

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 19/24 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480015785.4

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100441284C

[22] 申请日 2004.5.26

[21] 申请号 200480015785.4

[30] 优先权

[32] 2003.6.6 [33] US [31] 10/456,448

[86] 国际申请 PCT/US2004/016578 2004.5.26

[87] 国际公布 WO2004/110616 英 2004.12.23

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.6

[73] 专利权人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 B·R·德布瑞恩 D·L·马丁

审查员 秦士魁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 段晓玲

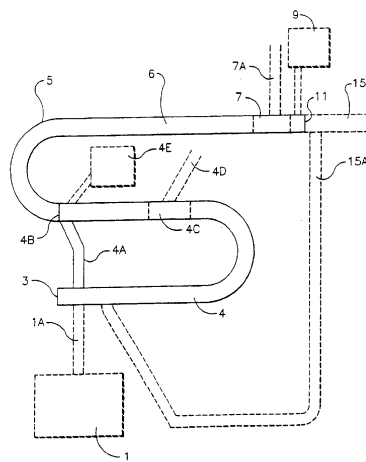
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 1 页

[54] 发明名称

使用管式反应器的聚酯方法

[57] 摘要

本发明公开了使用管式反应器(5)的聚酯方法和相应的装置。特别地,公开了包括酯化管式反应器的方法和相应的装置,该酯化管式反应器具有再循环反应区(4)(RR区)和平推流反应形式反应区(6)(PRPR区),特别是当操作时总体转化率的显著部分在平推流反应形式反应区(PRPR区)中发生时。



1. 一种方法，包括：

(a) 提供包括管子的酯化管式反应器，其中所述管子具有管子入口，管子出口，再循环反应区(RR区)，和平推流反应形式反应区(PRPR区)，其中所述RR区比所述PRPR区更接近所述管子入口；

(b) 向所述管子中加入增溶剂；和

(c) 使一种或多种包含在反应介质中的反应物反应，其中所述反应介质在所述管子中流向所述管子出口，和其中所述RR区产物的转化率为约75-约95%。

2. 权利要求1的方法，其中所述一种或多种反应物是固体粒子形式。

3. 权利要求1的方法，其中所述管子中的操作条件使得所述PRPR区产物的转化率至少比所述RR区的产物的转化率大至少1.08倍。

4. 权利要求1的方法，其中所述RR区中产物的平均固体含量小于约2.5wt%。

5. 权利要求1的方法，进一步包括向在所述PRPR区上游的所述反应介质中引入增溶剂。

6. 权利要求5的方法，其中引入到所述反应介质的所述增溶剂的质量流量与离开所述管子并且不循环回所述管子的物质的质量流量的比例为约2:1-约25:1。

7. 权利要求5的方法，其中所述增溶剂包括至少一部分来自所述RR区的产物。

8. 权利要求7的方法，其中将至少一部分所述增溶剂引入到所述RR区，其中加入到所述RR区的所述增溶剂的质量流量与离开所述RR区并且不循环回所述RR区的产物的质量流量的比例为约2:1-约25:1。

9. 权利要求1的方法，其中所述反应导致形成包括聚酯低聚物和/或聚酯聚合物的反应产物。

10. 权利要求9的方法，进一步包括使至少一部分所述反应产物缩聚。

11. 权利要求1的方法，其中所述一种或多种反应物选自二元酸、二元醇、二酯、羟基酯、酸酯、羧基酸、及其混合物。

12. 权利要求 1 的方法,其中所述一种或多种反应物包括 TPA 和 EG。

使用管式反应器的聚酯方法

技术领域

本发明涉及使用管式反应器的聚酯方法和相应的装置。特别地，本发明涉及包括酯化管式反应器的方法和相应的装置，该酯化管式反应器具有再循环反应区(RR区)和平推流反应形式反应区(PRPR区)，尤其是当操作时总体转化率的显著部分在平推流反应形式反应区(PRPR区)中发生时。

背景技术

由于制造聚酯的生意竞争变得更为激烈，因此，非常需要另外的方法。本发明的相关背景参见与本申请相关的、由本发明人，Bruce Roger DeBruin 同一天提交的名称为"使用管式反应器的聚酯方法"的美国专利申请。

另一个相关的美国专利申请由本发明人，Richard Gill Bonner 和 Bruce Roger Debruin 在与本申请同一天提交，名称为"使用管式反应器的聚酯方法"。

