

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

295 286

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. :⁷
C 08 G 63/78

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2001-4648**
(22) Přihlášeno: **09.06.2000**
(30) Právo přednosti: **29.06.1999 DE 1999/19929791**
(40) Zveřejněno: **13.03.2002**
(Věstník č. 03/2002)
(47) Uděleno: **28.04.05**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **15.06.2005**
(Věstník č. 6/2005)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2000/005350**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2001/000704**

(73) Majitel patentu:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE

(72) Původce:
Heitz Thomas, Dannstadt-Schauernheim, DE
Klatt Martin, Mannheim, DE
Neuhaus Ralf, Heidelberg, DE

(74) Zástupce:
JUDr. Miloš Všečeka, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:
Způsob kontinuální výroby
polybutylentereftalátu z kyseliny tereftalové a
butandiolu

(57) Anotace:
Způsob kontinuální výroby polybutylentereftalátu z kyseliny tereftalové a 1,4-butandiolu, zahrnuje a) přímou esterifikaci kyseliny tereftalové a 1,4-butandiolu v kaskádě reaktorů sestávající nejméně ze dvou reaktorů, b) předkondenzaci produktu esterifikace získaného ve stupni a), c) polykondenzaci předkondenzátu získaného ve stupni b), přičemž kaskáda reaktorů ve stupni a) se provozuje s klesající teplotou.

CZ 295286 B6

Způsob kontinuální výroby polybutyltereftalátu z kyseliny tereftalové a butandiolu

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu kontinuální výroby polybutyltereftalátu (PBT) z kyseliny tereftalové (TPA) a 1,4-butandiolu (BDO).

Dosavadní stav techniky

10

Výroba polybutyltereftalátu z dimethyltereftalátu (DMT) a 1,4-butandiolu je podle stavu techniky známá. Nevýhodou při tomto způsobu je, že jako vedlejší produkt v nepatrném množství vznikající tetrahydrofuran (THF) tvoří s methanolem uvolňujícím se během reakce azeotropickou směs a může se proto jako hodnotná surovina získat zpět jen za vysokých nákladů.

15

Přímá výroba polybutyltereftalátu z kyseliny tereftalové a 1,4-butandiolu se ztěžuje tím, že se tvoří velká množství tetrahydrofuranu, čímž se ztrácí 1,4-butandiol potřebný k reakci. Dále se vedle THF tvoří z 1,4-butandiolu 2,5-dihydrofuran 2,5-DHF. 2,5-dihydrofuran se destilativně jen velmi obtížně odděluje od THF a snižuje proto jako znečištění kvalitu hodnotného produktu THF. Další problém při přímé výrobě polybutyltereftalátu z kyseliny tereftalové a 1,4-butandiolu spočívá v tom, že kyselina tereftalová není v 1,4-butandiolu rozpustná a teprve během esterifikace 1,4-butandiolem přechází do roztoku. Pro kvalitu vyrobeného polybutyltereftalátu je však mimořádně důležité, aby neobsahoval znečištění, jako volné kyselé skupiny z kyseliny tereftalové. Proto by se měla kyselina tereftalová zcela esterifikovat a být rozpuštěná dříve než začne vlastní polykondenzace.

20

Podle stavu techniky jsou již známé způsoby, které se zabývají přímou výrobou polybutyltereftalátu z kyseliny tereftalové a z 1,4-butandiolu.

30

DD-A 269 296 se týká kontinuálního způsobu výroby polyalkyltereftalátů. Úpravou reakčních parametrů ve stupni esterifikace použité dikarboxylové kyseliny s použitým glykolem se má rozhodujícím způsobem příznivě ovlivnit odvod vody z esterifikační fáze, takže produkty esterifikace se získají jak při vysoké konverzi, tak i s vysokým středním stupněm polymerace. Esterifikace se provádí v kaskádě reaktorů, kde z jednoho reaktoru do druhého dochází ke zvýšení teploty a snížení tlaku. Uvedený příklad provedení se týká výroby polyethyltereftalátu z kyseliny tereftalové a ethylenglykolu.

35

V EP-A 0 431 977 se popisuje způsob ke zvýšení přímé rychlosti esterifikace dikarboxylové kyseliny a 1,4-butandiolu až do stupně esterifikace více jak 95 % kyselinových skupin. Způsob se může provádět kontinuálně ve třech reaktorech. Popsaný způsob zahrnuje:

40

- a) smísení 1,4-butandiolu s dikarboxylovou kyselinou v poměru nejméně 2 : 1,
- b) zahřátí reakční směsi na teplotu 180 °C,
- c) přidání vhodného katalyzátoru,
- d) reakce při atmosférickém tlaku a střední teplotě 180 až 245 °C po dobu maximálně 60 minut.

