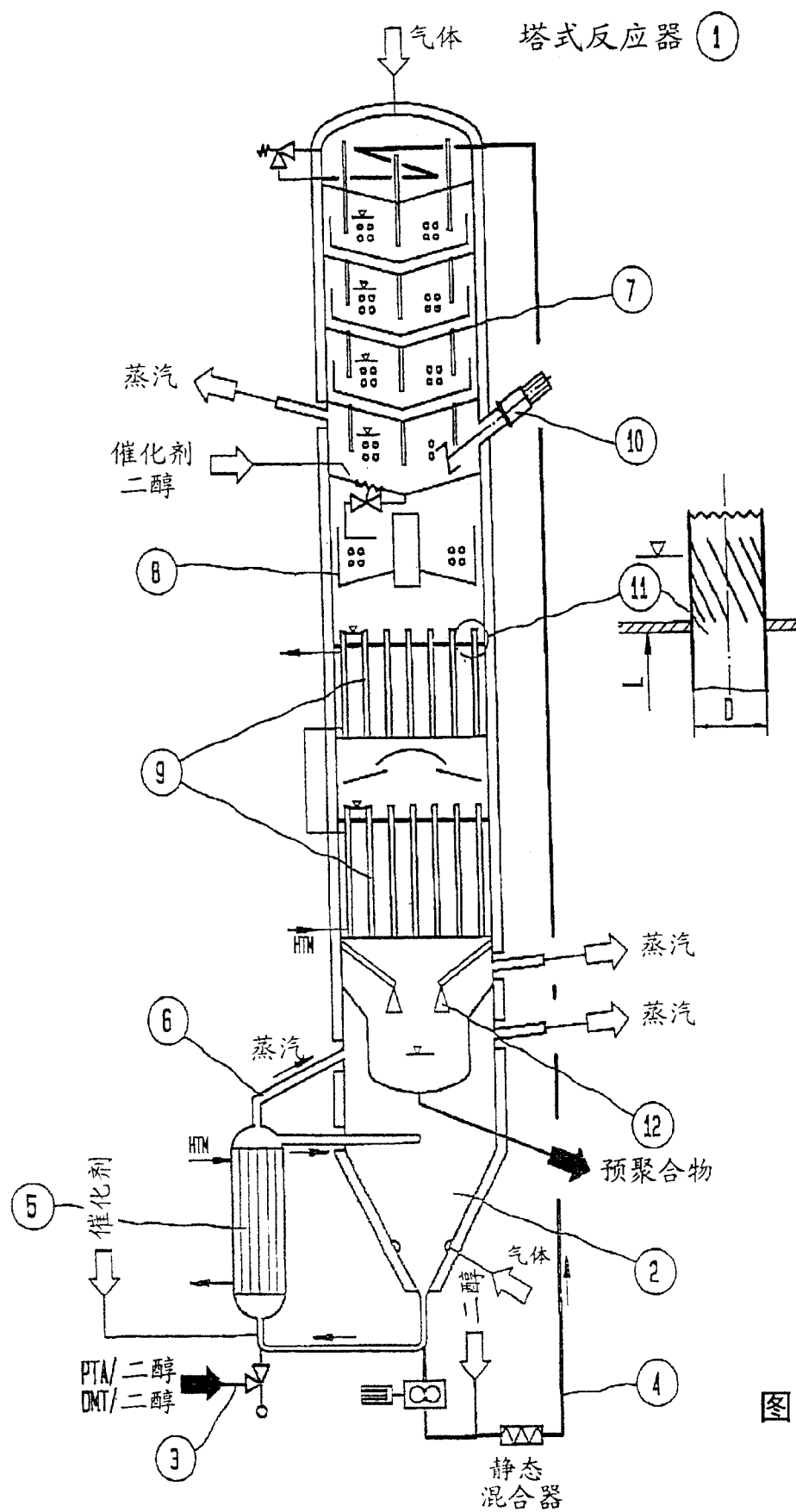
38. 根据技术方案 34 的装置，其特征在于，降膜管的直径选用比存在的最大反应蒸汽泡直径更大，并且反应蒸汽与向下流动的产物并行流动。

