

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 63/78

C07C 67/03



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00818891.2

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1182178C

[22] 申请日 2000.8.10 [21] 申请号 00818891.2

[30] 优先权

[32] 2000.2.11 [33] US [31] 09/503,599

[86] 国际申请 PCT/US2000/021783 2000.8.10

[87] 国际公布 WO2001/058982 英 2001.8.16

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.9

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 C·J·吉亚尔蒂诺

D·B·格里菲奇 C·H·霍

J·M·霍维尔 M·H·瓦特金斯

审查员 陈 丽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

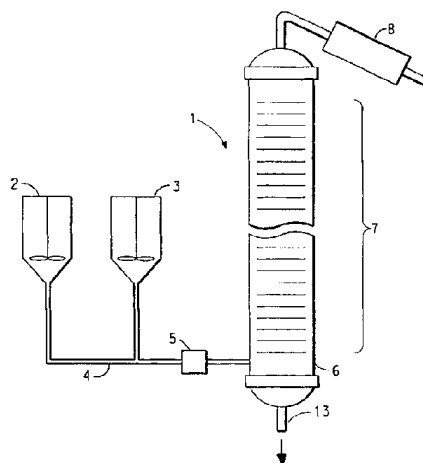
代理人 王景朝 姜建成

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 用于生产双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯的连续方法

[57] 摘要

公开了用于连续生产双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯和 1,3-丙二醇和对苯二甲酸的低分子量低聚物的至少一种的方法。按照所述方法,预热的 1,3-丙二醇(大约 150℃至大约 200℃)和预热的对苯二甲酸低级二烷基酯(大约 150℃至大约 220℃)以大约 1.2:1 至大约 2.3:1 的摩尔比混合和进料到酯交换容器,其中所述混合物经历连续酯交换反应。所述液体反应混合物在大约 215℃至大约 250℃温度和大约 800mmHg 到大约 1,000mmHg 的压力下被连续地加热和混合。气态反应产物被连续地与所述液体反应混合物分离,和包含双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯和 1,3-丙二醇和对苯二甲酸的低分子量低聚物的液体反应产物物流被连续地从所述酯交换容器的底部除去。



1. 用于连续生产双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯和1,3-丙二醇和对苯二甲酸的低分子量低聚物的至少一种的方法, 其包括:

(a) 预热1,3-丙二醇至150℃至200℃的温度;

5 (b) 预热一种或多种对苯二甲酸的低级二烷基酯至150℃至220℃的温度;

(c) 连续地进料所述预热的1,3-丙二醇和所述预热的对苯二甲酸酯通过至少一个进口至酯交换容器, 所述进口位于或者低于酯交换容器的中点, 其中加入酯交换容器的总的1,3-丙二醇和对苯二甲酸酯的摩尔比为1,3-丙二醇比对苯二甲酸酯为1.2:1至2.3:1, 和所述1,3-丙二醇和对苯二甲酸酯经历连续酯交换反应形成液体反应混合物和气体反应产物;

(d) 连续地加热和混合所述液体反应混合物, 借此所述混合物在酯交换容器底部的温度保持在215℃至250℃和在所述酯交换容器底部的压力保持在0.1066MPa至0.1333MPa, 由此继续所述酯交换反应以形成液体反应产物和气体反应产物;

(e) 在所述酯交换容器的分离部分连续地从所述液体反应混合物分离所述气体反应产物, 所述分离部分在所述底部的上方; 和

(f) 连续地从所述酯交换容器底部除去液体反应产物物流, 所述物流包括双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯和1,3-丙二醇和对苯二甲酸的低分子量低聚物的至少一种。

