

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680013228.8

[51] Int. Cl.

C08G 64/30 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

B01J 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008年4月16日

[11] 公开号 CN 101163730A

[22] 申请日 2006.2.27

[21] 申请号 200680013228.8

[30] 优先权

[32] 2005.4.22 [33] DE [31] 102005018843.5

[86] 国际申请 PCT/EP2006/001768 2006.2.27

[87] 国际公布 WO2006/114149 德 2006.11.2

[85] 进入国家阶段日期 2007.10.19

[71] 申请人 卢吉齐默有限公司

地址 德国法兰克福

[72] 发明人 R·凯姆普夫

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 戈 泊

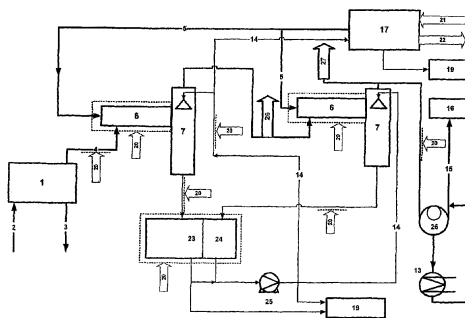
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页
按照条约第 19 条的修改 2 页

[54] 发明名称

用于在缩聚反应过程中抽真空与分离其挥发性化合物的方法及装置

[57] 摘要

本发明涉及一种在酯交换反应，酯化作用和/或缩聚反应过程中抽真空及分离该过程中挥发化合物的方法。在此方法中，抽气反应器入口端与一个或多个蒸汽喷射器相连接，在每个蒸汽喷射器的前端或者后端都安装有一个喷射冷凝器，在蒸汽喷射器中使用苯酚蒸汽或者含有苯酚的蒸汽作为载气，载气压强保持在 0.5hPa 至约 1.5MPa 之间，在喷射冷凝器中使用液体苯酚或含有苯酚的液体作为喷射液。



二级蒸汽/射吸器工艺图

1、一种在酯交换反应，酯化反应和/或缩聚反应过程中抽真空及分离其过程中挥发化合物的方法及其装置，其特征在于，抽气反应器入口端与一个或多个蒸汽喷射器相连接，每个蒸汽喷射器的前端或者后端都安装有一个喷射冷凝器，在此在蒸汽喷射器中使用苯酚蒸汽或者含有苯酚的蒸汽作为载气，压强保持在 0.5hPa 和约 1.5Mpa 之间，在喷射冷凝器中使用液体苯酚或含苯酚的液体作为喷射液。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在酯交换反应，酯化反应和/或缩聚反应中，必须使用二元或多元酚、二元或多元乙醇和/或二元或多元胺以及二元或多元酸和/或由其衍生的二元或多元酸的苯酯。

3、根据权利要求 1 和 2 所述的方法，其特征在于，缩聚反应通过多级熔融缩聚得以实现。

4、根据权利要求 1 至 3 所述的方法，其特征在于，需使用一个或多个蒸汽喷射器-喷射冷凝器装置和至少一个机械真空泵抽真空。

5、根据权利要求 1 至 4 所述的方法，其特征在于，从喷射冷凝器中流出的，由苯酚组成或含有苯酚的液体被完全汽化形成载气，或者一部分被汽化形成载气，一部分进入回流装置。

6、根据权利要求 1 至 5 所述的方法，其特征在于，苯酚蒸汽的压强在约 0.5hPa 和 1.5Mpa 之间。

7、根据权利要求 1 至 6 所述的方法，其特征在于，载气先在反应器中被加热到 1℃至 100℃之间，再进入蒸汽喷射器。

8、根据权利要求 1 至 7 所述的方法，其特征在于，喷射液体的温

度为约 10℃至 200℃。

9、根据权利要求 1 至 8 所述的方法，其特征在于，机械真空泵由泵和冷凝器组成。

10、根据权利要求 1 至 9 所述的方法，其特征在于，需将装置和管道中的热介质加热至 20℃以上，优选 20℃至 125℃，特别优选 25℃至 100℃。

11、一种在缩聚反应过程中抽真空和分离其过程中易挥发的化合物的装置，其特征在于，抽气反应器入口端需与一个或多个蒸汽喷射器相连接，在每个蒸汽喷射器的前端或者后端都安装有一个喷射冷凝器，在蒸汽喷射器中使用苯酚蒸汽或者含有苯酚的蒸汽作为载气，在喷射冷凝器中使用液体苯酚或含有苯酚的液体作为喷射介质。