此外，相关申请案是2001年12月7日提交的美国申请系列 No. 10/013, 318，和2000年12月7日提交的美国临时申请系列 No. 60/254, 040。

发明内容

本发明的目的是提供使用管式反应器的聚酯方法。因此，本发明涉及一种制备预聚酯的方法，该方法包括：提供包括管子的酯化管式反应器，所述管子含有入口和出口；向管子中加入增溶剂；和使在管子中向出口流动的一种或多种反应物在酯化反应条件下反应以形成预聚酯。

本发明也涉及类似的方法，其中管子也具有再循环反应区(RR区)和平推流反应形式反应区(PRPR区)，及RR区比PRPR区更接近入口。

此外，本发明涉及这些方法中的任何一种，其中流过管子RR区出口的物质平均固体含量小于2.5wt%，和管子中的操作

条件使得在 PRPR 区出口的转化率大于或等于在 RR 区出口的转化率的 1.08 倍。

类似地，本发明涉及一种制备聚酯低聚物、聚酯或两者的方法，该方法包括：进行制备预聚酯的任何上述方法；和使预聚酯和任选其它反应物在缩聚反应条件下反应以形成聚酯低聚物、聚酯或两者。

本发明的进一步的目的是提供使用管式反应器的聚酯方法用装置。因此，本发明涉及与在此所述方法相应的装置。

附图说明

引入和构成本说明书一部分的附图阐明本发明的几个实施方案，它们与描述一起用于解释本发明的原理。

图 1 显示本发明的聚酯方法和装置的典型实施方案。

图 1 中数字指示的索引

1 罐(任选的)

1A 从罐到管子的管线(任选的)

3 管子入口

4 RR 区

4A RR 区循环管线

4B RR 区出口

4C 蒸汽分离器(任选的)

4D 蒸汽管线(任选的)

4E 固体检测器(任选的)

5 酯化管式反应器的管子

6 PRPR 区

7 蒸汽分离器(任选的)

7A 蒸汽管线(任选的)

9 固体检测器(任选的)

11 管子出口

15 缩聚反应器(任选的和显示为管式反应器)

15A 从缩聚反应器到管子的管线(任选的)

具体实施方式

在此公开内容和以下的权利要求中，除非另外说明，术语聚酯以宽的意义使用，表示包含多于100个酯键(或在"直链"或"纯"聚酯衍生物如聚醚酯、聚酯酰胺和聚醚酯酰胺的情况下多于100个相应的键)的聚合物。类似地，聚酯单体将含有1-2个这样的键，聚酯二聚体含有3-4个这样的键，聚酯三聚体含有5-6个这样的键，聚酯低聚物含有7-100个这样的键。预聚酯表示聚酯单体、二聚体、三聚体、低聚物及这些的混合物。

为简便起见，除非另外说明，聚酯方法将理解为当用于此公开内容和以下的权利要求时包括制备预聚酯的方法。

根据本发明的方法包括一种制备预聚酯的方法，该方法包括：提供包括管子的酯化管式反应器，所述管子具有入口和出口；向管子中加入增溶剂；和使在管子中向出口流动的一种或多种反应物在酯化反应条件下反应以形成预聚酯。

在由本发明的方法覆盖的反应体系中，可能存在涉及一种或多种反应物的溶解性问题。例如，对苯二甲酸不太溶于乙二醇，因此难以在制备聚对苯二甲酸乙二醇酯中使两种物质反应。因此，本发明的方法包括向管子中加入增溶剂。为了此处的目的，增溶剂通常使一种或多种反应物更易溶于其它物质或反应混合物中；在此上下文中(涉及到增溶剂)，反应物仅被认为是聚酯单体前体的那些(由于增溶剂不是这样的前体)。合适的增溶剂包括含有聚酯单体、二聚体和/或三聚体的那些；包括聚酯低聚物的那些；包括聚酯的那些；包括有机溶剂如氯代芳族物质(如三氯苯)、苯酚和氯代烃(如四氯乙烷)的混合物、四氢呋喃或二甲亚砜的那些；以及包括这些的混合物的那些。通常优选是包括聚酯低聚物的这种试剂，特别是在方法中生成的那些类型。可以将这些试剂在加入管子之前与反应物混合或单独地完全或部分加入管子中。如果采用任何方式与反应物(在此指聚酯单体前体)混合，增溶剂将被认为是缺乏这些反应物的混合物。

