[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 63/88 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)
C08G 63/90 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480004984.5

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100374479C

[22] 申请日 2004.2.24
[21] 申请号 200480004984.5
[30] 优先权
[32] 2003.2.25 [33] US [31] 60/449,759
[86] 国际申请 PCT/US2004/005920 2004.2.24
[87] 国际公布 WO2004/076513 英 2004.9.10
[85] 进入国家阶段日期 2005.8.24
[73] 专利权人 因维斯塔技术有限公司
地址 美国德拉华州
[72] 发明人 芬巴·杰拉尔德·麦克唐奈
C·A·哈米尔顿 A·S·库特
[56] 参考文献
JP511403A 1976.1.8
WO0127850A2 2001.4.19
DD247579A3 1987.7.15
EP0434925A2 1991.7.3
审查员 高志纯
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 范 赤 赵苏林

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

通过氢化处理再循环二醇生产聚酯的方法

[57] 摘要

一种再循环从聚酯生产过程移出的未用完的二醇的改进方法，其中该二醇被获取、氢化并再循环，这样使得最终的聚酯产物比使用其它再循环二醇生产的聚酯具有改善的颜色。

1、 一种生产聚酯的方法，包括：

a、 形成选自乙二醇、丙二醇和丁二醇的二醇和选自对苯二甲酸和间苯二酸的二羧酸的浆液；

b、 酯化该浆液以形成低聚物；

c、 聚合该低聚物；

d、 获取未用完的二醇作为再循环物流；

e、 在氢气和至少一种氢化催化剂存在下氢化所述包含未用完二醇的再循环物流；和

f、 将氢化的二醇返回至浆液。

2、 权利要求1的方法，其中氢化催化剂选自铂、铑、钌、钯、铁、镍、钴、铜和其两种或更多种的结合。

3、 权利要求 1 的方法，其中在氢化的再循环物流返回到浆液前，在氢气和至少一种氢化催化剂的存在下对其再氢化一次或更多次。

4、 一种生产聚酯的方法，其中选自乙二醇、丙二醇和丁二醇的二醇和选自对苯二甲酸和间苯二酸的二羧酸形成浆液，酯化该浆液以形成低聚物，聚合该低聚物，获取未用完的二醇作为再循环物流；包括在氢气和至少一种氢化催化剂的存在下氢化所述包含未用完二醇的再循环物流，并将该氢化二醇返回至浆液。

5、 一种生产聚酯的方法，包括：

a、 酯交换选自乙二醇、丙二醇和丁二醇的二醇与对苯二甲酸二甲酯以形成单体；

b、 聚合该单体；

c、 获取未用完的二醇作为再循环物流；

d、 在氢气和一种或多种氢化催化剂的存在下氢化所述包含未用完二醇的再循环物流；和

e、 将该氢化二醇返回至浆液。

6、 权利要求5的方法，其中氢化催化剂选自铂、铑、钌、钯、铁、镍、钴、铜和其两种或更多种的结合。

7、 权利要求 5 的方法，其中在氢化的再循环物流返回到浆液前，在氢气和至少一种氢化催化剂的存在下对其再氢化一次或更多次。

通过氢化处理再循环二醇生产聚酯的方法

发明领域

本发明涉及在聚酯生产方法中纯化再循环二醇的方法，该方法通过获得未用完的二醇，氢化二醇中的杂质，然后再循环该二醇而进行。纯化再循环二醇之后，最终的聚酯产物比用其中杂质没有从再循环二醇移出的再循环二醇生产的聚酯颜色减少(透明性改善)。

发明背景

通常称为“聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯”的聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯是一类重要的工业聚合物。它们广泛用于热塑性纤维、薄膜和模塑应用。通常，通过二醇与二羧酸或二羧酸的低级烷基酯例如二甲酯的反应生产聚酯。首先，形成相应的二羧酸二酯。然后，在提高温度和减压下缩聚二羧酸二酯。两个反应步骤都可以使用催化剂加速。钛(Ti)、锰(Mn)、钴(Co)或锌(Zn)的化合物适用于酯交换，锑(Sb)、钛(Ti)、铅(Pb)、锗(Ge)、锌(Zn)或锡(Sn)的化合物用于缩聚，因此催化剂化合物通常是氧化物、醇化物、乙酸盐或羧酸盐。催化剂化合物中金属离子量通常为 20 至 500ppm，基于聚酯。这些催化剂中，由于钛化合物是无毒的，并且可以用于酯化或酯交换反应，以及缩聚反应中，因此它们被认为是最有效和最可广泛使用的。