39. 根据技术方案 35 的装置，其特征在于，降膜管的直径选用比存在的最大反应蒸汽泡直径更大，并且反应蒸汽与向下流动的产物并行流动。

40. 根据技术方案 23-25 之一的装置，其特征在于，反应气体和/或外部气体通过浸入式进料管通过反应流体以并行流动方式从一个反应区到另一个反应区。

41. 根据技术方案 23-25 之一的装置，其特征在于，整个塔式反应器装有一个具有蒸汽形式的有机加热媒介的加热套。

42. 根据技术方案 23-25 之一的装置，其特征在于，在各区域内的所有热交换表面都装配流体热载体，用于与处理相关的温度和热量分配。



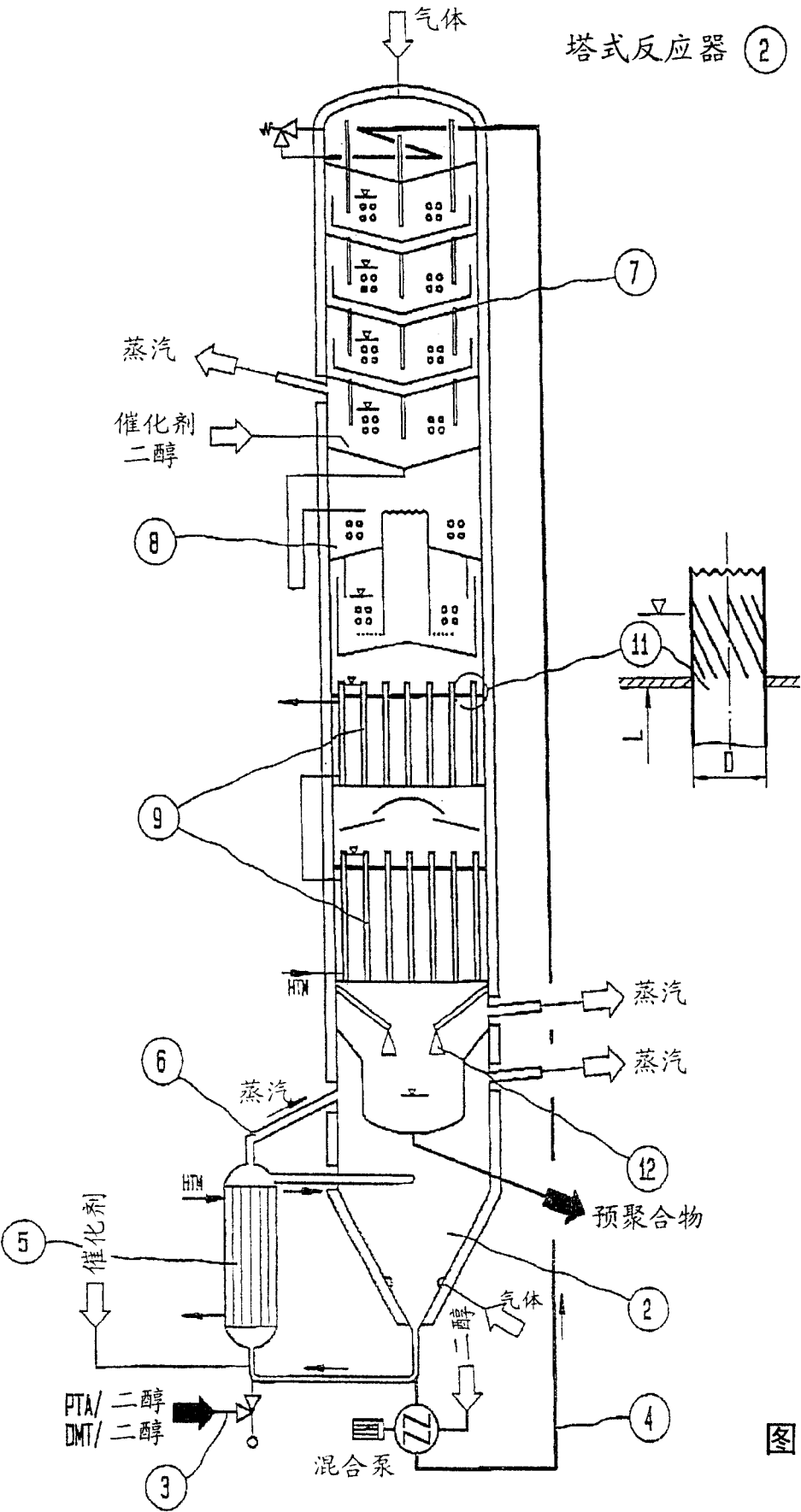


图 2