45

S pomocí tohoto způsobu se má uzavřít do cyklu na THF méně než 5 % butandiolu. Obsah volných kyselinových skupin v konečném produktu je však vysoký.

50

EP-A 0 046 670 se týká způsobu výroby polybutyltereftalátu přímou esterifikací kyseliny tereftalové a 1,4-butandiolu. Způsob zahrnuje stupeň esterifikace při teplotě až 215 °C a atmosférického tlaku. Po spotřebování hlavního podílu kyseliny tereftalové, přičemž zůstává

volných ještě 10 až 40 % hmotnostních, to znamená před okamžikem vzniku čiré směsi se provádí stupeň kondenzace při teplotě zvýšené oproti stupni esterifikace.

- 5 V DE-A 27 11 331 se popisuje výroba oligomerů polyesteru dvoustupňovou esterifikací. Přitom se první esterifikační stupeň provádí za normálního tlaku a druhý esterifikační stupeň za normálního tlaku nebo za podtlaku při stejné teplotě asi 250 °C. Příklady se však týkají pouze reakce kyseliny tereftalové s ethylenglykolem.

- 10 DE-A 35 44 551 se týká kontinuální výroby polybutylentereftalátu z kyseliny tereftalové a 1,4-butandiolu. Výroba se provádí ve třech stupních. První stupeň esterifikace se provádí při teplotě 225 až 260 °C a za tlaku 0,01 až 0,1 MPa. Druhý stupeň, předkondenzace, se provádí při teplotách 230 až 260 °C a za tlaku až 1 kPa až 20 kPa a třetí stupeň, polykondenzace, při teplotách 240 až 265 °C a tlaku 25 Pa až 2,5 kPa.

- 15 Úkolem předloženého vynálezu je dát k dispozici oproti stavu techniky zlepšený způsob výroby polybutylentereftalátu. Obzvláště má být pokud možno nepatrná tvorba THF z použitého 1,4-butandiolu a získaný polybutylentereftalát má obsahovat pokud možno nepatrný podíl volných kyselinových skupin.

20

Podstata vynálezu

Řešení úkolu vychází ze způsobu kontinuální výroby polybutylentereftalátu z kyseliny tereftalové a 1,4-butandiolu, zahrnující:

- 25 a) přímou esterifikací kyseliny tereftalové a 1,4-butandiolu v kaskádě reaktorů sestávající nejmeně ze dvou reaktorů,
b) předkondenzací produktu esterifikace získaného ve stupni a),
c) polykondenzací předkondenzátu získaného ve stupni b),

- 30 přičemž způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že se kaskáda reaktorů ve stupni a) provozuje s klesající teplotou.

- 35 Polybutylentereftalát vyrobený podle vynálezu vykazuje vynikající kvalitu. Vyznačuje se nepatrným podílem kyselinových a alkoholických skupin. Tvorba THF a 2,5-DHF z 1,4-butandiolu je nepatrná. Tím se ztrácí jen málo 1,4-butandiolu, takže výtěžek polybutylentereftalátu vztaženo na 1,4-butandiol je vysoký.

a) stupeň esterifikace

- 40 Stupeň a) se provádí v kaskádě reaktorů nejmeně ze dvou reaktorů, s výhodou ze dvou až pěti reaktorů, obzvláště výhodně ze tří reaktorů. Jako reaktory se obecně použijí míchané kotle.

- 45 Rozsah teplot pro celý stupeň esterifikace činí obecně 170 až 250 °C, s výhodou 180 až 240 °C, obzvláště výhodně 190 až 230 °C. Podle vynálezu se kaskáda reaktorů provozuje s klesajícími teplotami, to znamená, že teplota esterifikace klesá od reaktoru k reaktoru. Přitom je teplota v následujícím esterifikačním reaktoru obecně o 2 až 30 °C nižší než v předcházejícím reaktoru. S výhodou klesá teplota od reaktoru k reaktoru o více jak 5 až 30 °C. V jedné výhodné formě provedení zahrnuje kaskáda reaktorů tři reaktory, přičemž teplota v reaktoru 1 (T1) činí obecně 200 až 250 °C, s výhodou 210 až 240 °C, obzvláště výhodně 218 až 230 °C. V reaktoru 2 činí 50 teplota (T2) obecně 190 až 230 °C, s výhodou 200 až 225 °C, obzvláště výhodně 205 až 220 °C, a v reaktoru 3 činí teplota (T3) obecně 170 až 220 °C, s výhodou 180 až 215 °C, obzvláště výhodně 190 až 210 °C, přičemž teplota klesá od reaktoru k reaktoru.