2. 权利要求1的方法, 其还包括混合所述预热的1,3-丙二醇与所述预热对苯二甲酸酯以形成摩尔比为1,3-丙二醇比对苯二甲酸酯为1.2:1至2.3:1的混合物, 和保持所述混合物的温度在150℃至220℃, 和其中所述连续地进料所述预热的1,3-丙二醇和所述预热的对苯二甲酸酯通过位于或者低于所述中点的至少一个进口至酯交换容器包括连续地进料所述预热的1,3-丙二醇/对苯二甲酸酯混合物通过所述至少一个进口至酯交换容器。

3. 权利要求1的方法, 其进一步地包括混合预热的1,3-丙二醇与预热的对苯二甲酸酯以形成摩尔比为1,3-丙二醇比对苯二甲酸酯为1.2:1至2.3:1的混合物, 保持所述混合物的温度在150℃至220℃; 其中所述连续地进料所述预热的1,3-丙二醇和所述预热的对苯二甲酸酯

通过位于或者低于所述酯交换容器的中点的至少一个进口至酯交换容器包括连续地进料(1)所述预热的1,3-丙二醇/对苯二甲酸酯混合物通过一个进口至酯交换容器和(2)连续地进料附加的1,3-丙二醇通过单独的进口至所述酯交换容器。

- 5 4. 权利要求3的方法, 其中所述连续地进料(1)所述预热的1,3-丙二醇/对苯二甲酸酯混合物通过在酯交换容器底部的进口注入和(2)所述附加的1,3-丙二醇在酯交换容器的四分之一点的进口注入。

5. 权利要求1的方法, 其中所述预热的1,3-丙二醇和所述预热的对苯二甲酸酯通过单独的进口连续地进料至酯交换容器, 所述进口位于
10 或者低于酯交换容器的中点。

6. 权利要求5的方法, 其中所述预热的对苯二甲酸酯被注入的进口在酯交换容器的底部和预热的1,3-丙二醇被注入的进口在酯交换容器的四分之一点。

7. 上述权利要求任何一项的方法, 其中所述对苯二甲酸酯是对苯二甲酸二甲酯。
15

8. 权利要求1-6任何一项的方法, 其中选自钛、镧、锌和钴的有机或者无机化合物的酯交换催化剂与1,3-丙二醇在所述预热步骤之前混合。

9. 权利要求1-6任何一项的方法, 其中所述分离的气体反应产物被
20 冷凝, 和所述冷凝物包含基于总的冷凝物为0-700ppm的丙烯醛和0-1000ppm的烯丙醇。

10. 权利要求1-6任何一项的方法, 其中所述双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯和低分子量低聚物的至少一种具有1至15的平均聚合度。

11. 权利要求1-6任何一项的方法, 其中从酯交换容器除去的所述
25 液体反应产物的物流包含未反应的对苯二甲酸酯, 其量为0-9重量百分数。

12. 权利要求1-6任何一项的方法, 其中酯交换容器包括泡罩蒸馏塔, 其具有许多的相互垂直地间隔的泡罩塔板。

13. 权利要求12的方法, 其中酯交换催化剂与1,3-丙二醇在所述预
30 热步骤之前混合, 和所述酯交换催化剂选自钛、镧、锌和钴的有机或者无机化合物。

14. 权利要求13的方法, 其中所述双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯和低

分子量低聚物的至少一种具有1至15的平均聚合度。

15. 权利要求1或者2的方法，其中所述至少一个进口位于酯交换容器的底部。

5 16. 权利要求1-6任何一项的方法，其中液体反应混合物物流从酯交换容器底部排出，所述排出的混合物通过所述外加热器加热，和所述排出的加热的混合物被反馈到所述底部而引起混合。

17. 权利要求1-6任何一项的方法，其进一步地包括连续地冷凝所述分离的气体反应产物，其中所述冷凝物包含基于总的冷凝物为0-350ppm的丙烯醛和0-400ppm的烯丙醇，和其中来自所述酯交换容器底部
10 部的、包括双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯和1,3-丙二醇和对苯二甲酸的低分子量低聚物的至少一种的液体反应产物物流具有1至15的平均聚合度和基于该物流重量为0-9重量百分数的未反应的对苯二甲酸酯。

