公告本

發明專利說明書

101年4月9日修正替換頁

中文說明書替換頁(101年4月)

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：097108245

※ 申請日期：97.3.7　　※IPC 分類：C08G 63/78

一、發明名稱：（中文/英文）

使用熱膏狀物至酯化區之聚酯製造系統

POLYESTER PRODUCTION SYSTEM EMPLOYING HOT PASTE TO ESTERIFICATION ZONE

二、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

墨西哥商葛魯波派楚泰克斯公司
GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V.

代表人：（中文/英文）

古斯塔沃 A 赫南德茲 蒙特梅爾
MONTEMAYOR, GUSTAVO A. HERNANDEZ

住居所或營業所地址：（中文/英文）

墨西哥新里昂聖佩卓市康佩斯丘托索區里卡多馬根路444號
RICARDO MARGAIN NO. 444, TORRE SUR, PISO 16, COL. VALLE DEL CAMPESTRE, SAN PEDRO GARZA GARCIA, NUEVO LEON 66265, MEXICO

國　籍：（中文/英文）

墨西哥　MEXICO

三、發明人：（共 1 人）

姓　名：（中文/英文）

布魯司　羅傑　迪布魯恩
DEBRUIN, BRUCE ROGER

國　籍：（中文/英文）

美國　U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年03月08日；11/715,564

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種使用酯化系統之聚酯製造方法，該酯化系統使用蒸餾塔來回收自酯化區製造之醇且接著利用所回收之醇以形成膏狀物，該膏狀物在極少冷卻或無冷卻之情況下再循環回該酯化區。

六、英文發明摘要：

A polyester production process employing an esterification system that uses a distillation column to recover alcohol produced from an esterification zone and then utilizes the recovered alcohol to form a paste, which is recirculated back to the esterification zone with little or no cooling.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	酯化系統
12	熱交換器
14	酯化容器
16	蒸餾塔
18	再循環迴路
22	熱交換器入口
24	熱交換器出口
26	流體入口
28	液體出口
30	蒸氣出口
32	流體分布器
34	隔板
36	向下延伸部分
38	側向延伸部分
40	再循環泵
42	流體入口
44	塔頂出口
46	下部出口
48	間接熱交換構件
50	膏狀物槽
52	流體入口

54	上部酸入口
56	下部膏狀物出口
58	機械攪動器
60	溫度控制系統
62	溫度指示器
64	信號
100	再循環管道
102	管道
104	管道
106	管道
108	管道
110	饋料管道
112	產物管道
114	液體產物管道
116	泵排出管道
118	酯產物管道
120	管道
122	管道
124	管道
126	管道
128	管道
130	管道

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（無）

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製造熔融相聚酯之系統。在另一態樣中，本發明係關於一種使用需要極少冷卻或不需要冷卻之含反應物膏狀物的酯化系統。

【先前技術】

熔融相聚合可用於製造多種聚酯，諸如聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)。PET廣泛用於飲料容器、食品容器及其他容器中以及用於合成纖維及樹脂中。方法技術之進展以及增加之需求已導致製造及出售PET之日益具競爭性的市場。因此，需要一種製造PET之低成本、高效率方法。

一般而言，熔融相聚酯製造設施(包括用於製造PET之彼等設施)使用酯化階段及聚縮合階段。在酯化階段中，使聚合物原料(亦即，反應物)轉化成聚酯單體及/或寡聚物。在聚縮合階段中，使離開酯化階段之聚酯單體轉化成具有所要最終鏈長之聚合物產物。

在大多數習知熔融相聚酯製造設施中，酯化係於一或多個諸如連續攪拌槽式反應器(CSTR)之機械攪動反應器中進行。然而，CSTR及其他機械攪動反應器具有許多可導致總體聚酯製造設施之資金、操作及/或維護成本增加的缺陷。舉例而言，通常與CSTR相關之機械攪動器及各種控制設備係複雜、昂貴的，且可能需要大量維護。另外，習知CSTR頻繁使用佔用一部分反應器內部體積之內部熱交換管。為補償有效反應器體積之損失，具有內部熱交換管

之CSTR需要較大總體積，此使得資金成本增加。另外，通常與CSTR相關之內部熱交換線圈可不利地干擾容器內反應介質之流型，進而導致轉化率損失。為增加產物轉化率，許多習知聚酯製造設施已使用多個串聯操作之CSTR，其進一步增加資金成本與操作成本。

因此，需要一種使資金、操作及維護成本最小化同時使產物轉化率最大化之高效率聚酯方法。

【發明內容】

在本發明之一實施例中，提供一種包含下列步驟之方法：(a)自蒸餾區製造含醇液體；(b)將含醇液體之至少一部分與酸之固體粒子混合以藉此提供膏狀物；(c)將該膏狀物與再循環液體組合以藉此提供酯化饋料；及(d)在酯化區中使酯化饋料之至少一部分經受酯化，其中該膏狀物在與再循環液體組合時之溫度比含醇液體在離開蒸餾區時之溫度冷至多150℃。

在本發明之另一實施例中，提供一種包含下列步驟之方法：(a)在界定於殼管式熱交換器之管內的第一酯化區中使包含對苯二甲酸及乙二醇之酯化饋料經受酯化以藉此製造具有至少約50%轉化率之第一產物；(b)在界定於脫離容器內之脫離區中使第一產物之至少一部分經受氣/液分離以藉此製造第二液體產物及第二蒸氣產物，其中該第二液體產物具有高於第一產物之轉化率；(c)在蒸餾區中使第二蒸氣產物之至少一部分經受蒸餾分離以藉此製造第三蒸氣產物及第三液體產物，其中該第三蒸氣產物包含至少約50莫

