

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28.06.2000**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **29.06.1999**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/19929790**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.04.2002**
(Věstník č. 4/2002)
(86) PCT číslo: **PCT/EP00/05514**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/00705**

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 4543

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 G 63/78

(71) Přihlašovatel:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

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

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

(54) Název přihlášky 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 esterifikací kyseliny tereftalové a 1,4-butandiolu v kaskádě reaktorů sestávající nejméně ze dvou reaktorů, b) předkondenzaci produktu esterifikace získaného ve stupni a) a c) polykondenzaci předkondenzátu získaného ve stupni b), přičemž kaskáda reaktorů ve stupni a) se provozuje s klesajícím reakčním tlakem a nestoupající teplotou.

CZ 2001 - 4543 A3

Způsob kontinuální výroby polybutylentereftalátu z kyseliny tereftalové a butandiolu

Oblast techniky

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

Dosavadní stav techniky

Výroba polybutylentereftalátu 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.

Přímá výroba polybutylentereftalátu 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 polybutylentereftalátu z kyseliny tereftalové a 1,4-butandiolu spočívá v tom, že kyselina tereftalová není v a 1,4-butandiolu rozpustná a teprve během esterifikace 1,4-butandiolem přechází do roztoku. Pro kvalitu vyrobe-

ného polybutylentereftalátu je však mimořádně důležité, aby neobsahoval znečištěniny, jako volné kyselé skupiny z kyseliny tereftalové. Proto by se měla kyselina tereftalová zcela esterifikovat a být rozpuštěná dříve než začne vlastní polykondenzace.

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

DD-A 269 296 se týká kontinuálního způsobu výroby polyalkylentereftalátů. 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 polyethylentereftalátu z kyseliny tereftalové a ethylenglykolu.

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 :

- 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.

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.

V DE-A 44 15 220 se popisuje způsob výroby polyesterů ve speciálním zařízení. Způsob se provádí za klesajícího hydrostatického tlaku a stoupající reakční teploty. Ke tvorbě THF nejsou uvedeny žádné údaje.

DE-A 35 44 551 se týká kontinuální výroby polybutylen-tereftalátu 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.

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.

Podstata vynálezu

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

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

Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že se kaskáda reaktorů ve stupni a) provozuje s klesajícím reakčním tlakem a nestoupající teplotou.

Polybutylentereftalát vyrobený podle vynálezu vykazuje vynikající kvalitou. 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

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

Podle vynálezu se stupeň esterifikace provádí v kaskádě reaktorů, přičemž reakční tlak klesá od reaktoru k reaktoru. S výhodou se esterifikuje za tlaku nižšího než 0,1 MPa.

V případě kaskády reaktorů sestávající ze tří reaktorů se v prvním reaktoru obecně upraví tlak (p_1) nižší než 0,1 MPa, s výhodou nižší než 90 kPa, obzvláště výhodně nižší než 80 kPa. Tlak ve druhém reaktoru (p_2) je nižší než p_1 , s výhodou nižší než $p_1 - 10$ kPa, obzvláště výhodně nižší než $p_1 - 15$ kPa. Ve třetím reaktoru se esterifikuje za tlaku (p_3) nižším než p_2 , s výhodou nižším než $p_2 - 10$ kPa. Tlak v prvním reaktoru (p_1) je tak s výhodou 65 až 90 kPa, ve druhém reaktoru (p_2) 50 až 70 kPa a ve třetím reaktoru (p_3) 35 až 60 kPa, přičemž tlak v jednotlivých reaktorech v rámci uvedeného rozmezí klesá od reaktoru k reaktoru.

Výhodným vedením reakce za tlaku nižšího než je 0,1 MPa se ještě více potlačí tvorba THF z 1,4-butandiolu.

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 neprovozuje se stoupajícími teplotami, to znamená, že teplota esterifikace je v každém reaktoru kaskády stejná nebo 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.

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 ku 1, s výhodou 1,5 ku 1 až 2,8 ku 1, obzvláště výhodně od 1,9 ku 1 až 2,5 ku 1.

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), triisopropyltitanát a cín-di-oktoát, 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 %.

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 (b).

b) stupeň předkondenzace

Stupeň předkondenzace vykazuje obecně nejméně dvě, s výhodou nejméně tři, obzvláště výhodně nejméně čtyři teplotní zony. Teplota následující zony 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 zony. Rozmezí teplot pro celou předkondenzaci činí obecně 220 až 300 °C, s výhodou 225 až 290 °C, obzvláště výhodně 230 až 260 °C.

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 zoně odpovídá reakčnímu tlaku v poslední esterifikačním reaktoru a v následujících zonách 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 zony do následujících.

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 zonách, přičemž teplota od zony k zoně za výše popsaných poměrů mírně stoupá a tlak se od první ke čtvrté zoně v rozmezí popsaných hranic snižuje. Čtvrtá zona 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.

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

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 ISO 1628, část 3 (1985) při teplotě 25 °C.

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

c) stupeň polykondenzace

Stupeň c) se obecně provádí v jedné zoně 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.

