



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258884

(11) B₁

(51) Int. Cl.^A

C 08 G 63/22

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 09.10.86
(21) PV 7311-86.0

(40) Zveřejněno 15.01.88

(45) Vydáno 28.03.89

(75)

Autor vynálezu

SÜSSER OTAKAR ing., TÁBOR,
BLAŽEK JIŘÍ ing.,
PRAVDA VLADIMÍR ing., SEZIMOVO ÚSTÍ

(54)

Způsob kombinované přípravy polyetylentereftalátu a jeho chemickou modifikací odvozených derivátů

Způsob kombinované přípravy polyetylentereftalátu a jeho chemickou modifikací odvozených derivátů řeší ekonomickou výrobu různých typů polymerů za sebou při spojení výhod šaržovitěho a nepřetržitého postupu. Počáteční fáze probíhá šaržovitě a konečné fáze kontinuálně a mezi šaržovitěho a kontinuální část je zařazen mezistupen pracující za sníženého tlaku do rovnovážného složení reakční směsi. Střední doba meziprojektu v tomto mezistupni je 1 až 10 hodin při teplotě 200 až 290 °C a při absolutním tlaku 1 až 40 kPa.

Vynález řeší způsob kombinované přípravy polyetylentereftalátu a jeho chemickou modifikací odvozených derivátů.

Známé a technicky využívané způsoby výroby polyetylentereftalátu, případně jeho chemickou modifikací odvozených derivátů, se provádějí buď jako šaržovité, nebo nepřetržité postupy. Šaržovitý postup je obvykle členěn do dvou stupňů, při čemž v prvním stupni reagují základní suroviny dimetyltereftalát nebo kyselina tereftálová s etylénglykolem za vzniku diglykolesteru kyseliny tereftálové či jeho oligomerů a páry štěpného metanolu případně vody se z reakční směsi odvádějí, čímž se reakční rovnováha posouvá tak, že konverze metylesterových případně karboxylových skupin suroviny je prakticky úplná. Ve druhém stupni se za sníženého tlaku uskutečňuje polykondenzace reakční směsi z prvního stupně. Při této reakci se odvádějí páry etylenglykolu a po dosažení žádaného stupně polykondenzace se tavenina produktu z druhého stupně vytlačí z reaktoru tryskou ve formě struny či pásu, jež se ochladí a řeže na granule. Kontinuální postup probíhá v řadě průtočných reaktorů se stálou zádrží, při čemž do prvního se plynule dávkuje suroviny a z posledního se plynule odbírá tavenina polyetylentereftalátu, která se buď přímo zpracovává na výrobek, nebo na granulát určený k oddělenému zpracování. Z jednotlivých reaktorů se plynule odvádějí štěpné zplodiny reakcí, teplota a tlak v jednotlivých reaktorech jsou nastavené tak, že systémem reaktorů protékající reakční směs je postupně vystavována stále vyšší teplotě a nižšímu absolutnímu tlaku. U obou běžně užívaných popsaných způsobů se do reakční směsi vnášejí různé katalyzátory, stabilizátory, modifikační přísady a plniva. Ukončení reakce se posuzuje různými způsoby měření viskozity taveniny produktu, jež u kontinuálního způsobu bývá i veličinou pro regulaci parametrů v posledním polykondenzačním reaktoru. Předností diskontinuálního způsobu je snadná a beztržatová změna vyráběného typu polyetylentereftalátu, například přechod z chemicky modifikovaného na nemodifikovaný a naopak, nebo změny katalyzátorů a stabilizátorů, které jsou na rozdíl od nepřetržitého postupu provázeny pouze malou produkcí nestandardního výrobku. Další výhodou šaržovitého postupu je jednodušší a přesnější dávkování surovin a přísad. Nevýhodou šaržovitého