18. 权利要求16的方法，其中酯交换容器包括泡罩蒸馏塔，其具有许多的相互垂直地间隔的泡罩塔板。

15 19. 权利要求17的方法，其中选自钛、镧、锌和钴的有机或者无机化合物的酯交换催化剂与1,3-丙二醇在所述预热步骤之前混合。

用于生产双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯的连续方法

技术领域

- 5 本发明涉及用于从1,3-丙二醇和对苯二甲酸二甲酯生产双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯单体和1,3-丙二醇和对苯二甲酸的低分子量低聚物的混合物的连续方法。所述双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯单体/低聚物混合物可以用作原料用于在连续聚合方法中生产聚(对苯二甲酸1,3-丙二醇酯)。

10

背景技术

- 用于生产双(羟烷基)对苯二甲酸酯的间歇方法是已知的。例如，Doerr等的U.S. 专利No. 5,340,909公开了用于制造聚(对苯二甲酸1,3-丙二醇酯)的间歇方法，其包括间歇酯交换反应，其中1,3-丙二醇与对苯二甲酸的低级二烷基酯反应。

- 连续酯交换方法对于双(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的生产是已知的。例如，Vodonik的U.S. 专利No. 2,829,153公开了用于从乙二醇和对苯二甲酸二甲酯生产双(2-羟乙基)对苯二甲酸酯和其低分子量低聚物的连续方法。

- 20 特别希望的是提供用于从1,3-丙二醇和对苯二甲酸二甲酯生产双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯和其低分子量低聚物的连续酯交换方法。本发明提供这种方法。

发明内容

- 25 本发明包括用于连续生产双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯和1,3-丙二醇和对苯二甲酸的低分子量低聚物的方法，其包括：

- (a) 预热1,3-丙二醇至大约150℃至大约200℃的温度；
- (b) 预热一种或多种对苯二甲酸的低级二烷基酯至大约150℃至大约220℃的温度；
- 30 (c) 混合所述预热的1,3-丙二醇与所述预热的对苯二甲酸酯以形成混合物，其中1,3-丙二醇与对苯二甲酸酯的摩尔比为大约1.2:1至大约2.3:1，和保持所述混合物的温度为大约150℃至大约220℃；

(d)连续地进料所述预热的1,3-丙二醇/对苯二甲酸酯混合物通过至少一个进口至酯交换容器,其中所述混合物经历连续酯交换反应以形成液体反应混合物和气体反应产物;

5 (e)连续地加热和混合所述液体反应混合物,借此所述混合物在酯交换容器底部的温度保持在大约215℃至大约250℃和在所述酯交换容器底部的压力保持在大约800mmHg至大约1,000mmHg(10664至133322Pa),由此继续所述酯交换反应以形成液体反应产物和气体反应产物;

10 (f)在所述酯交换容器的分离部分连续地从所述液体反应混合物分离所述气体反应产物,所述分离部分在所述底部的上方;和

(g)连续地从所述酯交换容器底部除去液体反应产物物流,所述物流包括双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯和1,3-丙二醇和对苯二甲酸的低分子量低聚物的至少一种。

15 附图描述

图1是可用于实施本发明方法的设备的略图。

图2是可用于实施本发明方法的泡罩蒸馏塔剖面的略图。

优选实施方案的详细说明

20 按照本发明方法,1,3-丙二醇和一种或多种对苯二甲酸的低级二烷基酯反应形成双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯和1,3-丙二醇和对苯二甲酸的平均聚合度为大约1至大约15的低分子量低聚物。虽然除对苯二甲酸二甲酯以外的对苯二甲酸的低级二烷基酯可以用于本发明的方法,为简单起见,本描述的其余部分仅仅引证对苯二甲酸二甲酯。