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

Během polykondenzace se 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 ISO 1628, 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 dokondukuje a následně se vynese, ochladí a granuluje. S výhodou se provádí přídavek mazacího prostředku v množství obecně 0,01 až 3 % hmotnostní, s výhodou 0,1 až 1 % hmotnostní, 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 nízko-molekulární 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 10000 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 (bázické 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.butylethyl)fosfonát (Irganox^R 1425 firmy Ciba Geigy AG) a rovněž tetrakis (2,4-di-terc.butylfenyl)-4,4-bifenylen-di-

fosfonit.

Vhodná zařízení k polykondenzaci jsou odborníkům známa. 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 převede příkladně do "trubky Sulzer" a kondenzuje se na požadované konečné viskozitní číslo, načež následuje homogenizace taveniny, 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.

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.

Následující příklady blíže vysvětlují vynález.

Příklady provedení vynálezu

Předpis pokusu : Stupeň esterifikace při konstantní teplotě a klesajícím tlaku

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 tlaky p1 až p3 v reakčních zónách R1 až R3 klesají. V R2 se dávkuje dodatečné množství TBOT (2). Destiláty z R1 až R3, které v podstatě obsahují 1,4-butandiol, THF a vodu, 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 ochladí 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 vyčerpání 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-di-

chlorbenzen.

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

Teplota ve čtvrté reakční zoně činí 247 °C při tlaku, který odpovídá tlaku ve třetím reaktoru esterifikačního stupně při střední době zdržení 22 minut.

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

Teplota v šesté reakční zoně 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 oddělují na horním konci reakční trubky. Předkondenzát se bez dalšího přídavku katalyzátoru převádí do polykondenzačního reaktoru (zona 8).

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

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

Neměnné parametry pokusů :

p4 =	p3
T4, T5, T6, T7, T8 =	247 °C, 252 °C, 255 °C, 256 °C a 257 °C
p5, p6, p7, p8 =	40 k Pa, 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
Výtěžek PBT = 910 g/h

Tabulka 1

	1	2	3	4	5	6	V1 (**)	V2	V4 (***)
TBOT (1)	15	15	15	15	20	20	15	15	75
TBOT (2)	100	100	100	100	100	100	100	100	-
BDO (g/h)	370	370	370	370	370	370	370	370	420
p1	800	850	900	900	600	600	800	800	650
p2	600	650	700	700	500	500	700	800	
p3	400	500	600	600	400	400	600	800	
T1	215	220	225	230	210	210	215	215	217
T2	215	220	225	230	210	210	225	215	-
T3	215	220	225	230	210	210	230	215	-
V1	182	182	182	182	182	212	182	182	182
V2	63	63	63	63	63	78	63	63	-
V3	40	40	40	40	40	65	40	40	-
U1	90,3	90,8	91,1	93,5	87,2	89,2	90,4	90,2	90,5
U2	92,1	93,5	93,9	96,1	91,4	92,7	94,1	91,7	-
U3	97,8	98,1	98,2	98,4	94,2	95,3	98,5	96,3	-
Okamžik vyčerení	ano	ano	ano	ano	ano (*)	ano	ano	ano	ne
THF (%)	2,14	2,11	2,37	2,53	2,01	2,21	3,89	3,15	7,32
2,5 DHF (%)	0,012	0,010	0,013	0,018	0,009	0,015	0,036	0,028	0,042
OH	24	25	23	24	24	23	23	24	52
COOH	25	25	25	24	41	24	24	25	143
VZ	125	122	126	131	130	128	125	127	95

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

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

(***) Analogicky k DE-A 35 445 51, příkald 9, odchylně 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.

ČESKÁ REPUBLIKA
VYŠETŘENÍ
PŘI
PŘÍPADOVÉ ANALÝZE

P A T E N T O V É N Á R O K Y

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

- 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),

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se kaskáda reaktorů ve stupni a) provozuje s klesajícím reakčním tlakem a nestoupající teplotou.

2. Způsob podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se esterifikace ve stupni a) provádí za tlaku méně než 0,1 MPa.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že v kaskádě reaktorů se třemi reaktory je tlak v prvním reaktoru $p_1 < 0,1$ MPa, tlak ve druhém reaktoru $p_2 < p_1 - 10$ kPa a tlak ve třetím reaktoru $p_3 < p_2$.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce ve stupni a) provádí při teplotě 170 °C až 250 °C .

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že molární poměr
1,4-butandiolu ke kyselině tereftalové činí na začátku
stupně a) 1,1 : 1 až 3,5 : 1.
6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že konverze za posledním
reaktorem stupně a) činí více jak 97 %, vztaženo na kyselinu
tereftalovou, načež začíná předkondenzace ve stupni b).
7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se stupeň a) provádí
v přítomnosti katalyzátoru, s výhodou tetrabutylortoti-
tanátu.
8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7,
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 re-
aktorů stupně a).
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 předkondenzát,
získaný ve stupni b) polykondenzuje ve stupni c) při
teplotách 240 °C až 290 °C a tlacích 20 Pa až 2 kPa.
10. Způsob podle nároku 9,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že polykondenzace pro-
bíhá tak dlouho, dokud získaný polykondenzát nedosáhne čísla
kyselosti méně než 50 mval/kg.