耳%之水且該第三液體產物包含至少約50莫耳%之乙二醇；(d)將第三液體產物之至少一部分與對苯二甲酸之固體粒子混合以藉此提供膏狀物；及(e)將膏狀物之至少一部分與再循環液體組合以藉此提供組合流，其中該膏狀物在與該再循環液體組合時之溫度比該第三液體在離開蒸餾區時之溫度冷至多150℃，其中該再循環液體包含第二液體產物之至少一部分，其中該酯化饋料包含組合流之至少一部分。

【實施方式】

本發明之某些實施例係參考附隨圖式於下文中詳細描述。

本發明可在能夠自多種起始物質製造多種聚酯之熔融相聚酯製造設施中使用。如本文所用之術語"聚酯"亦包括聚酯衍生物，諸如聚醚酯、聚酯醯胺及聚醚酯醯胺。可根據本發明製造之熔融相聚酯之實例包括(但不限於)：聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)之均聚物及共聚物；PETG(經1,4-環己烷-二甲醇(CHDM)共聚單體改質之PET)；完全芳族或液晶聚酯；生物可降解聚酯，諸如包含丁二醇、對苯二甲酸及己二酸殘基之彼等聚酯；聚(對苯二甲酸環己烷-二亞甲酯)均聚物及共聚物；及CHDM與環己烷二甲酸或環己烷二甲酸二甲酯之均聚物及共聚物。

在本發明之一實施例中，使包含至少一種醇及至少一種酸之聚酯起始物質在製程之初始階段經受酯化。酸起始物質可為二羧酸，以使得最終聚酯產物包含至少一個具有約

4至約15個或8至12個範圍內之碳原子的二羧酸殘基。適用於本發明之二羧酸之實例可包括(但不限於)：對苯二甲酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、環己烷二甲酸、環己烷二乙酸、二苯基-4,4'-二甲酸、二苯基-3,4'-二甲酸、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、二甲酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸及其混合物。在一實施例中，酸起始物質可為相應酯，諸如替代對苯二甲酸之對苯二甲酸二甲酯。

醇起始物質可為二醇，以使得最終聚酯產物可包含至少一個二醇殘基，諸如源自具有約3至約25個範圍內之碳原子或6至20個範圍內之碳原子之環脂族二醇的彼等二醇殘基。合適之二醇可包括(但不限於)：乙二醇(EG)、二乙二醇、三乙二醇、1,4-環己烷-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)、2,2,4-三甲基戊二醇-(1,3)、2-乙基己二醇-(1,3)、2,2-二乙基丙二醇-(1,3)、己二醇-(1,3)、1,4-二(羥基乙氧基)-苯、2,2-雙(4-羥基環己基)-丙烷、2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基-環丁烷、2,2,4,4-四甲基-環丁二醇、2,2-雙(3-羥基乙氧基苯基)-丙烷、2,2-雙(4-羥基-丙氧基苯基)-丙烷、異山梨醇(isosorbide)、氫醌、BDS-(2,2-(磺醯基雙)4,1-伸苯氧基))雙(乙醇)及其混合物。

另外，在一實施例中，起始物質可包含一或多種共聚單體。合適之共聚單體可包括(例如)：包含對苯二甲酸、對

苯二甲酸二甲酯、間苯二甲酸、間苯二甲酸二甲酯、二甲基-2,6-萘二甲酸酯、2,6-萘-二甲酸、乙二醇、二乙二醇、1,4-環己烷-二甲醇(CHDM)、1,4-丁二醇、聚丁二醇、反DMCD、偏苯三酸酐、環己烷-1,4二甲酸二甲酯、十氫萘-2,6二甲酸二甲酯、十氫萘二甲醇、十氫萘2,6-二甲酸酯、2,6-二羥甲基-十氫萘、氫醌、羥基苯甲酸及其混合物之共聚單體。

根據本發明之一實施例，可在製程內之一或多個位置處將一或多種添加劑添加至起始物質、聚酯及/或聚酯前驅體中。合適之添加劑可包括(例如)：三官能或四官能共聚單體，諸如偏苯三酸酐、三羥甲基丙烷、苯四甲酸二酐、異戊四醇或其他多元酸或多元醇；交聯劑或分枝劑；著色劑；調色劑；顏料；碳黑；玻璃纖維；填充劑；抗衝擊改質劑；抗氧化劑；UV吸收化合物及氧清除化合物。

一般而言，根據本發明之一實施例之聚酯製造製程可包含兩個主要階段。第一階段使起始物質(本文中亦稱作"原料"或"反應物")反應成單體及/或寡聚物。第二階段使單體及/或寡聚物進一步反應成最終聚酯產物。

若進入第一階段之起始物質包括酸端基，諸如對苯二甲酸或間苯二甲酸，則第一階段係稱作酯化。若起始物質具有甲基端基，諸如對苯二甲酸二甲酯或間苯二甲酸二甲酯，則第一階段係稱作酯交換或酯基轉移。為簡單起見，如本文所用之術語"酯化"包括酯化反應與酯交換反應兩者。根據本發明之一實施例，酯化可在約220℃至約

300℃、或約235℃至約290℃、或245℃至280℃範圍內之溫度下及小於約25 psig之壓力或約1 psig至約10 psig或2 psig至5 psig範圍內之壓力下發生。在一實施例中，離開酯化階段之單體及/或寡聚物之平均鏈長可小於約25，可為約1至約20或5至15。

製程之第二階段可稱作聚縮合階段。該聚縮合階段可為單步製程或可分成預聚縮合(或預聚合)步驟及最終(或末道)聚縮合步驟。一般而言，較長鏈聚合物可經由多階段聚縮合製程來製造。聚縮合階段可在約220℃至約350℃或約240℃至約320℃範圍內之溫度下及低氣壓(例如真空)壓力下進行。當聚縮合係以兩階段製程進行時，預聚合(或預聚物)反應器可使離開酯化階段之單體轉化成具有約2至約40、約5至約35或10至30範圍內之平均鏈長的寡聚物。末道反應器接著使寡聚物/聚合物混合物轉化成具有所要平均鏈長之最終聚合物產物。