25 如图1所示,1,3-丙二醇和酯交换催化剂的混合物从槽2进料到酯交换塔1,和对苯二甲酸二甲酯从槽3进料,两者通过控温的进料管线4。

30 所述1,3-丙二醇与催化剂优选地在与对苯二甲酸二甲酯混合之前混合。可用于本发明方法的催化剂包括钛、镧、铈和锆的有机和无机化合物,例如氧化物、碳酸盐、磷衍生物和烷基、芳基和酰基衍生物等等。这种催化剂的例子包括四异丙基钛酸酯、四异丁基钛酸酯、乙酰丙酮化镧和醋酸锆。钛催化剂,例如四异丙基钛酸酯和四异丁基钛

酸酯是优选的,和加入所述1,3-丙二醇的量足以产生20至90ppm重量的钛,基于在后续加工中形成的聚(对苯二甲酸1,3-丙二醇酯)。

催化的1,3-丙二醇在对苯二甲酸二甲酯混合之前被预热至大约150℃至大约200℃、优选地大约185℃的温度。对苯二甲酸二甲酯在与催化的1,3-丙二醇混合之前被预热至大约150℃至大约220℃、优选地大约185℃的温度。预热的催化1,3-丙二醇与预热的对苯二甲酸二甲酯通过在进料管线中的静态混合器5混合。任选地,预热在混合之后继续,使得催化的1,3-丙二醇/对苯二甲酸二甲酯混合物在进料到所述酯交换塔之前达到大约150℃至大约220℃、优选地大约200℃至大约220℃的温度。

在进料到所述酯交换塔的混合物中,1,3-丙二醇与对苯二甲酸二甲酯的摩尔比为约1.2:1至2.3:1、优选地大约1.3:1至1.7:1和最优选地大约1.5:1。

在本发明优选的实施方案中,酯交换塔具有三个组成区域。所述容器的底部是列管6,在其之上是泡罩蒸馏塔7和一个或多个冷凝器8。所述列管起热交换器的作用,以加热所述液体反应物至大约215℃至250℃、优选地大约230℃至240℃和最优选地大约235℃的温度。

所述列管是套管,和借助于气体或者液体加热介质例如Dowtherm蒸气加热。所述列管提供用于酯交换塔的全部热量。如果需要,液体反应混合物物流可以从酯交换塔底部排出,通过外加热器并且被加热,然后反馈到酯交换塔的底部以引起混合。

如图2所示,泡罩塔板区域7,也称为塔盘区域或者柱,具有许多的泡罩塔板(或者塔盘)9,各完全地延伸穿过所述柱,并且垂直地互相以一般地大约一英尺的距离间隔。每个泡罩塔板9在操作期间在所述塔盘上保持恒定水平的液体。每个塔盘9作为许多的泡罩均匀分布穿过所述塔盘。所述泡罩使过热蒸汽上升通过所述塔盘和上升到柱上。每个泡罩具有竖管11和泡罩12,其沿着下边缘切口并且向下配合在塔盘9上。蒸气向上移动通过竖管11,在达到泡罩12底面时反向。然后蒸气推动在泡罩12下的液体向下直到其低于所述切口,然后通过泡罩外围的液体冒泡。塔盘9还具有挡板,以引导液体1,3-丙二醇和对苯二甲酸二甲酯的流动,穿过所述塔盘和围绕所述泡罩和溢流管10,以传送所述液体从一个塔盘到在下面的塔盘。对于泡罩蒸馏塔,可得到其它

信息, 例如R. H. Perry和D. W. Green, Perry的Chemical Engineers' Handbook, 第7版, 部分14(The McGraw-Hill Companies, 1997)。

因为泡罩蒸馏塔7的结构, 在所述酯交换塔中, 从下面第一个塔盘到上面的最高的塔盘存在逐渐的梯级的压力降。在所述柱的底部, 即在所述列管的液位上面和在第一个塔盘下面的压力保持在大约800mmHg至大约1,000mmHg (10,664至133,322Pa)、优选地大约850至950mmHg (113,305至126,635Pa)的压力。在所述柱的顶上的压力处于或接近大气压力, 因为所述酯交换塔的上部放空至大气。