为简便起见，在整个公开内容和以下的权利要求中，酯化不仅仅包括它的通常意义，也包括酯交换。

更具体地，管子也可具有再循环反应区(RR 区)和平推流反应形式反应区(PRPR 区)，及 RR 区比 PRPR 区更接近入口。管子可以基本是空的，即，基本没有机械或结构内件(当然不包括反应物等)。管子在本公开内容和以下的权利要求中理解为中空的。

在此公开内容和以下的权利要求中，RR 区表示管式反应器中的区域，其中该区域中的反应产物(完全或部分)从区域的出口再循环(循环)到入口；为了此处的目的，区域及其入口和出口由这种再循环的存在和位置定义。涉及在离开出口之后和在达到入口之前的循环物质的物理变化(包括过滤，冷却和加热)，蒸汽的脱除，残余反应，加入形成聚酯单体的反应物和加入改性剂(如调色剂，催化剂和稳定剂)是可接受的。

相反，在此公开内容和以下的权利要求中，PRPR 区表示管式反应器中的区域，其中不将区域任何部分的反应产物的任一部分再循环回所述区域，而是将产物分离，和/或送到其它方法设备。可以将组成已经发生变化的 PRPR 区反应产物送回 PRPR，然而，所述变化必须以使反应形式基本上至少是平推流类型。此反应形式是 PRPR 区的证明；通常，对于产生所述形式来说，不需要在此给出的那些要求以外的特殊要求。

根据本发明的方法也包括一种制备聚酯低聚物、聚酯或两者的方法，该方法包括：进行先前所述制备预聚酯的任何方法(步骤)；和使预聚酯和任选其它反应物在缩聚反应条件下反应以形成聚酯低聚物、聚酯或两者。最后提及的在缩聚反应条件下反应的步骤可以在缩聚管式反应器或其它类型缩聚反应器中进行。

回到先前讨论的增溶剂，这些试剂可以被认为至少会降低由它们所用于的组合物产生堵塞的可能性。已经发现加入到管子中的增溶剂的质量流量与离开管子并且不循环回管子的物质的质量流量的比例，其优选范围为 2:1-25:1；另一个这样的范围是 3:1-20:1。在此上下文中，“不循环回”意味着不直接循环回，即，除非组成有显著改变否则不循环回。

类似地，已经发现，加入到RR区的增溶剂的质量流量与离开RR区并且不循环回RR区的物质的质量流量的比例，其优选范围为2:1-25:1(另一个这样的范围是3:1-20:1)。词语“不循环回”，如以前那样，是不直接循环回，即，除非组成有显著改变否则不循环回。“加入的”表示如果该区域是第一个，则不从先前区域进入管子或管子入口。

依赖于增溶剂，可能要求一些加热或冷却；这些试剂涉及溶解度，与它们加入其中的物质的凝固点和沸点变化相对。

许多不同类型的反应物或反应物混合物可用于根据本发明的方法形成聚酯和预聚酯，反应物的类型或混合物包括二羧酸(在此缩写为二元酸)、二元醇、二酯、羟基酯、羧酸酯(在此缩写为酸酯)、羟基羧酸(在此缩写为羟基酸)或其混合物。也可以采用相关物质如三羧酸和其它这样的多官能物质。应当理解，在此上下文中，酸包括相应的单阶、二阶或高阶盐。当然，形成的预聚酯和聚酯可以反过来是反应物自身。

使人感兴趣的更具体的反应物或反应物混合物包括优选含有8-14个碳原子的芳族二羧酸、优选含有4-12个碳原子的脂族二羧酸、或优选含有8-12个碳原子的环脂族二羧酸。这样的物质包括对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、环己烷二羧酸、环己烷二乙酸、联苯-4,4'-二羧酸、联苯-3,4'-二羧酸、2,2,-二甲基-1,3-丙二醇、二羧酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、其混合物等。酸组分可由其酯满足，如采用对苯二甲酸二甲酯。

进一步的更具体的反应物或反应物混合物包括优选含有6-20个碳原子的环脂族二醇或优选含有3-20个碳原子的脂族二醇。这样的物质包括乙二醇(EG)、二甘醇、三甘醇、1,4-环己烷-二甲醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、新戊二醇、3-甲基戊二醇-(2,4)、2-甲基戊二醇-(1,4)、2,2,4-三甲基戊烷-二醇-(1,3)、2-乙基己二醇-(1,3)、2,2-二乙基丙烷-二醇-(1,3)、己二醇-(1,3)、1,4-二-(羟基乙氧基)-苯、2,2-双-(4-羟基环己基)-丙烷、2,4-二羟