然而，这些催化剂通常与得自二醇并在聚合过程中产生的微量醛基杂质反应，所以导致得到的聚合物颜色变得更黄。从制造过程回收的二醇包含增大量的这些杂质，所述杂质被认为包括醛和其缩合产物。因为聚酯制造商返回回收的二醇进入生产过程以降低生产成本，变黄现象随着来自回收二醇的杂质积累增多而增加并影响聚酯生产。美国专利 4，110，316 描述了从聚合容器中回收二醇并重新用于工艺中的聚酯生产方法。

聚酯增黄限制了聚酯随后的下游使用。例如，许多成品应用需要聚酯片材尽可能透明(非黄色)。

为了改善聚酯的颜色已经做了很多努力。WO 02/18471 公开了纯化聚酯前体的方法，其中通过氢化低聚物使由对苯二甲酸和一种或多种二醇形成的聚酯

低聚物脱色。

未审查的日本专利申请Kokai SHO51[1976]-1403，公开了一种通过首先蒸馏乙二醇随后氢化的纯化粗乙二醇的方法。

已审查的日本专利申请 Kokoku HEI4[1992]-28247 公开了一种纯化在制备环氧乙烷中形成的粗乙二醇的方法。该方法包括蒸馏粗二醇，氢化已蒸馏的粗二醇，然后通过例如真空蒸馏纯化得到的二醇。

如先前公开的内容所示，已经实现了以多个步骤从二醇(二醇)液流移出形成颜色杂质。虽然步骤之一可以是氢化，但为获得所需结果需要至少一个其它纯化步骤例如蒸馏。

因此，希望一种方法，该方法在二醇再循环到聚酯生产过程的起始位置前从回收的二醇中移出杂质，从而回收的二醇可有效地生产颜色改善的聚酯聚合物产物(例如，与二醇杂质没有移出或没有如本发明此处描述的有效移出的方法相比黄色减少)。

还希望在再循环回收二醇的同时生产聚酯，使得聚酯具有优良的颜色特性。

还希望提供一种从低等级原料(二醇、二羧酸和二羧酸的低级烷基酯)生产聚酯的方法该方法对得到的聚酯颜色特性没有不利影响。

发明内容

令人惊讶地，申请人发现当从聚酯生产过程的酯化和缩聚反应获取过量的二醇进行再循环，氢化再循环的二醇液流以移出杂质，并随后再循环纯化的二醇至聚酯生产过程的开始位置时，生产出具有良好颜色质量的聚酯。纯化的二醇在再循环前不必蒸馏。

本发明一方面是一种适用于纤维、树脂或薄膜应用的聚酯的生产方法，它包括：(a)形成选自乙二醇、丙二醇和丁二醇的二醇和选自对苯二甲酸和间苯二酸的二羧酸的浆液；(b)酯化该浆液以形成低聚物；(c)聚合该低聚物；(d)获取未用完的二醇作为再循环液流；(e)在氢气和至少一种氢化催化剂的存在下氢化所述的包含未用完二醇的再循环液流；和(f)将氢化的二醇返回至浆液。得到的聚酯与用没有氢化的再循环二醇生产的聚酯相比具有改善的颜色特性。

本发明另一方面是一种生产聚酯的方法，包括：(a)酯交换选自乙二醇、丙二醇和丁二醇的二醇与对苯二甲酸二甲酯以形成单体；(b)聚合该单体；(c)获取

未用完的二醇作为再循环液流；(d)在氢气和至少一种氢化催化剂的存在下氢化所述包含未用完二醇的再循环液流；和(e)将氢化的二醇返回至浆液。

氢化的二醇与没有氢化的再循环二醇相比具有更低的形成颜色杂质例如巴豆醛、乙醛和 2-甲基-1，3-二氧戊环的浓度。得到的聚酯与用没有氢化的再循环二醇生产的聚酯相比具有改善的颜色特性。

附图说明

图 1 是聚酯生产的连续聚合(CP)生产系统示意流程图，其可以用于实践本发明方法。

具体实施方式

聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物和共聚物是最广为人知和商业上最重要的聚酯，因为其高结晶度、高软化点和其它在强度、耐化学性、耐热性、耐候性、电绝缘性等方面的多种优良性质。在工业上通过直接酯化或酯交换反应制备这种聚对苯二甲酸乙二醇酯。

直接酯化反应过程中，加热二羧酸和二醇到 200 至 300℃的反应温度，在大气压或正压力下直接将它们酯化为低聚物。从反应器中移出过量二醇、水和低沸点的有机副产物。可以将过量二醇输送至二醇氢化单元进行氢化并再循环至混合槽。聚合的下一阶段包括预缩聚和最终缩聚。通过真空条件或用载气从这两个阶段移出过量二醇、水和低沸点的有机副产物并进行冷凝。再一次，可以将过量二醇输送至二醇氢化单元进行氢化并再循环至混合槽。