1,3-丙二醇/对苯二甲酸二甲酯混合物可以于各种等于或低于大约所述塔盘部分的中点的点注射到所述酯交换塔。例如, 1,3-丙二醇/对苯二甲酸二甲酯混合物可以在所述酯交换塔的底部(列管)注射, 或者在位于所述酯交换塔的底部和上部之间的距离的大约四分之一处的塔盘上(在下文中称“四分之一点”)注射, 或者在位于所述酯交换塔的大约中点的塔盘上注射。调节注入点和摩尔比以最小化未转化的对苯二甲酸二甲酯和丙烯醛和烯丙醇生成物。优选的方法是使用大约1.5:1的1,3-丙二醇与对苯二甲酸二甲酯的摩尔比, 并且在第一个塔盘下面注射1,3-丙二醇/对苯二甲酸二甲酯混合物进入所述酯交换塔的底部。可选择地, 使用最多2.0摩尔1,3-丙二醇/摩尔对苯二甲酸二甲酯的摩尔比, 并且1,3-丙二醇/对苯二甲酸二甲酯混合物于所述酯交换塔的四分之一点或者中点注射。在该后面的方法中, 需要较高的摩尔比以防止较高沸点的单体停留在塔盘上。该可选择的过程可以降低未转化的对苯二甲酸二甲酯, 但是需要将更多的1,3-丙二醇在预聚合步骤回收。

在又一个可供选择的办法中, 预热的、催化的1,3-丙二醇和预热的对苯二甲酸二甲酯的混合物注射到所述酯交换塔的底部, 和附加的新鲜的1,3-丙二醇, 一般地处于环境温度, 在所述酯交换塔的四分之一点注射。在该实施方案中, 注射到所述酯交换塔底部的混合物, 与用于前面描述的实施方案的混合物相比, 具有较低的1,3-丙二醇与对苯二甲酸二甲酯的摩尔比和较高的催化剂浓度, 使得总的摩尔比和催化剂浓度保持在上述范围之内, 考虑到在四分之一点注射的附加的1,3-丙二醇。在另一个可供选择的办法中, 预热的对苯二甲酸二甲酯和预热的催化的1,3-丙二醇分开地注射到所述酯交换塔, 而不预混

合。例如，对苯二甲酸二甲酯注射到酯交换塔的底部，和催化的1,3-丙二醇在四分之一点注射。

至少一个冷凝器8提供用于冷凝由酯交换反应产生的甲醇蒸气及其他气体副产品。一部分冷凝的甲醇可以回流回到泡罩蒸馏塔以控制顶部塔板温度。任何剩余的冷凝物从工艺中除去。

排出所述酯交换塔的甲醇蒸气一般地包含其它反应副产品例如丙烯醛和烯丙醇。希望的是将副产品例如丙烯醛和烯丙醇的产生最小化，因为两种化合物都是高毒性的并且引起对眼睛和粘膜的刺激。按照本发明的方法，包含在排出所述酯交换塔的冷凝物中的丙烯醛的量不大于700ppm、优选地不大于350ppm和更优选地不大于30ppm。包含在排出所述酯交换塔的冷凝物中的烯丙醇的量不大于1000ppm、优选地不大于400ppm和更优选地不大于200ppm。这里使用的“ppm”指每百万中份数和等于微克/克。

包含双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯单体和1,3-丙二醇和对苯二甲酸的低分子量低聚物的所述液体反应产物从酯交换塔中通过在列管6中的出口13除去。所述液体反应产物包含未反应的对苯二甲酸二甲酯，其量占排出物流总重量不大于9%、优选地不大于4%。所述单体/低聚物混合物可以进料到预聚合器、闪蒸器或者其它反应容器，其中其进一步地反应产生较高分子量的聚(对苯二甲酸1,3-丙二醇酯)预聚合物。