基-1, 1, 3, 3-四甲基-环丁烷、2, 2, 4, 4 四甲基环丁烷二醇、2, 2-双-(3-羟基乙氧基苯基)-丙烷、2, 2-双-(4-羟基丙氧基苯基)-丙烷、异山梨醇、对苯二酚、BDS-(2, 2-(磺酰基双) 4, 1-亚苯氧基)) 双(乙醇)、其混合物等。预聚酯和聚酯可以由一种或多种以上类型的二元醇制备。

一些优选的共聚单体包括对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸二甲酯、2, 6-萘二羧酸二甲酯、2, 6-萘二羧酸、乙二醇、二甘醇、1, 4-环己烷-二甲醇(CHDM)、1, 4-丁二醇、聚四亚甲基二醇、反式-DMCD(反式-1, 4-环己烷二羧酸二甲酯)、1, 2, 4-苯三酸酐、环己烷-1, 4-二羧酸二甲酯、十氢萘-2, 6 二羧酸二甲酯、十氢萘二甲醇、十氢萘 2, 6-二羧酸酯、2, 6-二羟基甲基-十氢萘、对苯二酚、羟基苯甲酸、其混合物等。也可以包括双官能(其中末端不相同的 A-B 类型) 共单体, 如羟基苯甲酸。

非常令人感兴趣的一些具体反应物或反应物混合物包括对苯二甲酸(TPA; 理解为包括粗的、精制的(PTA) 或在其之间的物质)、对苯二甲酸二甲酯(DMT)、环己烷二甲醇(CHDM)、间苯二甲酸(IPA)、乙二醇(EG) 或其混合物。

可以使用本发明的方法制备许多类型的聚酯。特别令人感兴趣的两种是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET) 和 PETG(由 CHDM 改性的 PET)。

在此公开内容和以下的权利要求中, 所述的范围应当理解为具体公开了整个范围而不仅仅是端点。例如, 公开范围 0-10 应当认为具体公开了 2, 2.5, 和 3.17 及所有其它归入该范围中的数字而不仅仅是 0 和 10。此外公开 C1-C5 (1-5 个碳) 烃不仅仅具体公开 C1 和 C5 烃, 而且还具体公开 C2, C3, 和 C4 烃; 清楚地表示整数范围的范围应当相应地进行理解。

可能存在溶解性问题, 特别是涉及先前提及的形成反应物的聚酯单体的溶解性问题。由于除了转化率降低以外还有其他原因, 所以这可能是很麻烦的。如果工艺物流的固体含量足够高, 许多通常类型的泵以及其它工艺设备可能会发生损害。为

了此处的目的，固体应当理解为表示在它们的最宽点直径大于 $1\mu\text{m}$ (微米)的粒子。因此，在本发明的方法中一个优选的操作区域是其中流过管子出口的物质的平均固体含量小于 $2.5\text{wt}\%$ ；另一个这样的区域是其中流过管子出口的物质的平均固体含量小于 $0.5\text{wt}\%$ 。当然，在许多情况下没有固体可能是理想的。对于管子RR区的出口也适用这些固体限制。

令人惊奇地，已经发现，不象大多数常规的酯化系统，如其中系列反应器具有大约相同效率的串联的多个连续搅拌罐型反应器，根据本发明的RR区与后面的PRPR区结合在一起的酯化系统通常不具有接近相同的生产效率。具体而言，PRPR区通常明显比RR区更有效。在此上下文中，效率是每单位反应器体积的增加的转化率百分比。因此，在这样的状况下，有利的是，把PRPR区中的转化率推向最大化。因此，根据本发明的方法包括先前所述的那些，其中管子RR区产物的转化率是 $75-95\%$ 或 $80-95\%$ 或 $80-90\%$ 。在此公开内容和以下的权利要求中，转化率表示在酯化的特定位置测量的液相中反应性端基的百分比。

类似地，本发明的方法包括先前所述的那些，其中离开RR区出口的物质的固体含量是 $2.5\text{wt}\%$ 或更小(或 $0.5\text{wt}\%$ 或更小，及无固体通常是理想的)，并且管子中的操作条件使得在PRPR区出口的转化率大于或等于在RR区出口的转化率的 1.08 (或 1.10 或 1.15)倍。在此包括的固体含量就象实际体系中经常存在的各种各样的约束一样。