Doba zdržení pro celý stupeň esterifikace činí obecně 140 až 430 minut, s výhodou 160 až 420 minut, obzvláště výhodně 170 až 390 minut. V případě kaskády reaktorů sestávající ze tří reaktorů činí doba zdržení v prvním reaktoru (V1) obecně 100 až 250 minut, s výhodou 110 až 250 minut, obzvláště výhodně 120 až 240 minut, ve druhém reaktoru (V2) obecně 20 až 105 minut, s výhodou 30 až 100 minut, obzvláště výhodně 30 až 90 minut a ve třetím reaktoru (V3) obecně 20 až 75 minut, s výhodou 20 až 70 minut, obzvláště výhodně 20 až 60 minut.

Stupeň esterifikace se obecně provádí při tlaku v reaktoru maximálně 0,1 MPa. Výhodný je tlak nižší než 0,1 MPa. Obzvláště výhodně jsou parametry postupu, tlak (p) a teplota (T), v každém reaktoru kaskády reaktorů ve stupni a) v rozmezí hladiny, která je popsána vztahem

$$p \text{ (spodní hranice)} = 0,348 \times (T/^{\circ}\text{C})^2 - 124,12 \times (T/^{\circ}\text{C}) + 11121, \text{ a}$$

$$p \text{ (horní hranice)} = 0,0802 \times e^{(0,0405 \times (T/^{\circ}\text{C}))},$$

přičemž tlak nestoupá od reaktoru k reaktoru. Zcela obzvláště výhodně tlak poklesá tlak kontinuálně od reaktoru k reaktoru. V případě kaskády reaktorů sestávající ze třech reaktorů činí tlak v prvním reaktoru (p1) s výhodou 65 až 90 kPa, ve druhém reaktoru (p2) s výhodou 50 až 60 kPa a ve třetím reaktoru (p3) s výhodou 35 až 50 kPa. Přitom činí rozdíl tlaku mezi jednotlivými reaktory obecně nejméně 5 kPa, s výhodou mezi 5 a 40 kPa, obzvláště výhodně mezi 10 a 30 kPa.

Výhodným provedením způsobu za tlaku méně 0,1 MPa se ještě více potlačí tvorba THF z 1,4-butandiolu. Proto se dále tvoří jen velmi malá množství 2,5-dihydrofuranu (2,5-DHF), který vzniká jako další produkt z 1,4-butandiolu. 2,5-dihydrofuran se destilativně jen velmi těžko odděluje od THF a snižuje proto jako znečištění kvalitu hodnotného produktu THF.

K esterifikaci se obecně používá molární přebytek 1,4-butandiolu, aby se tak v požadovaném směru ovlivnila reakční rovnováha esteru. Molární poměry 1,4-butandiolu ku kyselině tereftalové leží obecně od 1,1 ku 1 až 3,5, s výhodou 1,5 ku 1 až 2,8, obzvláště výhodně od 1,9 ku 1 až 2,5.

V jedné výhodné formě provedení se suspenze obsahující 1,4-butandiol a kyselinu tereftalovou v molárním poměru obecně méně než 2 ku 1, s výhodou méně než 1,5 ku 1 převede do předlohy a zředí se a zahřeje s horkým 1,4-butandiolem na teplotu 50 až 100 °C, s výhodou na teplotu 60 až 100 °C, obzvláště výhodně na teplotu 70 až 90 °C, takže poměr 1,4-butandiolu ke kyselině tereftalové odpovídá uvedeným konečným poměrům.

K této směsi BDO/TPA se přidá esterifikační katalyzátor, obecně některá kovová sloučenina Lewisovy kyseliny, přičemž výhodným kovem je titan nebo cín. Obzvláště výhodnými esterifikačními katalyzátory jsou tetrabutylortotitanát (TBOT), triizopropyltitanát a cín-di-óktát, přičemž tetrabutylortotitanát je zcela obzvláště výhodný. Katalyzátor se v esterifikačním stupni použije obecně v množství méně než 200 ppm, s výhodou 65 až 150 ppm, obzvláště výhodně 75 až 100 ppm, vypočteno na kov použitého esterifikačního katalyzátoru, vztažený na polybutylentereftalát. Přitom se může veškerý katalyzátor přidat do prvního reaktoru. V jedné výhodné formě provedení se však část množství katalyzátoru, s výhodou méně než 50 ppm, obzvláště výhodně méně než 25 ppm, vypočteno na kov použitého esterifikačního katalyzátoru, vztažený na polybutylentereftalát, přidat do prvního reaktoru a zbývající část množství katalyzátoru do následujících reaktorů, s výhodou do druhého reaktoru. S výhodou se esterifikační katalyzátor přidává do reaktoru smísený s 1,4-butandiolem.