在所述酯交换塔中的停留时间为约1至2小时。

具体实施方式

实施例1-7

使用在附图中表示的类型的酯交换容器，将76.4 lb/hr (34.7kg/hr) 流量的对苯二甲酸二甲酯(DMT)预热至185℃的温度，并且连续地与催化的1,3-丙二醇物流混合，其也预热至185℃的温度，以形成混合物。1,3-丙二醇与对苯二甲酸二甲酯的摩尔比为1.5:1至1.8:1至2.0:1至2.25:1，通过改变催化的1,3-丙二醇流量从44.9 lb/hr (20.4kg/hr) 至 53.9 lb/hr (24.5kg/hr) 至 59.9 lb/hr (27.2kg/hr) 至67.3 lb/hr (30.6kg/hr)。所述催化剂是四异丙基钛酸酯(Tyzor® TPT，可购自E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)，其加入二醇的量足以产生50ppm或者30ppm

重量的钛，基于在后续加工中形成聚(对苯二甲酸1,3-丙二醇酯)的重量。对苯二甲酸二甲酯/催化的乙二醇混合物或者在底部(列管)或者在四分之一点进料到所述酯交换容器。所述液体反应物在所述酯交换容器的底部(列管)的温度保持在237℃，和在所述酯交换容器的底部的压力保持在900至950mmHg (119,970至126,635Pa)。在酯交换容器的顶上的压力是常压的。在所述酯交换容器中，1,3-丙二醇与对苯二甲酸二甲酯起反应形成双(3-羟丙基)对苯二甲酸酯单体和1,3-丙二醇和对苯二甲酸的低分子量低聚物，释放甲醇蒸气及其他副产品，其连续地从所述酯交换容器的上部除去。所述单体/低聚物混合物可以连续地从所述酯交换容器的底部除去，以进料到预聚合器、闪蒸器或者其它反应容器，其中其进一步地反应产生较高分子量的聚(对苯二甲酸1,3-丙二醇酯)预聚合物。连续酯交换方法的条件和结果示于表I中。

在表I中，催化剂的水平以钛在所述成品聚合物中的重量百万分之一份(ppm)给出。未转化的对苯二甲酸二甲酯(DMT)的量以基于排出物流总重量的重量百分数给出。丙烯醛和烯丙醇水平以基于从酯交换容器除去的总冷凝物的重量百万分之一份(ppm)给出。二丙二醇(DPG)水平以基于排出所述酯交换容器的单体/低聚物的重量百分数给出。

表 I

实施例	催化剂 Ti (ppm)	摩尔比 二醇/ DMT	未转化的 DMT (wt.%)	丙烯醛 (ppm)	烯丙醇 (ppm)	DPG (wt.%)
1	50	1.5*	5.6	76	506	0.12
2	50	1.5	5.6	22	291	0.13
3	50	1.8	5.8	37	259	0.15
4	50	2.0*	3.4	37	202	0.25
5	50	2.0	4.5	31	222	0.19
6	50	2.25	5.3	21	146	0.19
7	30	1.5	7.1	20	246	0.13

- *在实施例1和4中，将1, 3-丙二醇(二醇)和对苯二甲酸二甲酯(DMT)混合和在四分之一点进料到所述酯交换容器。在全部其它实施例中，1, 3-丙二醇/对苯二甲酸二甲酯混合物进料到酯交换容器的底部。