根據本發明之一實施例，酯化階段可在包含至少一個酯化區及至少一個蒸餾區之酯化系統中進行。在酯化區中，使反應物經受酯化以藉此製造蒸氣副產物及含有聚酯單體及/或寡聚物之液體產物。離開酯化區之液體產物的產物部分可離開酯化系統以供下游處理，同時可使離開酯化區之液體產物之再循環部分再循環回酯化區之入口。可將離開酯化區之至少一部分蒸氣副產物導引至蒸餾區，其中蒸氣副產物之水與醇組份可被分離。可將離開蒸餾區之一部分經分離醇與固體酸粒子組合以產生一膏狀物，接著可將

該膏狀物添加至離開酯化區之液體產物的再循環部分中。接著可在接收額外量之反應物及/或添加劑之後，將所得組合流再引入酯化區中。

在本發明之一實施例中，至少一部分酯化區可由對其中所處理之反應介質之液相施加極少或無施加機械攪動之設備來界定。儘管酯化區中所處理之反應介質之液相可因流經界定該酯化區之設備而稍受攪動，但在本發明之一實施例中，酯化區中所處理之液相反應介質小於約50%、小於約25%、小於約10%、小於約5%或0%之攪動係由機械攪動提供。此與在極度機械攪動之條件下一或多個連續攪拌槽式反應器(CSTR)中所進行之習知酯化製程形成直接對比。

如下文進一步詳細討論，本發明可使用簡單、可靠且便宜之設備以進行酯化。舉例而言，在本發明之一實施例中，至少一部分酯化區可界定被在簡單、可靠且相對便宜之加熱器(諸如殼管式熱交換器)內。另外，在另一實施例中，至少一部分酯化區可被界定於簡單、可靠且相對便宜之非攪動式酯化容器內。

現參見圖1，根據本發明之一實施例所安裝之酯化系統10如所說明一般包含熱交換器12、酯化容器14、蒸餾塔16、再循環迴路18及膏狀物槽50。一般而言，酯化系統10中所進行之製程包括下列主要步驟：(1)將酯化饋料引入熱交換器12中；(2)在熱交換器12中加熱且部分酯化該酯化饋料；(3)將來自熱交換器12之至少一部分經加熱及經部分酯化之產物引入酯化容器14中；(4)在酯化容器14中進一步酯

化來自熱交換器12之經部分酯化之產物；(5)在酯化容器14中使液體產物與蒸氣副產物分離；(6)將來自酯化容器14之至少一部分蒸氣副產物引入蒸餾塔16中；(7)在蒸餾塔16中將蒸氣副產物分離成主要塔頂水流及主要塔底醇流；(8)在膏狀物槽50中將至少一部分主要塔底醇流與固體酸粒子組合以形成膏狀物；(9)經由再循環迴路18將來自酯化容器14之液體產物之再循環部分導引回熱交換器12；(10)在液體產物之再循環部分流經再循環迴路18時，將新鮮醇、添加劑及/或來自膏狀物槽50之膏狀物加入其中；及(11)自酯化容器14抽出液體產物之產物部分以供進一步下游處理。

如上文所指示，酯化可在酯化系統10之熱交換器12與酯化容器14兩者中進行。由於酯化可在熱交換器12與酯化容器14兩者中進行，因此設備之該等部件的每一者均可稱作各自界定"酯化區"之一部分的"酯化反應器"。然而，由於熱交換器12之額外功能在於可加熱其中所處理之反應介質，因此熱交換器12亦可稱作界定"加熱區"之"加熱器"。另外，由於酯化容器14之額外功能在於可促進氣/液脫離，因此酯化容器14亦可稱作界定"脫離區"之"脫離容器"。現將更詳細地描述圖1所說明之酯化系統10的組態及操作。

再次參見圖1，經由再循環管道100輸送更詳細討論於下文中之再循環液體產物流。如圖1所說明，可將下列物質添加至流經再循環管道100之再循環液體產物流中：(a)經由管道104引入之新鮮醇，(b)經由管道106引入之一或多種添加劑，及(c)經由管道108引入之下文進一步詳細討論之

含酸膏狀物。在另一實施例中，可將管道104及/或106中之物流的至少一部分添加至管道114中之離開酯化容器14之物流中，其將於下文詳細討論。在另一實施例中，可將管道104及/或106中之物流的至少一部分直接引入尚待討論之再循環泵40中。管道104中之新鮮醇及管道108中之含酸膏狀物之酸可分別為如上文討論適用作本發明系統中之起始物質的醇及酸中之任一者。根據一實施例，醇可為乙二醇且酸可為對苯二甲酸。管道106中之一或多種添加劑可為如上文討論適用於本發明系統的添加劑中之任一者。

一般而言，添加至再循環管道100中之再循環流中之醇及含酸膏狀物的量可為提供所要產率及所要醇酸比所必需之任何量。在本發明之一實施例中，離開再循環管道100之酯化饋料流的醇酸莫耳比係在約1.005:1至約10:1、約1.01:1至約8:1或1.05:1至6:1之範圍內。

可經由饋料管道110將離開再循環管道100之組合流作為酯化饋料引入熱交換器12之入口22中。在熱交換器12中，將酯化饋料/反應介質加熱且使其處於酯化條件下。根據本發明之一實施例，熱交換器12之入口22與出口24之間的反應介質之溫度增加可為至少約50°F、至少約75°F或至少85°F。一般而言，進入熱交換器12之入口22的酯化饋料之溫度可在約220℃至約260℃、約230℃至約250℃或235℃至245℃之範圍內。一般而言，離開熱交換器12之出口24的酯化產物之溫度可在約240℃至約320℃、約255℃至約300℃或275℃至290℃之範圍內。可將熱交換器12中之反應