作为根据本发明方法的一部分，所发生的反应通常会产生产水(和也许其它类型)蒸汽，除非将其除去，否则可能会显著降低产品收率。因此，本发明的方法可进一步包括从管子内部和/或从管子RR区内部除去蒸汽。

通常有利的是，在本发明的酯化管式反应器区域中存在某些流动状况。因此，本发明的方法包括先前所述的那些，其中RR和PRPR区的至少一个出现泡沫或分层流。为此目的，分层流可以定义为管子中的流动形式，其中液体沿底部流动，蒸汽在液体-蒸汽界面上流动，而泡沫流可以定义为其中蒸汽气泡在液

体中广泛分散的管子中的流动形式。

本发明的方法包括那些，其中增溶剂至少部分从罐中加入，至少部分从 RR 区的出口加入，和/或至少部分是聚酯缩聚反应器的产物。

本发明的装置包括对应于本发明方法的那些。特别是，用于制备预聚酯的装置，其包括：包括管子的酯化管式反应器，所述管子具有入口，出口和用于加入增溶剂的机构，和其中形成预聚酯的反应物通向所述出口。

用于加入增溶剂的机构包括到罐、RR 区的连接（特别是在或靠近 RR 区的出口）和/或到聚酯缩聚反应器的连接。

更具体地，管子也可含有再循环反应区（RR 区）和平推流反应形式反应区（PRPR 区），并且 RR 区比 PRPR 区更接近入口。管子可以基本是空的（如先前定义的那样）。

本发明的装置也包括用于制备聚酯低聚物、聚酯或两者的那些，其包括任何先前所述的装置和连接到管子出口的缩聚反应器。最后提及的缩聚反应器可以是缩聚管式反应器或适于缩聚的任何类型。

关于本发明的装置，“连接”意指直接或间接（通过工艺设备的桥接件）以流体连通。

如先前讨论的那样，通常重要的是从管子内部除去蒸汽，故本发明的装置可进一步包括在沿管子的至少一个点从管子内部除去蒸汽的机构。沿管子的此点可包括入口或出口，并且可具体地沿管子的 RR 区，包括它的入口和出口。除此之外或代替从管子中脱除蒸汽，蒸汽可以在管子外部，通常和/或在缩聚之前和/或在缩聚期间脱除。用于这种蒸汽脱除的机构包括蒸汽分离器、排气口和本领域已知的其它设备。参见 Perry 的化学工程师手册 (Chemical Engineers' Handbook)，第 7 版，14-82 到 14-95 页，该手册为此目的引入作为参考。

本发明装置可能的一种变化是加入用于盛放增溶剂的罐（如果需要的话，它可以与反应物（在此的聚酯单体前体）混合），该罐在出口以外的点与管子连接（该点可以是 RR 区中的点

或它的入口或出口)。此外,把处于比起入口来更接近出口的点处(它可以是在 RR 区中的点或它的入口或出口)的管子,与处于比起出口来更接近入口的点处(它可以是在 RR 区中的点或它的入口或出口)的管子连接起来的循环管线可以至少用于把作为增溶剂用的循环物料加入到管子中。类似地,也可以增加在出口以外的点处(它可以是在 RR 区中的点或它的入口或出口)从缩聚反应器到管子的流动管线。这些都表示用于加入增溶剂的机构。

根据本发明的装置可进一步包括连接到管子的固体检测器,特别是在管子出口或 RR 区出口处。在此上下文中,“连接”意味着这样的连接,使得可以在管子或 RR 区内部在连接点处检测固体。依赖于选择的设备,连接可以是直接或间接的流体连通。为此目的,固体是在它们的最宽点直径大于 $1\mu\text{m}$ (微米)的粒子。本发明中有用的具体固体检测器包括基于光散射、和高能辐射散射的那些,以及科里奥利密度计。