Reakční směs obsahující kyselinu tereftalovou, 1,4-butandiol a esterifikační katalyzátor se nechá reagovat v kaskádě reaktorů až do stupně konverze obecně více jak 97 %, s výhodou 97 až 99 %, vztaženo na kyselinu tereftalovou. Pokud se esterifikační stupeň provádí v kaskádě reaktorů se třemi reaktory, pak se v prvním reaktoru esterifikuje obecně až do stupně konverze (U1) více jak 89 %. Vznikající směs THF/voda se odděluje a reakční směs se převádí do druhého reaktoru, ve

kterém se esterifikuje obecně až do stupně konverze (U2) více jak 95 %. Obecně je již v tomto okamžiku zreagována veškerá kyselina tereftalová nebo je v roztoku, což je možné rozpoznat podle čiré reakční směsi (bod vzniku čiré směsi). Reakční směs se pro jistotu převede s výhodou do třetího reaktoru a esterifikuje se až do stupně konverze (U3) obecně více jak 97 %.

5

Získaná směs se následně kontinuálně rozděljuje na produkt esterifikace a směs THF/BDO/voda. Směs THF/BDO/voda se odděluje v kolonovém systému a zpět získaný 1,4-butandiol se uvádí zpět do prvního esterifikačního reaktoru. Produkt esterifikace se kontinuálně převádí do stupně předkondenzace.

10

b) stupeň předkondenzace

Stupeň předkondenzace vykazuje obecně nejméně dvě, s výhodou nejméně tři, obzvláště výhodně nejméně čtyři teplotní zóny. Teplota následující zóny přitom leží obecně o 1 až 25 °C, s výhodou o 1 až 15 °C, obzvláště výhodně o 1 až 10 °C výše než je teplota předcházející zóny. Rozmezí teplot pro celou předkondenzaci činí obecně 220 až 300 °C, s výhodou 225 až 290 °C, obzvláště výhodně 230 až 260 °C.

15

Obecně se předkondenzace provádí v tlakovém rozmezí mezi 5 kPa a tlakem při esterifikaci v posledním reaktoru reaktorové kaskády esterifikačního stupně. S výhodou se provádí tím způsobem, že tlak v první zóně odpovídá reakčnímu tlaku v posledním esterifikačním reaktoru a v následujících zónách činí obecně až 2 až 50 kPa, s výhodou 2,5 až 45 kPa, obzvláště výhodně 3 až 40 kPa, přičemž tlak s výhodou poklesá od jedné zóny do následující.

20

25 S výhodou se stupeň předkondenzace provádí v reaktoru se stoupací trubkou.

Doba zdržení činí pro celkový stupeň b) způsobu obecně 10 až 80 minut, s výhodou 15 až 70 minut, obzvláště výhodně 30 až 60 minut. V jedné obzvláště výhodné formě provedení se provádí předkondenzace ve čtyřech teplotních zónách, přičemž teplota od zóny k zóně za výše popsaných poměrů mírně stoupá a tlak se od první ke čtvrté zóně v rozmezí popsaných hranic snižuje. Čtvrtá zóna sestává u této obzvláště výhodné formy provedení ze zařízení k oddělování plynné a kapalné fáze. Zde se oddělí přebytečný 1,4-butandiol, THF a voda od předkondenzátu.

30

Katalyzátory uvedené pro esterifikační stupeň způsobu podle vynálezu se mohou v uvedených množstvích nadávkovat rovněž ve stupni předkondenzace.

35

Po provedené předkondenzaci b) vykazuje předkondenzát viskozitní číslo obecně 5 až 50, s výhodou 20 až 50 ml/g, měřeno jako roztok o koncentraci 0,5 % hmotnostního ve směsi fenol/o-dichlorbenzen (1 : 1) podle DIN 53728, část 3 (1985) při teplotě 25 °C.