介質維持在約5至約50 psig、約10至約35 psig或15至25 psig範圍內之壓力下。

如先前所討論，熱交換器12亦可視為酯化反應器，此係因為流經其之至少一部分反應介質可經歷酯化。根據本發明所進行之酯化的量可依據"轉化率"來量化。如本文所用之術語"轉化率"係用於描述已經受酯化之物流液相的特性，其中酯化流之轉化率表示已轉化(亦即，酯化)成酯基之原始酸端基的百分率。轉化率可量化為經轉化端基(亦即，醇端基)之數目除以端基(亦即，醇加上酸端基)之總數，以百分率表示。儘管本文中使用轉化率，但應瞭解，描述化合物所包含之單體單元平均數目的平均鏈長亦可同樣適於描述本發明之物流的特徵。

根據一實施例，在熱交換器12中所進行之酯化反應可使入口22與出口24之間反應介質的轉化率增加至少約5、至少約10、至少約15、至少約20、至少約30或至少約50個百分點。一般而言，引入熱交換器12之入口22中之酯化饋料流具有小於約90%、小於約75%、小於約50%、小於約25%、小於約10%或小於5%之轉化率，而離開熱交換器12之出口24之酯化產物流具有至少約50%、至少約60%、至少約70%、至少約75%、至少約80%、至少約85%、至少約95%或至少98%之轉化率。

在本發明之一實施例中，熱交換器12中所進行之酯化反應係在相對於習知酯化製程而言顯著縮短之滯留時間下發生。舉例而言，流經熱交換器12之反應介質的平均滯留時

間可小於約60分鐘、小於約45分鐘、小於約35分鐘或小於20分鐘。此相對短之滯留時間甚至可在高商業規模產率下達成。因此，在一實施例中，產物流以至少約10,000磅/小時(lb/h)、至少約25,000 lb/h、至少約50,000 lb/h、至少約100,000 lb/h或至少200,000 lb/h之流動速率離開熱交換器12之出口24。

現轉向熱交換器12之特定組態。根據本發明之一實施例，熱交換器12可為水平伸長之殼管式熱交換器。經熱交換器12之內部流動通道可由當將反應介質加熱及酯化時其所流經之熱交換管來界定。此內部流動通道可視為酯化系統10之"第一酯化區"。一般而言，經熱交換器之內部流動通道的合計體積可在約10至約1,500立方呎(ft^3)、約100至約800 ft^3或200至600 ft^3之範圍內。個別熱交換管之平均內徑可小於約4吋，或在約0.25至約3吋或0.5至2吋之範圍內。

如圖1所示，經加溫之傳熱介質(HTM)流可進入熱交換器12之殼側且至少部分地環繞至少一部分熱交換管以加熱流經其之反應介質。在本發明之一實施例中，與熱交換器12中之反應介質的加熱相關之傳熱係數可在約0.5至約200 BTU/小時·°F·平方呎(BTU/h·°F·ft^2)、約5至約100 BTU/h·°F·ft^2或10至50 BTU/h·°F·ft^2之範圍內。經傳遞至熱交換器12中之反應介質之熱的總量可在約100至約5,000 BTU/磅反應介質(BTU/lb)、約400至約2,000 BTU/lb或600至1,500 BTU/lb之範圍內。

如圖1所描繪，可經由管道112將經由出口24離開熱交換器12之經部分酯化產物輸送至酯化容器14。可經由流體入口26將管道112中之經部分酯化流引入酯化容器14之內部體積中。如先前所討論，在酯化容器14中，使經部分酯化流經受進一步酯化及相分離。因此，界定於酯化容器內之內部體積可視為"第二酯化區"及/或"脫離區"。一般而言，酯化容器14中之反應介質大體上水平流經內部體積。當反應介質自流體入口26流走且經歷酯化時，蒸氣副產物逸出液相且一般在液相上方流動。經分離之液體產物可經由液體出口28離開酯化容器14，而經分離之蒸氣副產物可經由蒸氣出口30離開酯化容器14。

酯化容器14中所進行之酯化反應可增加其中所處理之反應介質的轉化率，因此離開液體出口28之液體產物具有比進入流體入口26之流體流的轉化率高出至少約1個百分點、至少約2個百分點或至少5個百分點之轉化率。一般而言，離開酯化容器14之液體出口28之液體產物可具有至少約80%、至少約85%、至少約90%、至少95%或至少約98%之轉化率。

在酯化容器14中所達成之轉化率可在相對短之滯留時間期間且在極少或無熱輸入之情況下而發生。舉例而言，酯化容器14中反應介質之平均滯留時間可小於約200分鐘、小於約60分鐘、小於約45分鐘、小於約30分鐘或小於15分鐘。另外，轉移至酯化容器14中之反應介質之熱的量可小於約100 BTU/磅反應介質(BTU/lb)、小於約20 BTU/lb、小

於約5 BTU/lb或小於1 BTU/lb。

在以最小或無熱輸入酯化容器14中之情況下，離開酯化容器14之液體出口28之液體產物的平均溫度可在經由流體入口26進入酯化容器14之流體平均溫度的約50℃、約30℃、約20℃或15℃內。一般而言，離開酯化容器14之液體出口28之液體產物的平均溫度可在約220℃至約320℃、約240℃至約300℃或約250℃至約275℃之範圍內。

現轉向酯化容器14之特定組態。在圖1所說明之實施例中，酯化容器14為大體上空的、非攪動式、非加熱式、一般為圓筒形、水平伸長之容器。酯化容器14可具有小於約10:1，在約1.25:1至約8:1、約1.5:1至約6:1或2:1至4.5:1範圍內之長度與直徑(L:D)比。在一實施例中，流體入口26、液體出口28及蒸氣出口30以提供充分酯化且增強蒸氣、液體及泡沫相脫離/分離之方式彼此間隔。舉例而言，液體出口28及蒸氣出口30可與流體入口26水平間隔至少約1.25D、至少約1.5D或至少2.0D。另外，液體出口28與蒸氣出口30可彼此垂直間隔至少約0.5D、至少約0.75D或至少0.95D。