12、根据权利要求 11 所述的装置，其特征在于，除需使用一个或多个蒸汽喷射器-喷射冷凝器单元之外，至少还需使用一个机械真空泵，才能抽真空。

13、根据权利要求 11 和 12 所述的装置，其特征在于，机械真空泵由泵和冷凝器组成。

用于在缩聚反应过程中抽真空与分离其挥发性化合物的方法及装置

本发明涉及一种在酯交换反应，酯化反应和/或缩聚反应过程中抽真空与分离该过程中挥发性化合物的方法及装置，此方法尤其适用于制备聚酯、多芳基化合物、聚酰胺、聚磺、酚酞聚芳醚酮和聚碳酸酯的流程，在此缩聚反应器的入口端至少连接一个蒸汽喷射真空泵，蒸汽喷射真空泵又与喷射冷凝器相连。

由于缩聚物具有非常优越的物理性能，所以其在机械制造、仪器制造、电子技术、土木建筑、纺织工业、涂料工业和日常生活用品业等很多领域得以广泛应用。缩聚物的制备方法有三种，一是界面缩聚，二是通过二元羧酸、二元胺或二元醇或二元酚的直接缩聚而进行的熔融缩聚。三是通过相应酸酯的酯交换反应。在通过熔融缩聚制备聚碳酸酯、多芳基化合物、芳香聚酰胺或者其他一些具有芳基官能团的聚合物的过程中，二羟基芳香化合物，比如双(4-羟基苯基)烷烃，特别是双酚 A，在有催化剂的情况下通过苯酚裂解与碳酸二苯酯或者磷酸烷基二苯酯进行酯交换反应、低聚反应和后面的缩聚反应。这些反应在多个反应级中在不断增大的真空度下进行，例如，从 800mbar 的低真空开始，在预冷凝阶段需要压强<100mbar 的真空，在最后的缩聚阶段需要压强<1mbar 的真空，此时温度在 220℃至 350℃之间。在德国专利 DE-B-1 495 370 和德国专利 DE-C-2 334 852 中都描述了这种方法。

通过一元、二元、三元及多元酸的苯酯而制备聚碳酸酯和/或多芳基化合物和共聚多酯的混物流程中，由于随之而产生的苯酚的熔点为 41℃，此温度高于反应装置内的温度，所以苯酚会呈固态并沉积下来，因此必须采取一些特别的措施来避免此问题。在通常情况下，从反应器中抽出的含苯酚的蒸汽中还含有一些细小的单体颗粒，低聚物颗粒和聚合物颗粒，这些颗粒的存在加快了在冷处的固态物质沉积的趋势。基于这个原因，必须采取一些特别的措施，其在利用蒸汽喷射器抽取反应蒸汽的已知的技术中不是必需的。例如必需安装机械刮刀

或滑块，使其间歇性或连续性的清理反应装置内壁上的附着物。

通常情况下，缩聚反应是在添加催化剂的情况下，由一种或多种单体转化而进行的。当在较高直至 100Mpa、大气压强或直至 500hPa 的轻微的真空压强下，在短链低聚物形成后，当压强小于 100hPa 时，中链分子被预冷凝出来，最后，当压强低于 1hPa 温度达到 350℃时，才有长链聚合物的生成。

在此通常情况下，真空的形成是通过机械泵得以实现的，从反应器中出来的蒸汽中可冷凝成分主要是苯酚、多元醇、少量的其他单体和痕量的低聚物，机械泵的前端或后端与一个表面冷凝器相连，用以分离这些可冷凝成分。此结构的缺点是，根据理想气体状态方程，高真空区中蒸汽体积非常大，有些装置，尤其是机械真空泵必须具备非常大的抽吸体积。有时只用一个泵抽吸反应器中的蒸汽是不够的，需要同时安装若干个泵。另外，冷凝易挥发的成分必须在适当的低温条件下进行，而用以分离液体和/或固体物质的板式冷凝器又与泵和管道相连，所以经常会造成运行中断。

所以建议使用带有旋转刮刀装置的冷却器来清理反应装置内壁上的附着物。此方法的缺点是，必须使用可以承受真空环境的轴状绝缘套管，才能避免大的运行危险并预防产品质量的降低。另外一种已知的可行方法是，在缩聚过程的最后一级里，使用表面冷凝器的同时，再使用两个前后串联的，用水蒸汽推动的蒸汽喷射真空泵来抽真空（SRI-Report No. 50B [1982] Polycarbonates, Fig. 5.1）。但是这种方法会产生大量的含有例如苯酚、二元醇、低聚物的污水，对环境保护造成极大的威胁。另外，一部分低聚物会沉积而堵塞蒸汽喷射器的出口，因为在很少的情况下在反应中所释放出的蒸汽的冷凝物要与水完全混合。