258884

postupu však je, že pro zajištění rovnoměrné kvality polymeru musí být polykondenzační reaktor rychle vyprázdněn, což si vynucuje velmi výkonná zařízení, zejména pro filtraci a granulaci polyetylentereftalátu případně oddělenou granulaci navíjeného pásu. Rozdíly ve složení a kvalitě taveniny mezi začátkem a koncem lití a z toho vyplývající požadavek na rychlé vyprázdnění obsahu reaktoru je též závažným faktorem omezujícím velikost šarže. Šaržovitý postup přípravy je sice aparaturně jednodušší, jednodušší je i zařízení pro měření a regulaci, je však pracnější a neumožňuje přímé zpracování taveniny na finální výrobky, na příklad vlákna a fólie. Z uvedených hledisek se nepřetržitý postup jeví jako výhodný zvláště tam, kde nedochází ke změnám typu vyráběného polyetylentereftalátu. Tyto změny jsou totiž nevyhnutelně spojeny s produkcí nestandardního meziprodktu, jež je dána dynamickou charakteristikou systému seriově řazených míchaných reaktorů, z nichž většinou pouze poslední vykazuje prakticky pístový tok, zatímco tok reaktory v nízkomolekulární části výroby má charakter blízký ideálně míchaným nádobám. U kontinuálního postupu se dosahuje energetických úspor a i pokud neslouží k výrobě finálních výrobků, ale granulátu je zařízení pro filtraci a granulaci podstatně menší než u šaržovitého postupu.

Přednosti obou způsobů zachovává a jejich nedostatky odstraňuje kombinovaný způsob výroby polyetylentereftalátu podle vynálezu, jehož podstatou je, že mezi šaržovitě provozovaný první stupeň výroby, charakterizovaný jako výměnná přeesterifikace dimethyltereftalátu etylenglykolem, případně esterifikace kyseliny tereftálové etylenglykolem s částečnou polykondenzací vzniklého diglykolesteru kyseliny tereftálové a kontinuální konečnou fází výroby, spočívající v polykondenzaci oligomerů diglykolesteru kyseliny tereftálové, se zařazuje mezistupeň pracující v kombinovaném režimu, spočívajícím v jednorázovém naplnění vsázkou z šaržovitého stupně a jejím plynulém odhěru do kontinuálního koncového polykondenzačního stupně, při čemž teplota a tlak v tomto vřazeném mezistupni určují polykondenzační stupeň meziprodktu vstupujícího do koncového kontinuálně pracujícího polykondenzačního stupně. Střední doba zdržení meziprodktu v tomto mezistupni bývá 1 až 10 hodin při teplotě 200 až 290, s výhodou 250 až 280 °C a při absolutním tlaku 1 až 40, s výhodou 5 až 15 kPa.

Postup přípravy polyetylentereftalátu podle vynálezu spojuje výhody běžně užívaných šaržovitých a nepřetržitých postupů. Šaržovitý začátek je jednoduchý jak strojně, tak technologicky, zařízení měření a regulace je nenáročné, navážky jednotlivých surovin a přísad a jejich poměr je možné velmi přesně a bez potíží dodržet, změna přísad modifikačních přísad nebo katalyzátorů a stabilizátorů systému je spojena pouze s malým výpadkem přechodového nestandardního materiálu. Kontinuální konec linky dle vynálezu přináší výrobu rovnoměrného a kvalitního produktu s malou energetickou náročností, umožňuje přímou přípravu výrobků jako vláken a fólií bez náročného přechodu přes granulát a i při kontinuální výrobě granulátu je zařízení pro filtraci a granulaci v porovnání se šaržovitým procesem nenáročné a malé. Schůdnost a výhodnost postupu dle vynálezu ukazuje následující příklad..