还可以用另一种生产方法-酯交换方法制造聚酯，其包括两个步骤：第一个步骤中，在催化剂的存在下，在 160 至 240℃的反应温度下使羧酸二甲基酯和二醇反应以合成单体；其后，在第二个步骤中，在聚合催化剂存在下，在 260 至 300℃更高的反应温度减压下，缩聚合成的酯化化合物，以制备高分子量聚合物。再一次，移出过量的即未用完被水和低沸点有机副产物污染的二醇。

近来，工业规模上已经主要采用直接酯化的方法制备聚酯，因为它比酯交换法更经济。

首先参考附图，该图显示了使用直接酯化方法用于聚酯生产的生产系统 10 的示意图。将来自供给罐 12 的二羧酸和来自另一个罐 14 的新鲜二醇分别加入混合罐 16。然后将混合组分送入直接酯化反应器 18。酯化反应形成低聚物。从直接酯化反应器 18 经过管线 20，移出来自酯化反应的过量的二醇。将直接

酯化反应器 18 中形成的低聚物送入其中低聚物开始聚合的预聚合器 22。从预聚合器 22 经过管线 24 移出来自预聚反应的过量的二醇。将预聚合器 22 中形成的预聚合物送入其中发生最终聚合的完成器 26。经过管线 28 从完成器 26 移出过量的二醇。从任何或全部酯化反应器 18、预聚合器 22 和完成器 26 分别经过管线 20、24 和 28 移出的过量，即未用完的二醇可以送入二醇氢化反应器 30。在该反应器 30 中氢化过量的二醇。然后经过管线 32 输送氢化二醇至混合罐 16。经过管线 34 从完成器 26 移出聚合材料，然后例如进行造粒。

在直接酯化或酯交换法中，聚酯聚合的酯化和缩聚阶段移出的过量二醇通常包含形成颜色的杂质。这些杂质可以包含在酯化和缩聚反应期间由聚合物或二醇热降解形成的高度不饱和的、有色的醛的羟醛缩合产物。

根据本发明，未用完的二醇中不饱和产物是在催化剂存在下被氢化的。任何通常用于氢化反应的催化剂可以用于本发明。合适的催化剂包括：铂族元素例如铂、铑、钌、钯等，和金属例如铁、镍、钴或铜。它们的使用形式可以是通常金属催化剂的多种已知类型，例如粉末、颗粒、骨架等。还可以使用这些金属之间的合金或与其它合适金属的合金。可以将一种或更多种上述金属本身或其合金承载在合适的已知载体上例如碳、氧化铝、二氧化钛、硅胶、硅藻土等。载带催化剂的一般金属载荷是在载体上 0.1 至 10%金属。

在不超过 300℃，优选小于 200℃，更优选 20-150℃温度下完成再循环二醇的氢化。在不超过 100 巴(标准量度)，优选小于 50 巴(标准量度)和更优选 1 至 20 巴(标准量度)的压力下完成再循环二醇的氢化。然后将纯化的二醇再循环回到浆液容器。

因为再循环并氢化被水和低沸点副产物污染的过量的二醇，生产过程中可以使用低等级的原料(即二醇、二羧酸和二羧酸的低级烷基酯)。

合适的二羧酸实例包括对苯二甲酸和间苯二甲酸。

合适的二醇实例包括乙二醇、丙二醇(特别是 1，3-丙二醇)和丁二醇(特别是 1，4-丁二醇)。

合适的酯实例是对苯二甲酸二甲酯。

聚酯生产中使用多种催化剂。钛(Ti)、锰(Mn)、钴(Co)或锌(Zn)的化合物适用于酯交换，锑(Sb)、钛(Ti)、铅(Pb)、锗(Ge)、锌(Zn)或锡(Sn)的化合物用于缩聚，因此催化剂化合物通常是氧化物、醇化物、乙酸盐或羧酸盐。催化剂化合

物中的金属量通常为20至500ppm，基于聚酯。可以使用催化剂的混合物。

现在将参考具体实施例进一步描述本发明。应该理解这些实施例仅是用于举例说明，本发明不限于其中列举的条件、材料或装置。

本说明书中，除非另作说明，所有的份数和百分比都是按重量计算。使用下列测试方法表征再循环乙二醇和最终的聚酯聚合物。

1、 气相色谱(G.C.)测试方法-用得自 Palo Alto，California 的 Hewlett-Packard Company 的 HP6890 Gas Chromatograph 分析二醇中特定醛的 ppm。色谱法可以直接量化乙醛和巴豆醛的含量。