40

Předkondenzát se následně převede do polykondenzačního reaktoru (stupeň c).

c) stupeň polykondenzace

45 Stupeň c) se obecně provádí v jedné zóně při teplotách v rozmezí obecně 240 až 290 °C, s výhodou 240 až 270 °C, obzvláště výhodně 240 až 265 °C. Tlak činí obecně 20 Pa až 2 kPa, s výhodou 30 Pa až 1 kPa.

50

Doba zdržení činí obvykle 30 až 180 minut, s výhodou 35 až 150 minut.

Během polykondenzace se s výhodou provádí povrchové míchání. Povrchové míchání znamená, že se na povrch taveniny dostává trvale nový polymer, takže se usnadňuje výstup diolu. Ten činí s výhodou 1 až 20 m²/kg produktu/minuta, obzvláště výhodně 1,5 až 6 m²/kg produktu/minuta.

Obecně se ve stupni polykondenzace nepřidává žádný další katalyzátor, mohou se však také v tomto stupni procesu přidat katalyzátory, příkladně jaké se popisovaly výše.

Po kontinuální polykondenzaci vykazuje polyester viskozitní číslo obecně 60 až 180 ml/g, s výhodou 90 až 160 ml/g, měřeno jako roztok o koncentraci 0,5 % hmotnostního ve směsi fenol/o-dichlorbenzen (hmotnostní poměr 1 : 1) podle DIN 53728, část 3 (1985), při teplotě 25 °C.

S výhodou se při polykondenzačním stupni způsobu podle vynálezu přidá při dosažení nejméně 80 %, s výhodou nejméně 95 %, obzvláště výhodně 100 % požadovaného konečného viskozitního čísla polyesteru do polymerní taveniny společně mazací a nukleační prostředky, tavenina se případně dokondenzuje a následně se vynese, ochladí a granuluje. S výhodou se provádí přidavek mazacího prostředku v množství obecně 0,01 až 3 % hmotnostní, s výhodou 0,1 až 1 % hmotnostním obzvláště výhodně 0,2 až 0,8 % hmotnostních a nukleační prostředek v množství obecně 0,001 až 2 % hmotnostní, s výhodou 0,01 až 1 % hmotnostní, obzvláště výhodně 0,03 až 0,5 % hmotnostních, vždy vztaženo na 100 % hmotnostních polybutylentereftalátu.

Obzvláště výhodně se přidání provádí ve formě suspenze, přičemž se nukleační prostředek před přidáním do taveniny případně při zvýšené teplotě suspenduje v mazacím prostředku. Podle druhu použitého mazacího prostředku může být k výrobě suspenze potřebné předem zahřát směs mazacího prostředku a nukleačního činidla na teplotu obecně 30 až 150 °C, s výhodou na 60 až 130 °C a následně ji přidat k tavenině polymeru.

Příklady vhodných mazacích prostředků jsou nízkomolekulární polyethylenové vosky, které jsou při teplotě místnosti v pevném stavu a k výrobě suspenze se musí zahřát s nukleačními prostředky.

Takovými mazacími prostředky jsou nízkomolekulární polyethylenové vosky, které mohou s výhodou obsahovat funkční skupiny, jako glycidylové a/nebo karboxylové skupiny, se střední molekulovou hmotností M_n (číselný střed) obecně 500 až 20000 g/mol, s výhodou 1000 až 10 000 g/mol, obzvláště výhodně 1000 až 5000 g/mol a zcela obzvláště výhodně 1000 až 3000 g/mol.

Molekulová hmotnost se obvykle stanovuje gelovou permeační chromatografií (GPC) se standardem LDPE (low density polyethylene). Tavná viskozita činí s výhodou 100 až 5000, obzvláště výhodně 100 až 3000 a zcela obzvláště výhodně 100 až 2000 mm²/g (podle DIN 51 562) při teplotě 120 °C.

Jako nukleační činidla jsou obzvláště vhodné minerály alkalických silikátů a/nebo (alumo)-silikátů kovů alkalických zemin, s výhodou ze skupiny ostrůvkových silikátů nebo vrstevnatých silikátů. Mohou se používat všechny možné sloučeniny jako hydroxidy, uhličitany, hydroxyuhličitany, sulfáty, silikáty a rovněž fosforečnany a fosfonáty. Jako další vhodné nukleační prostředky lze jmenovat soli alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin s organickými nebo s anorganickými kyselinami jako natriumantimonát, kalciumstearát, natriumtereftalát, kalciumcitrát a rovněž kyseliny (bazické kyseliny) titanu nebo wolframu.