如圖1所說明，酯化容器14可包含有助於將饋料有效分布至酯化容器14之流體分布器32。在圖1所說明之實施例中，流體分布器簡單為具有向下彎曲末端之大體上水平延伸之管，該末端界定具有面向下定向之流體入口26。或者，流體分布器32可在酯化容器14中之多個水平間隔位置處界定複數個用於排出經部分酯化饋料之開口。在本發明

之一實施例中，當反應介質大體上水平穿過酯化容器14時，將酯化容器14中該反應介質之平均深度維持在小於約0.75D、小於約0.50D、小於約0.25D或小於0.15D。

如圖1所示，在進入酯化容器14後，離開流體分布器32之反應介質即可隨著蒸氣氣泡與反應介質之液體部分脫離而開始起泡。一般而言，隨著蒸氣與反應介質之液相脫離，泡沫製造可沿酯化容器14之長度減少，使得在一實施例中大體上無泡沫離開酯化容器14之液體出口28及/或蒸氣出口30。

為幫助確保大體上無泡沫離開酯化容器14之蒸氣出口30，可在酯化容器14中使用向下延伸之隔板34。隔板34一般可安置於酯化容器14之流體入口26與蒸氣出口30之間，但與流體入口26相比更接近蒸氣出口30。隔板34可自最接近蒸氣出口30之酯化容器14頂部向下延伸且可用於實體阻斷泡沫(若存在)朝蒸氣出口30流動。在本發明之一實施例中，隔板34可呈現與酯化容器14底部垂直間隔至少約0.25D、至少約0.5D或至少0.75D之底部邊緣。在圖1所說明之實施例中，隔板包括向下延伸部分36及側向延伸部分38。向下延伸部分36可自最接近蒸氣出口30之位置向下延伸，而側向延伸部分38可自向下延伸部分36之底端橫向延伸至一般處於蒸氣出口30下方之位置。

界定於酯化容器14內之總內部體積可視許多因素而定，該等因素包括(例如)酯化系統10之總體流體動力學需求。在本發明之一實施例中，酯化容器14之總內部體積可為如

下文進一步詳述之再循環迴路18之總內部體積的至少約25%、至少約50%、至少約75%、至少約100%或至少150%。在本發明之另一實施例中，酯化容器14之總內部體積可為再循環迴路18、熱交換器12內之流動通道及產物管道112之合計內部體積的至少約25%、至少約50%、至少約75%或至少150%。

再次參見圖1，液體酯產物可離開酯化容器14之液體出口28且其後可被引入再循環迴路18中。再循環迴路18界定一自酯化容器14之液體出口28至熱交換器12之入口22之流動通道。再循環迴路18一般包含液體產物管道114、再循環泵40、泵排出管道116、再循環管道100、減壓器20及饋料管道110。自酯化容器14排出之液體酯產物最初可經產物管道114流至再循環泵40之吸入口。離開泵40之物流可穿過泵排出管道116且其後分成經由酯產物管道118輸送之產物部分及經由再循環管道100輸送之再循環部分。可進行離開泵40之物流的分流以使得管道100中再循環部分之質量流動速率與管道118中產物部分之質量流動速率的比率可在約0.25:1至約30:1、約0.5:1至約20:1或2:1至15:1之範圍內。如先前所討論，管道100中之再循環部分在經由管道104添加新鮮醇、經由管道106添加添加劑及/或經由管道108添加含酸膏狀物之後最終可用作熱交換器12之饋料。

可將管道118中之液體酯產物之產物部分導引至下游位置以供進一步處理、儲存或其他用途用。在一實施例中，可在第二酯化區中使管道118中之至少一部分產物部分經

受進一步酯化。在另一實施例中，可在下游聚縮合區中使管道118中之至少部分產物部分經受聚縮合作用。

如圖1所說明，可將經由管道120離開酯化容器14之蒸氣出口30的蒸氣流導引至蒸餾塔16之流體入口42。管道120中之蒸氣副產物流可包含水及醇。在蒸餾塔16中可使水與醇彼此大體上分離以藉此產生經由塔頂出口44離開蒸餾塔16之主要塔頂水蒸氣流及經由下部出口46離開蒸餾塔16之主要塔底醇液體流。蒸餾塔16可為能夠基於饋料流各組份之相對揮發性使物流分離成主要蒸氣塔頂產物及主要液體塔底產物的任何器件。蒸餾塔16可包含內部零件，諸如塔盤、隨機填料、結構化填料或其任何組合。

根據本發明之一實施例，經由塔頂出口44離開蒸餾塔16之主要塔頂水蒸氣流可包含至少約50莫耳%、至少約60莫耳%或至少75莫耳%之水。可經由管道122將自蒸餾塔16之出口44排出之塔頂蒸氣產物導引至後續處理、儲存或處置，諸如廢水處理單元或使用(例如)焚化之處置構件。

經由下部出口46離開蒸餾塔16之主要塔底醇液體流可包含至少約50莫耳%、至少約60莫耳%或至少75莫耳%之醇(例如乙二醇)。在本發明之一實施例中，自蒸餾塔16之下部出口46抽出之主要醇流可具有至少約150℃，在約175℃至約250℃或190℃至230℃範圍內之溫度及在約0.25 psig至約50 psig、約0.5 psig至約35 psig或1 psig至25 psig範圍內之壓力。如圖1所示，可在管道124中輸送自蒸餾塔之下部出口46排出之液體流且隨後將其分成管道126中載運之第

一含醇部分及管道102中載運之第二含醇部分。可以使管道102中含醇流之第二部分的質量流動速率可為管道124中液體產物之質量流動速率之至少約25%、至少約50%或至少75%之方式使來自管道124之經分離液體流分流。接著可將管道126中之第一含醇部分導引至下游以供進一步處理、儲存及/或再使用。