图 1 示出本发明的装置以及相应的方法。任选的罐 1 用于贮存增溶剂,其可以与新鲜反应物混合。它由 1A(如果存在的话)连接到酯化管式反应器 5 的管子上。管子入口 3 是其中将新鲜反应物正常加入反应器的点,是通过管子 5 流动的参考点。对管子 5 示出其一种可能的取向,其中采用向上弯头桥接几个水平区段,入口 3 在高度上位于管子出口 11 之下。在操作期间,反应物流过管子 5 形成预聚酯。管子 5 在此显示为含有 RR 区 4 和 PRPR 区 6; 尽管并不要求这样,但它是本发明的优选实施方案。RR 区循环管线在 4A 示出。RR 区中的任选蒸汽分离器示作 4C, 同时示出的还有它的相关管线 4D; 如先前解释的那样,蒸汽累积可能会对反应器系统中产物的收率造成不利影响。用于测量 RR 区 4 出口中固体的任选固体检测器示作 4B, 它在 RR 区 4B 的出口处(如由循环管线 4A 定界的那样,如图所示,所述循环管线 4A 使得 RR 区输出物循环回去)。靠近管子出口 11 显示任选的蒸汽分离器 7 和用于从管子中的物流排出蒸汽的蒸汽管线 7A。通过管子 5 的物流在管子出口 11 离开。任选的固体检测器

9 在管子出口 11 示出，用于测定流过出口 11 的物质中的固体含量。来自管子出口 11 的物流任选进入缩聚反应器 15 (如果存在的话)，如图所示，它可以是缩聚管式反应器。任选，如图所示，可以将一些来自缩聚反应器 15 的物流通过管线 15A 送回到管子 5 中。通过 4A 和 15A 的物流可用作以上讨论的增溶剂。

实施例

可以通过如下实施例进一步说明本发明，但应当理解，包括这些实施例仅用于说明的目的，并不希望用于限制本发明的范围，除非另外具体指示。实施例中的标题为方便而给出，不应当视为起限制作用。

实施例 1

使用 ASPEN 建模，对于精制对苯二甲酸 (PTA) 在乙二醇 (EG) 中酯化的商业规模管式反应器系统计算例示的体积和管直径。使用具有 Polymers Plus 和 ASPEN's PET Technology 的 ASPEN Plus 版本 11.1。将酯化反应器模型化为串联的 5 个 CSTR 反应器模型，随后为平推流反应器模型。在表 1 中显示对于使用从第一管式反应器的排出口到第一管式反应器的进口再循环的聚酯单体作为 PTA 进料的增溶剂的串联分层流管式反应器来说，建模和管子定尺寸的结果。此实施例表明，使用仅考虑溶解度要求的再循环和使用尽可能没有再循环的平推流反应形式的优化效果。

表 1

实施例:	采用随后为对于总体积优化的平推流管子, 具有两个蒸汽排出口的单循环管式反应器的计算
PTA 进料速率 (磅/hr):	31320
再循环比 (再循环磅/产物磅)	4.0
进料摩尔比 (摩尔 EG/摩尔 PTA):	1.6
%酸端基的转化率:	96%
温度 (°C):	285
最大压力 (psig):	52.1
再循环反应器液体体积 (cu. ft):	318
平推流反应器液体体积 (cu. ft):	353
再循环反应器中并联管的数目:	8
再循环反应器直径 (in):	16
再循环反应器最大液体空塔速度 (ft/s):	0.07
再循环反应器最大蒸汽空塔速度 (ft/s):	5.5
平推流反应器中并联管的数目:	6
平推流反应器直径 (in):	12
平推流反应器最大液体空塔速度 (ft/s):	0.03
平推流反应器最大蒸汽空塔速度 (ft/s):	1.8

实施例 2 试验室模型比较

试验室规模反应器

建立实验室规模酯化管式反应器以表明 PTA 和 EG 在实验室装置中的这种酯化。实验室单元由如下部分组成：由电伴热加热的 664.75 英寸 0.5" 18 BWG 不锈钢管制成的管式反应器，具有搅拌器用于接收管式反应器的输出物和用作分离区以允许蒸汽脱除的 1200 ml 接收器，从接收器将液体低聚物泵送回管式反应器入口的再循环单体齿轮泵，和向再循环回路加入原料物质的 PTA/EG 糊剂进料系统。

通过向接收器 (C01) 中加入大约 96% 转化率的 PTA 基 CHDM 改性的 (2.5wt%) 低聚物和以再循环模式采用此低聚物填充管式反应器而启动该反应器。在一定温度下再循环低聚物之后，将 PTA/EG 糊剂进料引入再循环流中。在反应器达到稳态之后，从 C-01 接收器取出样品，取出速率等于产物生成速率。