Vhodnými deriváty anorganických kyselin jsou s výhodou deriváty fosforečných kyselin, přičemž obzvláště výhodné jsou natriumfenylfosfinát, zinkfosfát, kalcium-bis(3,5-di-terc.butyl-ethyl)fosfonát (Irganox® 1425 firmy Ciba Geigy AG) a rovněž tetrakis (2,4-di-terc.butylfenyl)-4,4-bifenylendifosfonit.

Vhodná zařízení k polykondenzaci jsou odborníkům známá. V jedné obzvláště výhodné formě provedení se může tavenina vynášet z polykondenzačního reaktoru vhodnými zařízeními, příkladně dávkovacím čerpadlem s vyhříváním, které i přidává směs mazacího prostředku a nukleačního činidla a následně se tavenina polymeru homogenizuje ve statickém mixeru, pak se vynáší, chladí a granuluje.

Získaný polybutylentereftalát vykazuje obecně číslo kyselosti menší než 50 mval/kg, s výhodou menší než 35 mval/kg, obzvláště výhodně menší než 30 mval/kg. Číslo kyselosti se stanoví titrací roztokem hydroxidu sodného.

5

Způsob podle vynálezu má tu výhodu, že se tvoří jenom nepatrná množství THF z 1,4-butandiolu a tím tedy dochází jen k malým ztrátám 1,4-butandiolu. Obecně činí podíl vzniklého THF, vztaženo na získané množství polybutylentereftalátu méně než 5 % hmotnostních, s výhodou méně než 4 % hmotnostních, obzvláště výhodně méně než 3,5 % hmotnostních. Rovněž tak se tvoří z 1,4-butandiolu jenom malé množství 2,5-dihydrofuranu. S výhodou je podíl vzniklého 2,5-dihydrofuranu, vztaženo na množství získaného polybutylentereftalátu menší než 150 ppm, obzvláště výhodně menší než 100 ppm.

10

Následující příklady blíže vysvětlují vynález.

15

Příklady provedení vynálezu

20 Předpis pokusu 1:

Stupeň esterifikace při klesající teplotě a konstantním tlaku 0,1 Mpa

25

Kyselina tereftalová se smísí s 1,4-butandiolem v molárním poměru kyselina tereftalová: 1,4-butandiol = 1 : 1,2, předloží se do reakčního kotle R1 a doplní se 1,4-butandiolem. Do 1,4-butandiolu se zamíchá TBOT (1), to znamená část esterifikačního katalyzátoru. Směs prochází celkem osmi reakčními zónami (3 reakční kotle R1 až R3 (esterifikační stupeň a), čtyřmi reakčními zónami v kolmo stojící trubce R4 až R7 (stupeň předkondenzace b) a polykondenzačním reaktorem R8 (stupeň polykondenzace c)) až do stadia konečného polybutylentereftalátu s teplotami T1 až T8 a tlaky p1 až p8 a s dobou zdržení V1 až V8, přičemž se mění pouze teploty T1 až T3 v reakčních zónách R1 až R3. V R2 se dávkuje dodatečné množství TBOT (2). Destiláty z R1 až R3 se kontinuálně dělí v systému kolon a 1,4-butandiol se vrací do R1 a zbytek (v podstatě voda a THF) se kondenzuje ve sběrné nádobě a analyzuje se. Sběrná nádoba pro destiláty se chladí kryostatem na teplotu -20 °C, aby se neodpařoval těkavý THF. Navíc se na přetoku mezi R1 a R2, R2 a R3 a rovněž mezi R3 a R4 odebírají vzorky a stanovením čísla kyselosti se stanovuje konverze U1 až U3. Dosažení okamžiku vyčerení se stanovuje vizuálně. THF se kvantitativně stanoví pomocí plynové chromatografie a určí se v poměru k získanému množství polybutylentereftalátu, to znamená, že při tvorbě 5 % THF vzniká na kilogram polybutylentereftalátu 50 g THF. Koncové skupiny získaných polybutylentereftalátových produktů se stanoví pomocí titrace. Měření viskozity (měření VZ) se provádí podle ISO 1628 ve směsi fenol/o-dichlorbenzen.

30

35

40

Produkt esterifikace se uvádí do kolmo postavené trubky, která je rozdělena do čtyř topených zón.

45

Teplota ve čtvrté reakční zóně činí 247 °C při tlaku 70 kPa a střední době zdržení 22 minut.

Teplota v páté reakční zóně činí 252 °C při tlaku 40 kPa a střední době zdržení 11 minut.

50 Teplota v šesté reakční zóně činí 256 °C při tlaku 3 kPa a střední době zdržení 18 minut.

Přebytečný 1,4-butandiol a reakční produkty jako THF a voda se oddělí na horním konci reakční trubky. Předkondenzát se bez dalšího přídavku katalyzátoru převádí do polykondenzačního reaktoru (zóna 8).