Příklad

Šaržovitý stupeň představuje míchaný reaktor vybavený míchadlem, nepřímým ohřevem teplotnosným médiem a plněnou kolonou pro odvod par štěpných produktů. Příslušenstvím kolony jsou kondenzátor a dělič refluxu. Do reaktoru se předloží 1060,0 kg etylenglykolu a 1616,8 kg dimetyltereftalátu, obě suroviny vykazují počáteční teplotu 146°C, jako katalyzátor se přidá 810 g octanu zinečnatého. Za stálého míchání reaktoru se teplota vsázky postupně zvyšuje až na 240°C, řízením zpětného toku se při tom teplota hlavy dělicí kolony udržuje na hodnotě 65°C. Po odebrání 533 kg metanolu z reaktoru se uzavře zpětný tok do hlavy dělicí kolony, do vsázky se přidá 1600 g octanu antimonitního a 115,0 g kyseliny fosforečné (70%) a teplota vsázky se dále zvyšuje na 265°C, při čemž se kolonou odvede 376,6 kg etylenglykolu. Celý proces trvá 4 hodiny. Produkt odpovídající složením trimeru diglykolesteru kyseliny tereftálové se střídavě přepouští do jednoho ze dvou paralelně řazených míchaných evakuovaných mezizásobníků vybavených parciální kondenzací oligomerů a odvodem glykolových par do kondenzátoru řazeného před vývěvou. Při teplotě vsázky, která se během 4 hodin postupně zvyšuje z původní hodnoty 265°C na 285°C a při absolutním tlaku v reaktoru 10 kPa se

z reaktoru odvádí ještě 146,6 kg etylenglykolu. Rovnovážný meziprodukt obsahující průměrně 26 etylentereftalátových jednotek v molekule se v mezizásobníku vytvoří během 3 hodin. Toto složení meziproductu je pro dané technologické podmínky rovnovážné, což se projevuje tím, že ustává tvorba reakčního etylenglykolu. Produkt z mezireaktoru se pak plynule odebírá střední rychlostí 6,75 kg/min a dávkuje do kontinuálně pracujícího polykondenzačního reaktoru se střední dobou zdržení 4 hodiny, kde při teplotě 288°C a absolutním tlaku 400 Pa se polykondenzace dokončí. Po vyprázdnění prvního mezireaktoru se počne z koncového stupně obdobně odebírat meziprodukt z druhého, paralelního mezireaktoru a první mezireaktor se jednorázově naplní vsázkou z šaržovitého stupně, jež se zde popsaným způsobem polykondenzuje do rovnováhy. Paralelní mezistupně pracují tedy při shodném, pouze časově posunutém technologickém režimu. Z koncového reaktoru se plynule odtahuje polymer ve formě strun, jež se chladí ve vodní lázni a řezou na granulát při výkonu granulace 6,7 kg/min. Výsledný polyester se hodí pro vláknářské a plastikářské použití. Charakterizují jej limitní viskozitní číslo 75 ml/g, obsah eterických podílů (počítáno jako diglykol) 1,9 % a obsah karboxy-skupin $3 \cdot 10^{-5}$ gekv.g⁻¹.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob kombinované přípravy polyetylentereftalátu a jeho chemickou modifikací odvozených derivátů, jehož vstupní fáze přípravy je známým způsobem prováděná šaržovitá výměnná esterifikace dimetyltereftalátu etylenglykolem, případně esterifikace kyseliny tereftalové etylenglykolem a konečná fáze známá polykondenzace nízkomolekulárního polyetylentereftalátu, vyznačující se tím, že mezi šaržovitě provozovanou první fází přípravy a kontinuálně provozovanou fází konečnou je začleněn mezistupeň, který je šaržovitě doplňován meziproduktem z první fáze přípravy a kontinuálně vypouštěn do konečné fáze přípravy polyetylentereftalátu, při čemž meziprodukt v tomto mezistupni má střední dobu zdržení 1 až 10 hodin při teplotě 200°C až 290°C, s výhodou 250°C až 280°C a při absolutním tlaku 1,0 - 40 kPa s výhodou 5 až 15 kPa.
2. Způsob kombinované přípravy polyetylentereftalátu podle bodu 1, vyznačující se tím, že mezistupeň je tvořen dvojicí paralelně řazených shodných členů provozovaných ve střídavém režimu tak, že z jednoho je rovnovážný meziprodukt nepřetržitě odebírán do kontinuálně pracujícího konečného polykondenzačního stupně, zatímco v druhém se ustavuje rovnovážné složení meziprodktu odpovídající technologickým parametrům tohoto stupně.