此外已知的是，在制备聚对苯二甲酸乙二酯时，缩聚过程的最后一级中需要使用一个蒸汽喷射器来抽真空，此蒸汽喷射器后部安有一个喷射冷凝器，在此在喷射冷凝器中使用液体乙二醇作为喷射液，在蒸汽喷射器中使用压强约 2bar 的气体乙二醇作为载气(US-A-3 468 849 和 DE-A-2 227 261 和 WO 2004/096893A2)。室温下乙二醇呈液态，在压强为 2bar 温度为 222℃时蒸发，然而，在室温下，在利用二苯酚和

多元酸苯酯制备聚碳酸酯、多芳基化合物和共聚物的过程中产物中的单体起始产物及含苯酚的蒸汽都呈固态。常见的是，该单体其始产物及含苯酚的蒸汽在常压下具有高于 300°C 的沸点温度，在此温度下单体原料会产生一些裂解产物和副反应。然而在主要情况下作为单体化合物裂解后的裂解产物，苯酚和/或主要由苯酚或多元酚形成的蒸汽在常温常压下呈液态或固态。常压下苯酚的沸点为 181.8°C，熔点为 40.8°C，室温下呈固态。

所以本发明的任务是，寻找一种方法，使其可以在熔融缩聚，尤其是缩聚过程的最后一级抽真空并分离蒸汽中的易挥发、可冷凝组分，此方法可以应用于例如制备聚碳酸酯和多芳基化合物的过程中，与现有技术的方法相比，此方法的优点是它可以减少蒸汽体积，并且可以避免由单体和低聚物的沉积而造成的干扰。另外，此方法产生的污水中只含有苯酚和低聚物，在用由多元酚、多元醇、多元胺和多元有机酸和/或多元无机酸酯制备聚酯的过程中，上述污水中的成分可以被用作载气再利用。为了提高能量利用率，优选先使用一个由含苯酚的蒸汽推动的蒸汽喷射器对蒸汽进行至少一次压缩，之后再使用一个机械真空泵进行二次压缩。

根据本发明，本发明的任务可以通过一个能在缩聚反应过程中抽真空并分离此过程中易挥发的化合物的方法得以解决，在此方法中，抽气反应器进口处与一个或多个蒸汽喷射器相连，每个蒸汽喷射器的前端和/或后端都安装有喷射冷凝器，在此在蒸汽喷射器中使用压强为 0.5hPa 至约 1.5hPa 的气体苯酚或者含苯酚的蒸汽作为载气，在喷射冷凝器中使用液体苯酚或含苯酚的液体作为喷射液。

在上述方法中，需要使用二元以上的多元酚、多元醇和/或多元胺以及多元酸和/或由该酸生成的含酚的酯。在此根据本发明缩聚反应优选通过多级熔融缩聚方式实现，一系列的缩聚反应器的最后一个或最后之一是抽气反应器，此方法被用在缩聚反应器中。

令人惊奇地发现，虽然在反应中生成的苯酚在 1bar 的压强下熔点约为 40.8°C，沸点约为 182°C，但是它非常适合用作形成真空的蒸汽喷射器中的载气并可优越地作为用于喷射冷凝蒸汽中的高沸点组分的喷射液。此外人们也意外发现，在有单体存在的情况下，苯酚在温度

低于其熔点很多的情况下就被凝固出来。因此下列情况成为可能，在抽真空的装置中使用苯酚时，需要用热水加热产生真空的装置和管道，使其避免被固体苯酚堵塞。在此也发现，当苯酚含量不超过 25%时，苯酚可以与单体和低聚物很好的融合在一起并呈现液态，不会附着在反应器壁上。

蒸汽喷射器中的载气压强优选在 0.3hPa 和约 1.5MPa 之间。考虑到能量利用率，优选使用较高的压强。然而根据反应装置的尺寸也可以采取较为经济的方式，比如将载气压强控制在 5hPa 至 0.1MPa 之间。