在本發明之一實施例中，可將管道102中之至少一部分第二含醇流與固體酸粒子混合以形成先前所討論之含酸膏狀物。固體酸粒子可為如上文討論適用作本發明系統中之起始物質之酸中的任一者。為使含酸膏狀物之最終特性(例如黏度)最優化，如圖2所示，可經由間接熱交換構件48來冷卻管道102中之含醇流。間接熱交換構件48可為此項技術中已知之能夠使管道102中含醇流之溫度自離開蒸餾塔16時該流之溫度降低約25℃至約150℃或約50℃至約100℃之範圍的任何熱交換構件。一般而言，管道128中經冷卻含醇流之溫度可在80℃至170℃、約90℃至約150℃或100℃至125℃之範圍內。

回頭參見圖1，管道128中之經冷卻含醇流進入膏狀物槽50之流體入口52。可經由上部酸入口54將管道130中之固體酸粒子(亦即，對苯二甲酸之粒子)引入膏狀物槽50中。機械攪動器58將固體酸粒子與含醇流充分混合以製造包含約30至約99重量%範圍內之固體、約50至約90重量%之固體或55至85重量%之固體的膏狀物。具有約80℃至約170℃、約90℃至約150℃或100℃至125℃範圍內之溫度的

熱膏狀物離開膏狀物槽50之下部膏狀物出口56且進入管道108。在一實施例中，酯化系統10可使用溫度控制系統60以確保管道108中之熱膏狀物維持於適當溫度下。溫度控制系統60可具可操作性以藉由調整由間接熱交換構件48提供給管道128中之含醇流之冷卻量來改變管道108中熱膏狀物之溫度。舉例而言，若管道108中熱膏狀物之溫度高於所要溫度，則溫度指示器62發送信號64至間接熱交換構件48，其隨後增加提供給管道102中之含醇流之冷卻量以藉此最終降低管道108中熱膏狀物之溫度。

如圖1所說明，可將管道108中之熱膏狀物添加至額外醇及添加劑注射點下游之再循環迴路18中。另外，可有利地將膏狀物引入再循環管道100之頂端部分中以在固體酸反應物下降至再循環流中時加速其溶解。再循環流中聚酯單體及/或寡聚物之存在亦可增強添加至再循環管道100中之固體酸粒子的溶解。在本發明之一實施例中，再循環管道100中之物流可具有約1至約20、約2至約18或5至15範圍內之平均鏈長。

習知酯化系統需要在引入再循環酯產物流中之前大體上冷卻含酸膏狀物。然而，根據本發明之一實施例，當與再循環管道100中流經管道116之再循環酯化產物流組合時，含酸膏狀物之溫度比醇流自蒸餾塔16之下部出口46抽出時之溫度冷至少約25℃、至少約40℃或至少50℃，但冷至多約100℃、至多約75℃、至多60℃。在一實施例中，當與再循環管道100中之再循環酯產物流組合時，含酸膏狀物之

溫度係在約80℃至約170℃、約90℃至約150℃或100℃至135℃之範圍內。

數值範圍

本說明書使用數值範圍以量化與本發明相關之某些參數。應瞭解，當提供數值範圍時，該等範圍被視為提供對僅列舉範圍下限值之請求項限制以及僅列舉範圍上限值之請求項限制的文字支持。舉例而言，所揭示之10至100之數值範圍提供對列舉"大於10"(無上限)之請求項及列舉"小於100"(無下限)之請求項的文字支持。

定義

如本文所用之術語"一"及"該"意謂一或多個。

如本文所用之術語"攪動"係指耗散於反應介質中引起流體流動及/或混合之操作。

如本文所用之術語"及/或"當在兩個或兩個以上項目之清單中使用時意謂可單獨使用所列項目中之任一者或可使用所列項目中之兩者或兩者以上之任何組合。舉例而言，若組合物描述為含有組份A、B及/或C，則該組合物可含有單獨A；單獨B；單獨C；組合之A及B；組合之A及C；組合之B及C；或組合之A、B及C。

如本文所用之術語"包含"為用於自術語前所列舉之主題過渡至術語後所列舉之一或多個元件的開放式過渡術語，其中過渡術語後所列之該或該等元件並非必需為構成該主題之唯一元件。

如本文所用之術語"含有"具有與下文所提供之"包含"相

同之開放式含義。

如本文所用之術語"蒸餾分離"係指基於正經分離之各物質的相對揮發性使一或多種化學物質與一或多種其他化學物質分離。

如本文所用之術語"具有"具有與上文所提供之"包含"相同之開放式含義。

如本文所用之術語"包括"具有與上文所提供之"包含"相同之開放式含義。

如本文所用之術語"機械攪動"係指藉由與反應介質相抵或在反應介質內實體移動硬性或可撓性元件而引起之反應介質的攪動。

如本文所用之術語"反應介質"係指經受化學反應之任何介質。

如本文所用之術語"殘基"係指在特定反應流程或後續調配物或化學產物中之化學物質的所得產物部分，而不論該部分是否實際上係自該化學物質而獲得。

申請專利範圍不限於所揭示之實施例

上文所述本發明之較佳形式僅用作說明，且不應以限制性含義用以解釋本發明之範疇。在不脫離本發明之精神的情況下，熟習此項技術者可易於對上文所陳述之例示性實施例進行修改。

本發明者在此聲明其依據均等論(Doctrine of Equivalents)以確定並評估當係關於本質上不脫離但處於如以下申請專利範圍所陳述之本發明文字範疇以外的任何裝

置時本發明之合理公平範疇之目的。

【圖式簡單說明】

圖1為根據本發明之一實施例組態且適用於熔融相聚酯製造設施之酯化系統的示意圖。

【主要元件符號說明】

10	酯化系統
12	熱交換器
14	酯化容器
16	蒸餾塔
18	再循環迴路
22	熱交換器入口
24	熱交換器出口
26	流體入口
28	液體出口
30	蒸氣出口
32	流體分布器
34	隔板
36	向下延伸部分
38	側向延伸部分
40	再循環泵
42	流體入口
44	塔頂出口
46	下部出口
48	間接熱交換構件