55

Teplota v osmé reakční zóně činí 257 °C při tlaku 40 Pa a střední době zdržení 115 minut při odběru polybutyltereftalátu 4 m²/h*kg.

- 5 Tabulka 1 zobrazuje výsledky získané podle předpisu pokusu 1 a rovněž výsledky srovnávacích pokusů V1 až V4.

Neměnné parametry pokusů:

- 10 p1, p2, p3 = 0,1 MPa
 V1, V2, V3 = 182 minut, 63 minut, 40 minut (střední doba zdržení)
 T4, T5, T6, T7, T8 = 247 °C, 252 °C, 255 °C, 256 °C a 257 °C
 p4, p5, p6, p7, p8 = 70 kPa, 40 kPa, 15 kPa, 3 kPa a 40 Pa
 V4, V5, V6, V7, V8 = 22 minut, 11 minut, 5 minut, 18 minut a 115 minut
 Prosazení BDO : TPA = 450 g/h : 690 g/h
 15 Výtěžek PBT = 910 g/h.

Tabulka 1

	1	2	3	4	5	V1	V2	V3(*)	V4(**)
TBOT (1)	15	20	25	40	15	15	15	200	75
TBOT (2)	90	100	90	75	85	90	85	0	-
BDO (g/h)	370	370	370	370	370	370	370	370	420
T1	225	220	225	225	230	220	230	-	-
T2	217	215	215	215	215	220	230	-	-
T3	209	203	200	200	200	220	230	-	-
U1	91,3	91,1	93,2	94,8	93,6	90,7	93,3	91,2	90,5
U2	96,2	96,0	97,6	98,1	97,1	96,9	98,5	-	-
U3	97,5	97,4	98,4	98,7	98,2	98,7	99,1	-	-
okamžik vyčerpání -	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ne	ne
THF (%)	3,25	3,29	3,32	3,83	3,41	6,22	8,35	3,71	7,32
OH	23	25	24	24	25	25	25	25	52
COOH	24	25	25	24	25	24	25	132	143
VZ	123	121	125	122	125	122	124	120	95

- 20 (*) Analogicky k EP-A 0 431 977, příklad 1, bez R2 a R3 není možný kontinuální provoz, protože průběžným přidáváním čerstvé směsi TPA/BDO je vždy také strhávána kyselina tereftalová do kolmo stojícího reaktoru R4, která tak v další kondenzaci nezreaguje úplně a vede tak k vysokému číslu kyselosti polybutyltereftalátu. V důsledku toho se také nedosáhne okamžiku vyčerpání.

- 25 (**) Analogicky k DE-A 33 445 51, příklad 9, se odchýlně od předcházejících pokusů provádí esterifikace při tlaku 65 kPa. Protože teplota varu 1,4-butandiolu při tlaku 65 kPa činí asi 210 °C, nebylo možné dosáhnout reakční teploty (245 °C) popsané v příkladu 9. Při zvýšení teploty topné lázně oddestilovává 1,4-butandiol, čímž se teplota reakční směsi ustaví na 217 °C.

30

Předpis pokusu 2:

Stupeň esterifikace při klesající teplotě a klesajícím tlaku (klesající podtlak)

- 5 Předpis pokusu 2 odpovídá předpisu pokusu 1 s tím rozdílem, že v reakčních kotlích R1 až R3 se mění nejenom teploty T1 až T3 ale také tlaky p1 až p3. Tlak ve čtvrté reakční zóně odpovídá tlaku ve třetím reaktoru esterifikační zóny.

10 Tabulka 2 zobrazuje výsledky získané podle předpisu pokusu 2 a rovněž výsledky srovnávacích pokusů V1 až V5.

Neměnné parametry pokusů:

- 15 T4 až T8 = viz předpis pokusu 1
 V4 až V8 = viz předpis pokusu 1
 p4 = p3
 p5, p6, p7, p8 = 40 kPa, 15 kPa, 3 kPa a 40 Pa
 Prosazení BDO : TPA = viz předpis pokusu 1
 Výtěžek PBT = viz předpis pokusu 1