通过质子 NMR 分析这些样品的转化率百分比以确定在管式反应器进行的反应程度。使用三氟乙酸酐方法由质子 NMR 测定基于酯的 % 转化率。

将要分析的 10mg 样品溶于 1 ml 的氯仿-d 与 0.05% 四甲基硅烷 (TMS) / 三氟乙酸-d / 三氟乙酸酐 (体积比为 72/22/8) 的溶剂混合物中。将混合物加热到 50℃，如果需要的话，进行搅拌以完全溶解要分析的样品。

将适当数量的样品溶液转移入 5 mm NMR 管，并封盖管子。使用平均 64 个信号的采集记录质子 NMR 信号。使用 600MHz NMR 和 NMR 脉冲顺序采集 NMR 信号，得到定量质子 NMR 信号以及去耦碳 13 NMR 频率。通过测量校准面积，并由该面积和如下计算公式计算酸基团到酯基团的 % 转化率来分析 NMR 光谱：

测量相对于 TMS 来说如下化学位移点之间的面积，使用公式计算 % 转化率。

面积 A=7.92ppm 到 8.47 ppm

面积 B=5.01ppm 到 4.82 与 4.77 ppm 之间的凹区

面积 C=4.82ppm 到 4.74 与 4.69 ppm 之间的凹区

面积 D=4.28 ppm 与 4.18ppm 之间的凹区到 4.10 与 4.16 ppm 之间的凹区

面积 E=4.10 ppm 与 4.16ppm 之间的凹区到 4.0 与 4.08 ppm 之间的凹区

面积 F=8.6ppm 到 8.9 ppm

面积 G=7.55ppm 到 7.8 ppm

%转化率=100*(B + (0.5*C) + D + (0.5*E)) / (A + F + G)

同样，由气相色谱分析样品按质量计的 DEG 百分比，以确定副反应的速率。通过改变糊剂的进料速率看到停留时间和再循环比的影响。

实验室试验结果可参见下表 2。

表 2

试验	温度 (°C)	压力 (psig)	再循环		糊剂进料		进料		测量值 Wt%DEG
			速率 (磅/hr)	速率 (磅/hr)	速率 (磅/hr)	摩尔比 (EG/PTA)	测量值 %转化率		
1	285	0	67	67	1	1.8	94.2%	1.1%	
2	285	0	67	67	1	1.8	93.7%	1.1%	
3	285	0	67	67	1	1.8	92.5%	1.4%	
4	285	0	67	67	1.5	1.8	92.7%	1.0%	
5	285	0	67	67	2	1.8	90.9%	0.6%	
6	285	0	67	67	2.5	1.8	87.2%	0.7%	
7	285	0	67	67	3	1.8	64.2%	0.2%	
8	285	0	67	67	3.5	1.8	67.1%	0.6%	
9	285	0	67	67	4	1.8	51.9%	0.3%	
10	285	0	67	67	3.5	1.8	77.4%	0.3%	

模型比较

使用 ASPEN 模型来模拟先前在此实施例中描述的实验室装置。在此情况下，采用类似于对于实施例 1 所述的模型配置，使用具有 Polymers Plus，和 ASPEN's PET Technology 的 ASPEN 11.1 进行建模。模型配置和软件与用于实施例 1 的没有明显不同。为正确模拟在实验室中不同条件下 PTA 溶入低聚物的情况，有时必须向模型中加入溶解动力学。表 3 显示采用不包括溶解动力学的模型的实验室试验的三个比较结果；发现，如在这些试验中所示，当试验条件导致 PTA 完全溶解时，此模型具有合理的精度。表 3 也显示采用包括溶解动力学的模型的实验室试验的两个实施例的比较结果；如在这些试验中所示，当在实验室规模管式反应器的末端存在游离 PTA 时，包括溶解动力学的此模型与测量的转化率极为匹配。转化率在此上下文中定义为，在反应器出口测量的，液相中反应性(酸，比如在本发明中如果使用 PTA 的话)端基被酯化的百分比。

表 3

完全溶解的 PTA-无溶解动力学模型

糊剂 进料 (g/min)	单体 循环 (g/min)	温度 ℃	糊剂 摩尔比 (EG/PTA)	未反应的 PTA, wt%	模型预测的 %转化率	测量的 %转化率
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 不完全溶解/模型中有溶解动力学