2、 聚合物颜色测试方法：使用来自 Columbia，Maryland 的 BYK Gardner Inc.的 Color-view 分光光度计，型号 9000，测定 L^*，a^*，b^*和 YIE 值。

实施例 1

将来自 PET 连续聚合反应器的 10ml 再循环乙二醇样品与 0.05g 1%钯在碳上的催化剂混合。通过用氮气增压并排气清除样品上方气体空间中的氧气。加热样品至 50℃，并使用氢气增压气体空间至 20 巴(标准量度)同时用磁性搅拌器搅拌混合物。保持该样品在该压力和温度下，在减压以及冷却前搅拌 1 小时。移出样品，过滤并分析。使用相同的实验方法，使用相同的再循环乙二醇样品和相同的条件，但是在没有氢化催化剂存在下进行对比实验，。

在上述氢化前，再循环乙二醇包含 20ppm 巴豆醛(CA)、456ppm 乙醛(AA)和 6876ppm 2-甲基-1，3-二氧戊环(MD)。

进行氢化之后，发现氢化的再循环乙二醇具有 0ppm CA，415ppm AA 和 6801ppm MD。这相当于 100%除去 CA，除去 9% AA，除去 1% MD。相对地，在加热、增压和搅拌后，对照样品包含 16ppm CA，392ppm AA 和 6852ppm MD。

实施例 2-9

使用和实施例 1 相同的实验方法，但是用不同范围的温度、压力、停留时间和催化剂类型，得到表 1 中所述结果：

表1

实施例编号	催化剂	温度(℃)	压力(巴(标准量度))	催化剂质量(g)	时间(小时)	%除去CA	%除去AA	%除去MD
2.	5%Pd在碳上	100	20	0.05	4	100	16	11
3.	1%Pt在碳上	50	5	0.25	1	100	4	7
4.	5%Ru在碳上	100	20	0.05	4	100	37	30
5.	1%Pd在铝上	50	20	0.05	1	45	4	3
6.	1%Pt在铝上	100	20	0.05	1	100	19	6
7.	5%Ru在铝上	50	5	0.05	1	22	1	3
8.	5%Ru在碳上	150	20	0.25	4	93	83	76
9.	1%Pd在碳上和5%Ru在碳上	100	20	各自0.05	1	100	31	23

实施例10

使用与实施例1相同的实验方法，在50℃、20巴(标准量度)、1小时和0.05g 5%钌在碳上的催化剂的条件，收集氢化的二醇样品。移出样品，过滤并分析。第二个步骤中，将该样品和0.05g1%钯在碳上的催化剂混合。通过用氮气增压并排气清除样品上方的气体空间中的氧气。加热样品至50℃，并使用氢气增压气体空间至20巴(标准量度)同时用磁性搅拌器搅拌混合物。保持该样品在该压力和温度下，在减压以及冷却前搅拌4小时。移出样品，过滤并分析。

在氢化前，再循环二醇包含12ppm CA，400ppm AA和6154ppm MD。

第二氢化步骤后，已处理的再循环二醇包含0ppm CA，341ppm AA和4869ppm MD。这相当于100%除去CA，除去15% AA和除去21% MD。

实施例11

另一个实验中将包含58ppm巴豆醛(CA)、693ppm乙醛(AA)和9967ppm 2-甲基-1，3-二氧戊环(MD)的乙二醇样品加至431g 5%钌在碳上的催化剂的固定床上。从周围的供料槽以大约1升每小时的流速泵送二醇至7升的操作温度为150℃的电热预热容器。预热的二醇靠重力通过包含固定床氢化催化剂的电热

反应容器。用氢气增压所述反应器至 10 巴(标准量度)，并控制其温度至大约 150℃。在转移至收集器之前，将离开反应器中的乙二醇收集到缓冲罐中，其中在出料前在收集器中将乙二醇冷却至 40℃。

进行氢化之后，发现氢化的再循环二醇具有 0ppm CA、95ppm AA 和 2794ppm MD。这相当于 100%除去 CA，除去 86% AA 和除去 72% MD。

实施例 12

在另一个实验中，在 15 升间歇高压釜中使用对苯二甲酸(TA)和新鲜乙二醇(EG)生产聚酯。将 TA、EG 和钛基缩聚催化剂装入高压釜，混合并加热至 250℃，发生酯化并通过蒸馏塔顶产物移出反应的水。然后逐渐地增加温度到 300℃的最终间歇温度。在这期间抽空容器以随着缩聚进行移出二醇。当高压釜搅拌器显示出已经达到目标粘度时，释放真空并浇铸聚合物成为薄片。