附图 1 中显示的是一种根据本发明的只使用蒸汽喷射器 6 的方法，其特别的优点在于，当所生成的产物和易挥发单体形成固体凝聚物时，蒸汽流或冷凝液流仍然可以输送这些固体凝聚物。当载气压强较低时，需要在喷射冷凝器 7 前串连两个蒸汽喷射器，而当载气压强很高时，则需要在每级上都使用一个蒸汽喷射器。在冷凝过程中，如果载气压强较低，需将蒸汽发生器和蒸汽喷射器之间的苯酚蒸汽 5 加热至 1°C 至 100°C 之间，优选在 3°C 到 25°C 之间，这样才可以保证运转稳定。之后，苯酚蒸汽或由蒸汽喷射器 6 中出来的混合蒸汽，包括苯酚和其他缩聚反应中生成的易挥发组分以及单体或含有单体的蒸汽就直接进入喷射冷凝器 7 中，在喷射冷凝器 7 中，通过喷射冷凝液 14、需二次提纯的苯酚 19 和纯苯酚，将可冷凝成分分离开来。为了达到较好的分离效果，喷射液需保持尽可能的低温。根据所输送液体的不同的纯度，建议将喷射液的温度保持在 10°C 至 200°C 之间，优选在 40°C 至 120°C 之间。

从喷射冷凝器 7 中出来的冷凝液优选先集中在单独的容器（23、24）中，在相应的控温下，一部分冷凝液作为喷射液 14 循环使用，另一部分冷凝液进入蒸发器 17 中形成载气 5，多余的冷凝液从蒸汽喷射器-喷射冷凝器装置中被清除出来进入苯酚蒸发器 17 和/或回收装置 19 中。这样就可以同时除去冷凝液中的低聚物、单体和苯酚。从多个喷射冷凝器中出来的冷凝液被分成多股流体之前都会被预先储存在收集容器 23/24 中。

蒸汽喷射器压缩蒸汽的压缩比越大，从第一个喷射冷凝器中出来的不可冷凝的蒸汽的压强就比缩聚反应器中蒸汽的压强大的越多。如图 2 所示，更进一步的压缩可以通过另外的类似的苯酚蒸汽喷射器和/

或苯酚喷射冷凝器或机械真空泵完成。同样也可以先用一到三个蒸汽喷射器-喷射冷凝器装置,再用至少一个机械真空泵 26 完成更进一步的压缩。

在此机械真空泵理解为由例如一个真空鼓风机、薄膜泵体系和/或一个液环泵体系 26 与冷凝器 13 组合而成的机械真空泵。可以使用冷凝器中的冷凝液或纯苯酚作为液环泵的工作液体。根据需要可以在机械真空泵系统中另外安装热交换器和/或附加的冷凝器。在进一步的压缩的同时,实现了上述酯交换反应、酯化反应和/或缩聚反应过程中的真空。

多个蒸汽喷射器 6 相连的结构能量强度较大但功率较低,此结构只适用于之前所提到的流程中。图 2 所显示的方法通过使用机械鼓风机 8、10、12 而避免了功率低下的现象。通过由蒸汽喷射器 6 和喷射冷凝器 7 组成的蒸汽压缩装置很好的避免了堵塞的危险以及由颗粒沉淀或冷凝物脱落对机械鼓风机 8、10、12 所产生的干扰。

令人惊奇地发现,当形成真空区的方法中除使用一个或多个蒸汽喷射器-喷射冷凝器装置之外再使用一个机械真空泵时,此方法就会变得特别的经济且操作安全可靠。此方法中需要进行蒸汽预压缩 6、7。这种方法与只用蒸汽喷射器抽真空的工艺相比,所需能量可以降低一半以上而操作可靠性不变,其原因是,借助机械真空泵而实现的一级蒸汽压缩可以避免热负载和伴随颗粒的产生。

多级蒸汽喷射器和真空泵不仅可以抽真空,还同时兼有一级交换器和/或预冷凝器的作用,此后一部分从喷射冷凝器 7、9、11、13 中出来的冷凝液被储存在收集瓶 24 中并在蒸发器 17 中被分离开来形成蒸汽喷射器 6 的载气。利用纯苯酚和冷凝液 14 的回流使蒸发器 17 得以运转。由于管道和阀门造成一定的压强损失,蒸发器的操作压强会稍微高于预期的载气压强。如果要消除上述压强差,则需在蒸发器中安装一个内在辅助装置。在多级蒸汽喷射器系统中,从蒸发器中出来的苯酚蒸汽被分成多股流体。这些流体被不间断的逐一清除出来,如果可能的话,其将被再次使用。由于蒸汽中所携带的单体、裂解产物和易挥发低聚物的沸点高于所用的苯酚的沸点,所以在蒸发器 17 中单体、裂解产物和易挥发的低聚物会以液态集中在一起,这是特别有利的。