糊剂 进料 (g/min)	单体 循环 (g/min)	温度 ℃	糊剂 摩尔比 (EG/PTA)	未反应的 PTA, wt%	模型预测的 %转化率	测量的 %转化率
19	507	261.5	1.8	2.93	90.935	86.500
15	507	261.5	1.8	3.34	90.228	85.490

除非另外具体指示，在说明书和附图中描述和显示的具体实施方

案应当被认为是对本发明的举例说明，并且不用于限制以下权利要求。

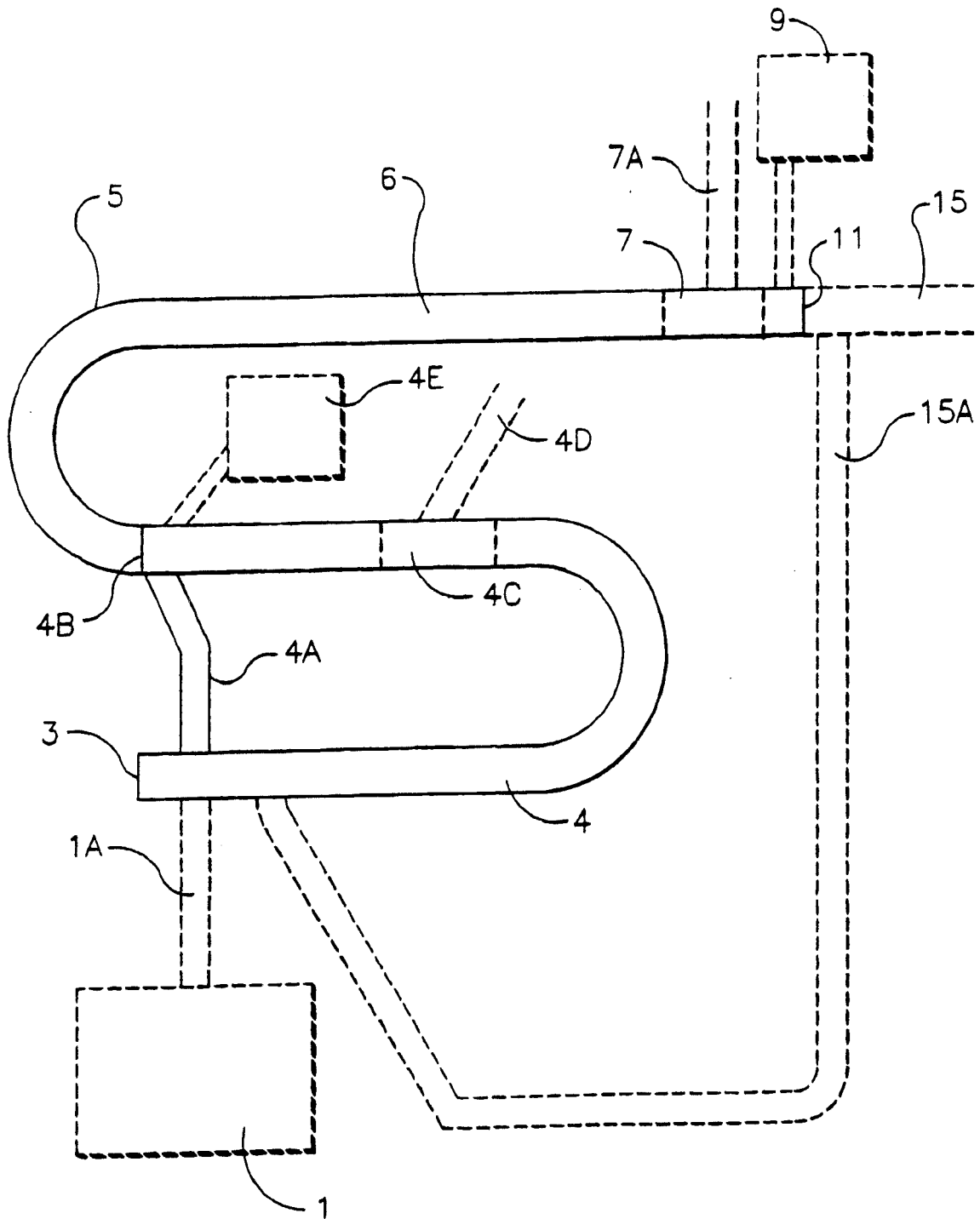


图 1