20

Tabulka 2

	1	2	3	4	5	6	V1	V2	V3 (**)	V4	V5 (***)
TBOT (1)	15	15	15	20	20	20	15	15	15	15	75
TBOT (2)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-
BDO (g/h)	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370	420
p1	900	800	900	750	650	650	900	850	800	800	650
p2	600	600	600	500	500	500	700	650	700	800	
p3	500	400	400	350	350	350	600	500	600	800	
T1	225	225	230	220	210	210	225	220	215	215	217
T2	215	220	220	215	205	205	225	220	225	215	-
T3	210	215	215	200	200	200	225	220	230	215	-
V1	182	182	182	182	182	212	182	182	182	182	182
V2	63	63	63	63	63	78	63	63	63	63	-
V3	40	40	40	40	40	65	40	40	40	40	-
U1	90,9	91,0	93,4	90,6	87,3	89,2	91,1	90,8	90,4	90,2	90,5
U2	92,6	93,5	95,2	92,8	91,2	92,7	93,9	93,5	94,1	91,7	-
U3	96,8	97,8	98,1	95,1	94,5	95,3	98,2	98,1	98,5	96,3	-
okamžitik vyčerpání	ano	ano	ano	ano	ano (*)	ano	ano	ano	ano	ano	ne
THF (%)	1,78	1,89	1,97	1,62	2,01	2,21	2,37	2,11	3,89	3,15	7,32
2,5-DHF (ppm)	47	52	67	34	94	147	134	103	361	276	43
OH	24	23	23	24	24	23	23	25	23	24	52
COOH	24	24	23	23	42	24	25	25	24	25	143
VZ	130	131	131	128	130	128	126	122	125	127	95

25

(*) Při pokusech za podmínek byl reakční roztok ještě slabě zakalený

(**) Analogicky k DD-A 269 296, klesající tlak a vzrůstající teplota

- 5 (***) Analogicky k DE-A 35 445 51, příklad 9, odchýlně od předcházejících pokusů se provádí esterifikace při tlaku 65 kPa. Protože teplota varu 1,4-butandiolu při tlaku 65 kPa činí asi 210 °C, nebylo možné dosáhnout reakční teploty (245 °C) popsané v příkladu 9. Při zvýšení teploty topné lázně oddestilovává 1,4-butandiol, čímž se teplota reakční směsi ustaví na 217 °C.

10

PATENTOVÉ NÁROKY

15

1. Způsob kontinuální výroby polybutyltereftalátu z kyseliny tereftalové a 1,4-butandiolu, zahrnující:

- a) přímou esterifikaci kyseliny tereftalové a 1,4-butandiolu v kaskádě reaktorů sestávající nej-
méně ze dvou reaktorů,
20 b) předkondenzaci produktu esterifikace získaného ve stupni a),
c) polykondenzaci předkondenzátu získaného ve stupni b),

vyznačující se tím, že se kaskáda reaktorů ve stupni a) provozuje s klesající teplotou.

- 25 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se teplota v reaktorech kaskády reaktorů ve stupni a) nastaví mezi 180 až 240 °C, s výhodou mezi 190 až 230 °C.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že teplota v reaktorech kaskády reaktorů ve stupni a) klesá od reaktoru k reaktoru o 2 až 30 °C.

30

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že se esterifikace ve stupni a) provádí za tlaku méně než 0,1 MPa.

5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že parametry postupu, tlak (p) a teplota (T) jsou v každém reaktoru kaskády reaktorů ve stupni a) v rozmezí hladiny, která je popsána vztahem

$$p \text{ (spodní hranice)} = 0,348 \times (T/^{\circ}\text{C})^2 - 124,12 \times (T/^{\circ}\text{C}) + 11121, \text{ a}$$

40

$$p \text{ (horní hranice)} = 0,0802 \times e^{(0,0405 \times (T/^{\circ}\text{C}))},$$

přičemž tlak nestoupá od reaktoru k reaktoru.

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že tlak v reaktorech kaskády reaktorů ve stupni a) klesá od reaktoru k reaktoru nejméně o 5 kPa.

45

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že molární poměr 1,4-butandiolu ke kyselině tereftalové činí na začátku esterifikace ve stupni a) 1,1 : 1 až 3,5 : 1.

- 50 8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že se stupeň a) provádí v přítomnosti katalyzátoru, s výhodou tetrabutylortotitanátu.

9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se stupeň b) provádí při teplotách mezi 220 až 300 °C a tlacích mezi 5 kPa a tlakem při esterifikaci v posledním reaktoru kaskády reaktorů stupně a).

5

10. Způsob podle některého z nároků 1 až 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se předkondenzát získaný ve stupni b) polykondenzuje ve stupni c) při teplotách 240 až 290 °C a tlacích 20 Pa až 2 kPa.

10

Konec dokumentu

15