根据本发明的方法，当喷射液的温度为 10℃至 200℃之间时，效果是非常好的。

另外，在有温度为 20℃以上的热介质加热的装置及管道中也可以实现上述方法。热介质的温度优选 20℃至 125℃，特别优选在 25℃至 100℃之间。较低的温度易于加热系统的运转并可以节约成本，例如，可以使用热水进行加热。

本发明还涉及一种在缩聚反应过程中抽真空及分离其过程中挥发成分的装置，在此抽气反应器入口端与一个或多个蒸汽喷射器相连接，在每个蒸汽喷射器的前端或者后端都安装有一个喷射冷凝器，在蒸汽喷射器中使用苯酚蒸汽或者含有苯酚的蒸汽作为载气，压强保持在 0.5hPa 至约 1.5Mpa 之间，在喷射冷凝器中使用液体苯酚或含有苯酚的液体作为喷射液。如果在使用一个或多个蒸汽喷射器-喷射冷凝器装置的同时再使用一个机械真空泵，这是特别优选的。机械真空泵由一个泵和一个冷凝器组成。

根据本发明所涉及的方法及装置可以在用二元酚、二元醇和/或二元胺和二元及多元酸及其形成的多元酸苯酯熔融缩聚制备多芳基化合物、聚碳酸酯和聚酯的一级或多级缩聚反应中抽真空，该方法无噪音且非常经济。

本工艺方法可以防止由单体和/或低聚物的沉积或板式冷凝器的饱和而导致的运转中断现象。所有的可回收物质都会经过再次循环。由于最后一个压缩机所排出的废气进行了焚烧处理 16，所以操作过程中只形成很少量的废物。循环液为含有苯酚、低聚物和单体的污水。

图例说明表：

- 1 反应器
- 2 产物进口，加入单体
- 3 产物出口
- 4 真空
- 5 苯酚蒸汽
- 6 一级蒸汽压缩机，蒸汽喷射器

-
- 7 冷凝器, 喷射冷凝器
 - 8 机械泵
 - 9 冷凝分离器, 冷却器, 喷射冷凝器
 - 10 机械泵
 - 11 分离器
 - 12 机械泵, 螺杆压缩机
 - 13 冷却器, 冷凝器
 - 14 冷凝液循环
 - 15 废气
 - 16 焚烧
 - 17 苯酚蒸发器
 - 18 液体排出
 - 19 苯酚再处理和冷凝液再处理
 - 20 伴随加热管
 - 21 热载介质供应
 - 22 热载介质回流
 - 23 冷凝液收集容器
 - 24 冷凝液收集容器
 - 25 循环泵
 - 26 中真空
 - 27 中真空