50	膏狀物槽
52	流體入口
54	上部酸入口
56	下部膏狀物出口
58	機械攪動器
60	溫度控制系統
62	溫度指示器
64	信號
100	再循環管道
102	管道
104	管道
106	管道
108	管道
110	饋料管道
112	產物管道
114	液體產物管道
116	泵排出管道
118	酯產物管道
120	管道
122	管道
124	管道
126	管道
128	管道
130	管道

公告本

十、申請專利範圍：

1. 一種聚酯之製造方法，其包含：

(a) 自蒸餾區製造含醇液體；

(b) 將該含醇液體之至少一部分與酸之固體粒子混合以藉此提供膏狀物；

(c) 將該膏狀物與來自酯化區的再循環液體組合以藉此提供酯化饋料；及

(d) 在酯化容器之酯化區中使該酯化饋料之至少一部分經受酯化以形成酯化產物，並在水平伸長之酯化容器所限定的脫離區中使該酯化產物之至少一部分經受氣/液分離，以藉此製造第一液體產物及第一蒸氣產物，並將該第一蒸氣之至少一部分引入該蒸餾區中，且使該第一蒸氣部分分離成第二蒸氣流及該含醇液體；

其中該含醇液體在約175至約250℃範圍內之溫度下離開該蒸餾區，其中該膏狀物在與該再循環液體組合時之溫度係在80℃至約170℃之範圍內，其中該膏狀物在與該再循環液體組合時之溫度比該含醇液體離開該蒸餾區時之溫度冷至多150℃。

2. 如請求項1之方法，其中該膏狀物在與該再循環液體組合時之溫度比該含醇液體離開該蒸餾區時之溫度冷至少25℃。

3. 如請求項1之方法，其中該膏狀物在與該再循環液體組合時之溫度比該含醇液體離開該蒸餾區時之溫度冷至多

100℃。

4. 如請求項1之方法，其中該含醇液體在190℃至230℃範圍內之溫度下離開該蒸餾區，其中該膏狀物在與該再循環液體組合時之溫度係在90℃至約150℃之範圍內，其中該酯化係在220℃至300℃範圍內之溫度下進行。

5. 如請求項1之方法，其進一步包含在步驟(b)之該混合前冷卻該含醇液體。

6. 如請求項1之方法，其中該冷卻包括使該含醇液體之溫度降低約25℃至約150℃。

7. 如請求項5之方法，其中該冷卻包括使該含醇液體之溫度降低約50℃至約100℃而降至90至150℃範圍內之溫度。

8. 如請求項1之方法，其中該膏狀物包含約50至約95重量%範圍內之該等固體。

9. 如請求項1之方法，其中該再循環液體有助於該膏狀物之溶解。

10. 如請求項1之方法，其中該再循環液體具有約2至約18範圍內之平均鏈長。

11. 如請求項1之方法，其中該醇為二醇且該酸為二酸。

12. 如請求項1之方法，其中該醇為乙二醇且該酸為對苯二甲酸。

13. 如請求項1之方法，其中具有至少約50%之轉化率的酯化產物係自該酯化區製造。

14. 如請求項13之方法，其中該再循環液體包含該酯化產物

之至少一部分。

15. 如請求項1之方法，其中該酯化區之至少一部分係界定於熱交換器內。

16. 如請求項15之方法，其中該熱交換器包含至少部分由傳熱介質環繞之管，其中酯化區係至少部分地界定於該等管內。

17. 如請求項1之方法，其進一步包含視情況攪動該酯化區中之該反應介質，其中小於約50%之該攪動係由機械攪動提供。

18. 如請求項1之方法，其中該再循環液體包含該第一液體產物之至少一部分。

19. 如請求項1之方法，其中進一步酯化係於該脫離區中進行以使得該第一液體產物之轉化率比該酯化產物之轉化率高至少1個百分點。

20. 如請求項19之方法，其中該第一液體產物具有至少約70%之轉化率。

21. 如請求項1之方法，其進一步包含視情況攪動該脫離區中之液相，其中小於約50%之該攪動係由機械攪動提供。

22. 如請求項1之方法，其進一步包含使該第一液體產物分離成產物部分及再循環部分，其中該再循環液體包含該再循環部分之至少一部分。

23. 如請求項22之方法，其進一步包含使該產物部分在第二酯化區中經受進一步酯化及/或在聚縮合區中經受聚縮

合。

24. 如請求項23之方法，其中該第二蒸氣流包含至少約50莫耳%之水且該含醇液體包含至少約50莫耳%之乙二醇。

25. 一種聚酯之製造方法，其包含：

(a) 在界定於殼管式熱交換器之管內的第一酯化區中使包含對苯二甲酸及乙二醇之酯化饋料經受酯化以藉此製造具有至少約50%轉化率之第一產物；

(b) 在界定於脫離容器內之脫離區中使該第一產物之至少一部分經受氣/液分離以藉此製造第二液體產物及第二蒸氣產物，其中該第二液體產物具有高於該第一產物之轉化率；

(c) 在蒸餾區中使該第二蒸氣產物之至少一部分經受蒸餾分離以藉此製造第三蒸氣產物及第三液體產物，其中該第三蒸氣產物包含至少約50莫耳%之水且該第三液體產物包含至少約50莫耳%之乙二醇；

(d) 將該第三液體產物之至少一部分與對苯二甲酸之固體粒子混合以藉此提供一膏狀物；

(e) 將該膏狀物之至少一部分與來自該第一酯化區及該脫離區之再循環液體組合以藉此提供組合流，其中該膏狀物在與該再循環液體組合時之溫度比該第三液體在離開該蒸餾區時之溫度冷至多150℃，其中該再循環液體包含該第二液體產物之至少一部分，其中該酯化饋料包含該組合流之至少一部分，