测量聚合物薄片的 L^*，a^*，b^*颜色得到 L^*为 62.99、a^*为-2.16、b^*为 8.15。

实施例 13

使用与实施例 12 相同的实验方法，在 15 升间歇高压釜中使用 TA 和不纯的 EG 生产聚酯。通过使用 1.81Kg 新鲜 EG 并加入 1.1g AA、15.5g MD 和 0.09g CA 制备不纯的 EG。

测量聚合物薄片的 L^*，a^*，b^*颜色得到 L^*为 70.65、a^*为-2.45、b^*为 10.74。

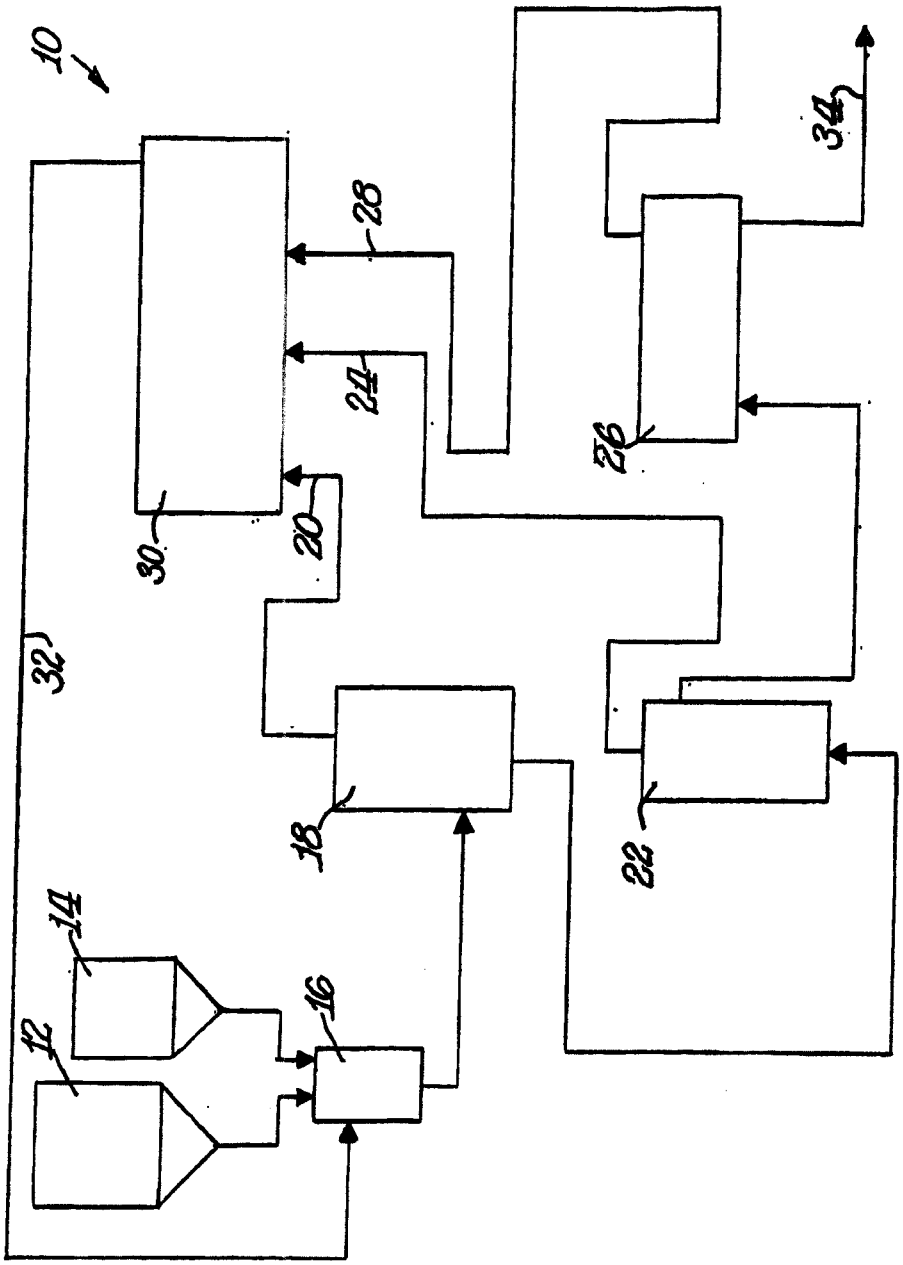


图 1