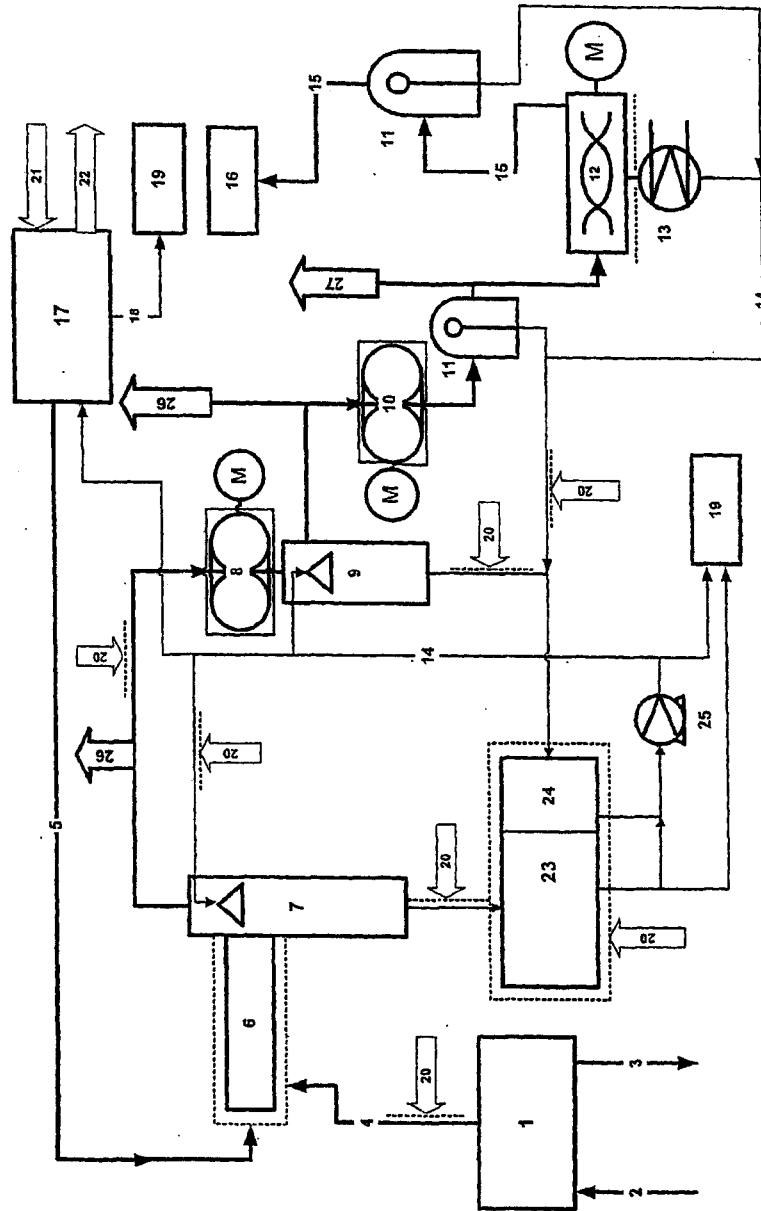


图2 蒸汽压缩机和机械蒸发器流程图

1、一种在酯交换反应，酯化反应和/或缩聚反应过程中抽真空及分离其过程中挥发化合物的方法及其装置，其特征在于，抽气反应器入口端与一个或多个蒸汽喷射器相连接，每个蒸汽喷射器的前端或者后端都安装有一个喷射冷凝器和至少一个机械真空泵，在此在蒸汽喷射器中使用苯酚或者含有至少 75%的苯酚的蒸汽作为载气，压强保持在 0.5hPa 和约 1.5Mpa 之间，在喷射冷凝器中使用液体苯酚或含苯酚的液体作为喷射液。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在酯交换反应，酯化反应和/或缩聚反应中，必须使用二元或多元酚、二元或多元乙醇和/或二元或多元胺以及二元或多元酸和/或由其衍生的二元或多元酸的苯酯。

3、根据权利要求 1 和 2 所述的方法，其特征在于，缩聚反应通过多级熔融缩聚得以实现。

4、根据权利要求 1 至 3 所述的方法，其特征在于，从喷射冷凝器中流出的，由苯酚组成或含有苯酚的液体被完全汽化形成载气，或者一部分被汽化形成载气，一部分进入回流装置。

5、根据权利要求 1 至 4 所述的方法，其特征在于，苯酚蒸汽的压强在约 0.5hPa 和 1.5Mpa 之间。

6、根据权利要求 1 至 5 所述的方法，其特征在于，载气先被加热到 1°C至 100°C之间，再进入蒸汽喷射器。

7、根据权利要求 1 至 6 所述的方法，其特征在于，喷射液体的温度为约 10°C至 200°C。

8、根据权利要求1至7所述的方法，其特征在于，机械真空泵由泵和冷凝器组成。

9、根据权利要求1至8所述的方法，其特征在于，需将装置和管道中的热介质加热至20℃以上，优选20℃至125℃，特别优选为25℃至100℃。

10、一种在缩聚反应过程中抽真空和分离其过程中易挥发的化合物的装置，其特征在于，抽气反应器入口端需与一个或多个蒸汽喷射器相连接，在每个蒸汽喷射器的前端或者后端都安装有一个喷射冷凝器至少还有一个机械真空泵，在蒸汽喷射器中使用苯酚蒸汽或者含有苯酚的蒸汽作为载气，在喷射冷凝器中使用液体苯酚或含有苯酚的液体作为喷射介质，并且通过加热的方法可以清除抽真空装置和管道中出现的沉淀物。

11、根据权利要求10所述的装置，其特征在于，除需使用一个或多个蒸汽喷射器-喷射冷凝器单元之外，至少还需使用一个机械真空泵，才能抽真空。

12、根据权利要求10和11所述的装置，其特征在于，机械真空泵由泵和冷凝器组成。