其中該膏狀物在與該再循環液體組合時之溫度比該第三

液體在離開該蒸餾區時之溫度冷至少約25℃。

26. 如請求項25之方法，其進一步包含在步驟(d)之該混合前冷卻該第三液體之至少一部分。

27. 如請求項26之方法，其中該冷卻包括使該第三液體之溫度降低至少約25℃。

28. 如請求項26之方法，其中該冷卻包括使該第三液體之溫度降低約50℃至約100℃範圍內之量。

29. 如請求項25之方法，其中該膏狀物在與該再循環液體組合時之溫度比該第三液體在離開該蒸餾區時之溫度冷至多100℃。

30. 如請求項25之方法，其中該第三液體在190℃至230℃範圍內之溫度下離開該蒸餾區，其中該膏狀物在與該再循環液體組合時之溫度係在90℃至約150℃之範圍內，其中該酯化係在220℃至300℃範圍內之溫度下進行。

31. 如請求項25之方法，其中該再循環液體有助於該等對苯二甲酸固體粒子之溶解。

32. 如請求項25之方法，其中該脫離容器界定用於接收該第一產物之流體入口、用於排出該第二蒸氣產物之蒸氣出口及用於排出該第二液體之液體出口，其中該蒸氣出口及該液體出口與該流體入口水平間隔大於該脫離區之最大垂直尺寸的距離。

33. 如請求項32之方法，其中該脫離容器具有約1.25:1至約8:1範圍內之長度與直徑比。

34. 如請求項25之方法，其進一步包含視情況攪動該酯化區

中之酯化反應介質及/或攪動該脫離區中之脫離介質，其中該酯化區與該脫離區中總攪動之小於約50%係由機械攪動來提供。

十一、圖式：

公告本

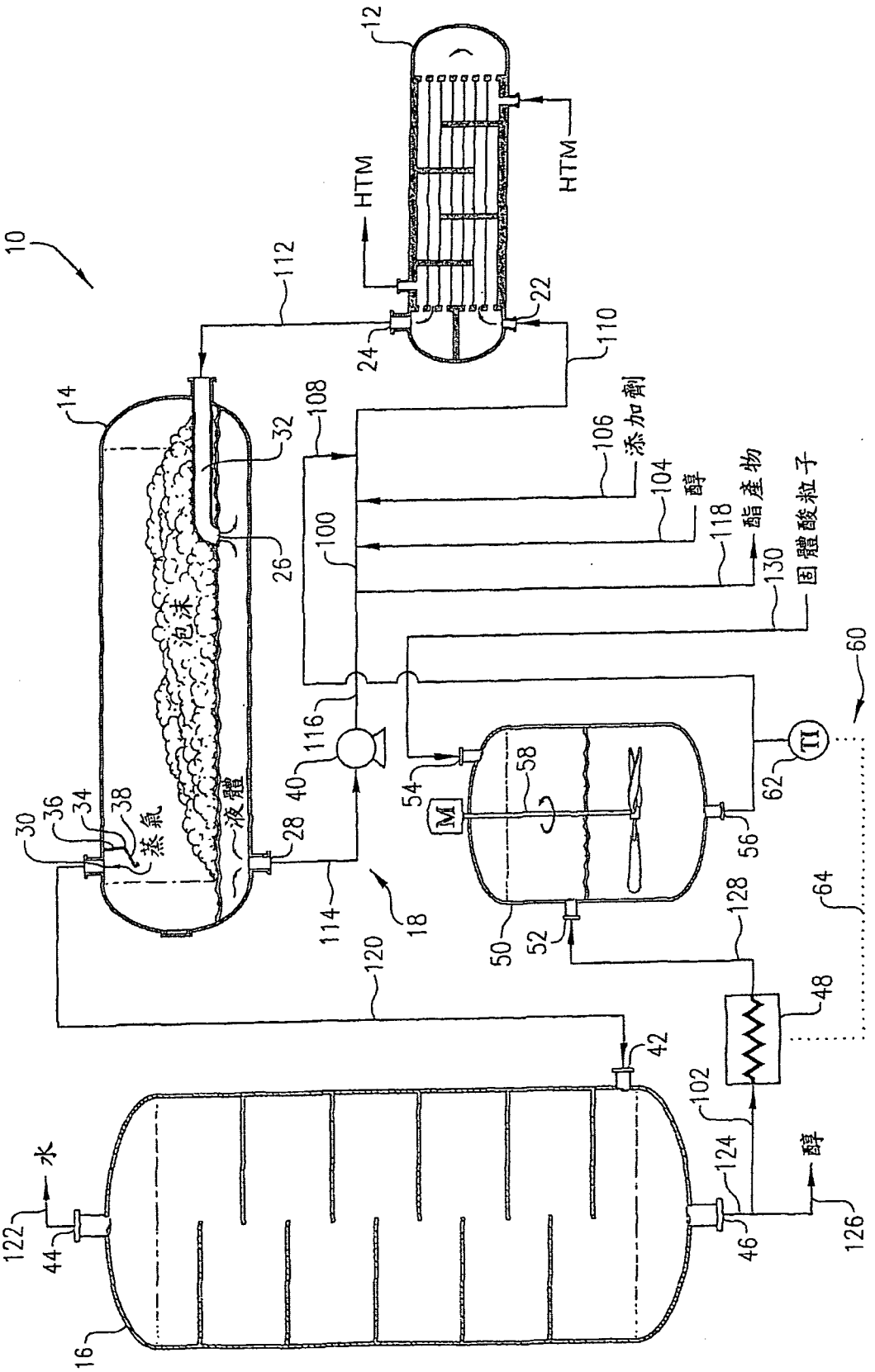

10
12
HTM
HTM
22
24
110
112
14
32
108
106
添加劑
104
醇
118
酯產物
130
固體酸酸粒子
26
100
泡沫
液體
蒸氣
30
36
34
38
28
40
116
54
M
58
60
TI
62
56
50
52
128
64
114
18
120
48
42
102
124
醇
126
46
水
122
44
16

圖1