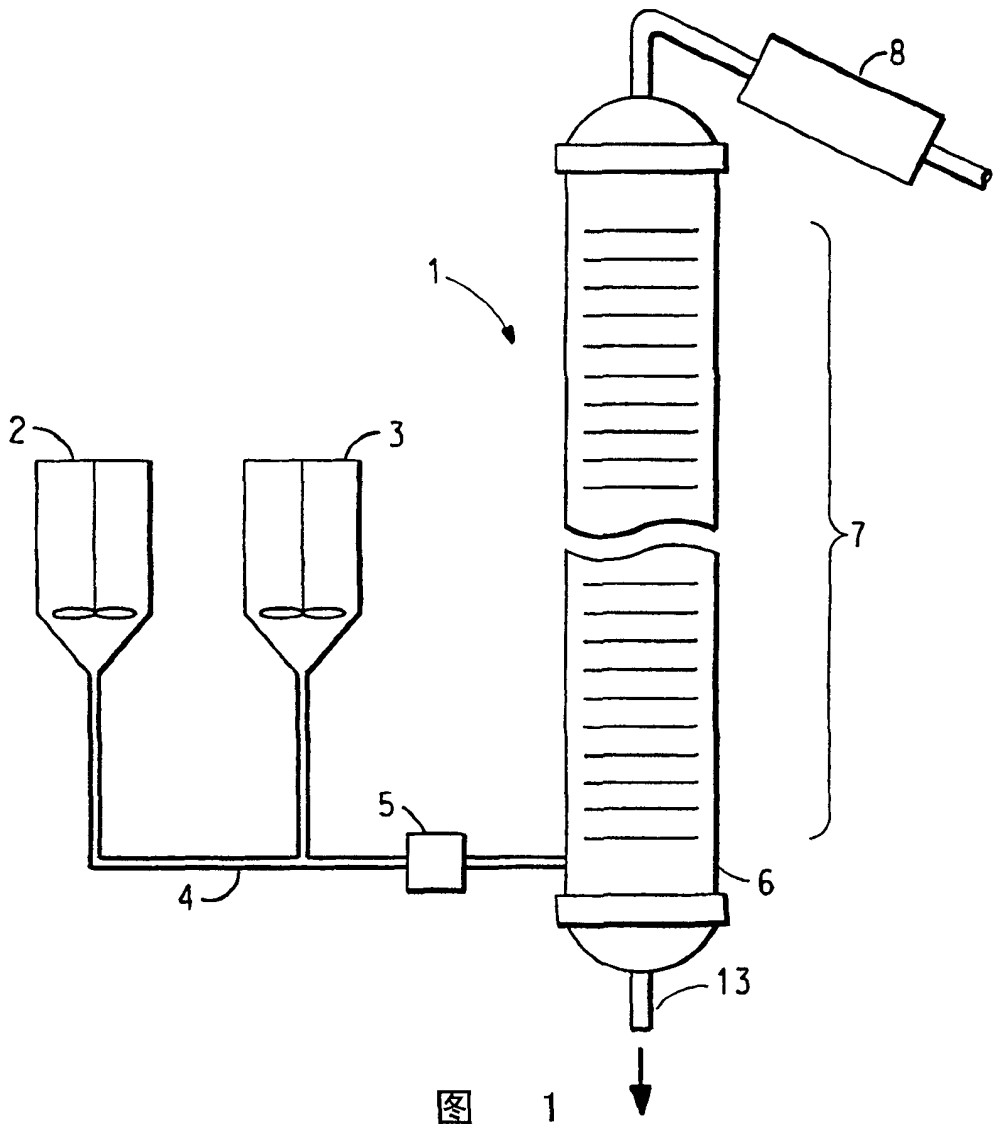


图 1

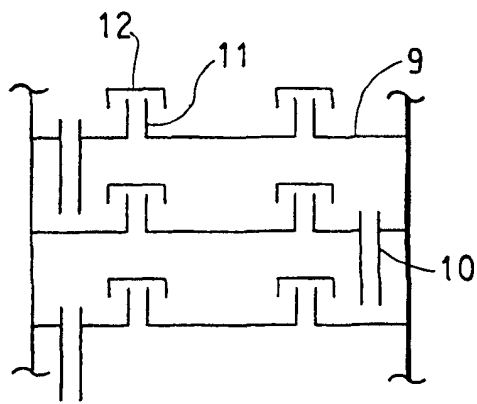


图 2