

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 63/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480026826. X

[45] 授权公告日 2008 年 6 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 100393768C

[22] 申请日 2004. 9. 16

[21] 申请号 200480026826. X

[30] 优先权

[32] 2003. 9. 19 [33] US [31] 10/666,415

[86] 国际申请 PCT/US2004/031018 2004. 9. 16

[87] 国际公布 WO2005/028531 英 2005. 3. 31

[85] 进入国家阶段日期 2006. 3. 17

[73] 专利权人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 R·G·邦纳 A·B·德本波尔特

[56] 参考文献

US4436782A 1984. 3. 13

审查员 王名松

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 范 赤 段晓玲

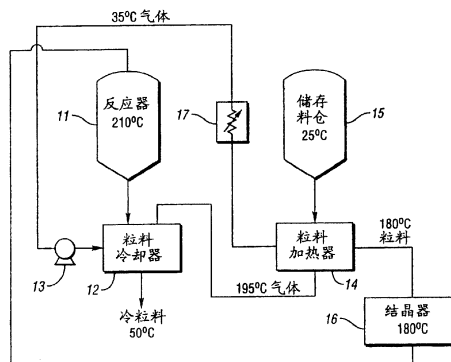
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

通过与固态增粘粒料换热对进料到固态增粘工艺的聚对苯二甲酸乙二醇酯粒料加热的方法

[57] 摘要

通过从由固态聚合反应器出来的热 PET 粒料回收热量, 并且使用该热量加热进入结晶器或者固态聚合反应器的冷粒料, 可以实现可观的能量节约。所述热量可以使用换热器从热粒料传递到冷粒料。



1. 一种用于使聚对苯二甲酸乙二醇酯生产中的能量消耗最小化的方法，其中无定形粒料在升高的温度下结晶并且被随后引入固态聚合反应器，该方法包括从来自固态聚合反应器的热粒料除去热量，传送除去的热量，以加热构成结晶器的进料的冷粒料。

2. 权利要求1的方法，其中使用换热器，其中从固态聚合反应器出来的热粒料被引入第一个换热器的冷却区，并且要被引入结晶器的冷粒料被引入第二个换热器的加热区，从所述第一个换热器中的热粒料除去的热量被提供给所述第二个换热器。

3. 权利要求2的方法，其中所述第一个换热器和所述第二个换热器被物理地定位在一个设备中。

4. 权利要求2的方法，其中所述换热器是直接接触换热器。

5. 权利要求2的方法，其中所述换热器是板-板式换热器。

6. 权利要求2的方法，其中所述换热器是板壳换热器。

7. 权利要求2的方法，其中流入所述换热器的至少一个部分的粒料伴有并流的或者逆流的气体。

8. 权利要求2的方法，其中所述换热器是远程的接触换热器。

9. 权利要求2的方法，其中所述换热器包括远离冷却区定位的加热区，并且热量借助于流体从所述冷却区传送到所述加热区。

10. 权利要求9的方法，其中所述流体是气体，其在闭合环路中穿过所述加热区和所述冷却区。

11. 权利要求10的方法，其中在冷却区中或者在冷却区之后将冷却的粒料与被加热的气体机械地分离，并且所述加热的气体在加热区中或者在加热区之前携带冷粒料。

12. 权利要求10的方法，其中所述换热器包括管路的连续环路，所述气体通过该连续环路循环。

13. 权利要求12的方法，其中所述管路的连续环路具有包含在其中的或者插入的至少一个粒料分离器，其将粒料与流动气体分离。

14. 权利要求9的方法，其中热粒料借助于气体流在流化床或者搅拌床中被冷却，并且所述气体流被引导到另一个流化床，在该流化床中冷粒料借助于所述气体被加热。

15. 权利要求14的方法，其中所述气体流和所述流化床构成一个

连续环路，通过该连续环路所述气体被循环。

16. 权利要求1的方法，其中从由固态聚合反应器出来的粒料中除去的热量的一部分被用于加热从结晶器出来的进入固态聚合反应器之前的粒料，并且所述除去的热量的剩余部分被用于加热进入所述结晶器之前的粒料。

通过与固态增粘粒料换热对进料到固态增粘工艺的 聚对苯二甲酸乙二醇酯粒料加热的方法

技术领域

本发明涉及聚对苯二甲酸乙二醇酯(“PET”)聚合物的工业生产方法。

背景技术

PET具有许多用途,其中主要的是用于薄膜、纤维和食品容器。尽管这类应用、特别是食品包装对基质性能有严格的要求,但是PET已经成为一种通用聚合物。PET的工业生产是能量消耗大的,因此在能量消耗方面即使小的改进也具有相当大的工业价值。

PET(包括共聚物)的生产从酯化步骤开始,其中将二羧酸组分,主要是对苯二甲酸,在乙二醇中浆液化并且加热,以生产低聚合度低聚物的混合物。在该“酯化”步骤之后可以进行进一步的“低聚”或者“预聚物”步骤,其中获得较高的聚合度。在该阶段产物仍然具有很低的分子量。

前面描述的步骤之后是缩聚。缩聚由金属化合物例如Sb、Ti、Ge、Sn等等催化。缩聚在较高温度下、通常在260-300℃范围内、在真空下进行,由缩合产生的水和乙二醇被除去。在缩聚结束时,聚合物具有通常在0.4到0.65范围内的比浓对数粘度,其所对应的分子量对于许多应用而言过低。

PET聚酯的工业生产一直要求随后在固态中进行聚合,称为“固态增粘”。在该工艺阶段,将PET颗粒在惰性的气体(优选氮气)中、在低于熔融温度的温度(即在很多情况下为210-220℃)下加热。由于事实上,大多数PET聚合物,在从熔体挤出和造粒之后,实质上是无定形的,因此固态增粘是复杂的。为了防止粒料在固态增粘反应器中熔结和附聚,首先使粒料在较低的温度下,例如160-190℃,一般在惰性的气体流中,结晶30到90分钟。应该注意,在此“固态增粘”指固态缩聚本身,而不是指结晶和固态缩聚的综合过程。酯化、熔融相缩聚、结晶和固态缩聚步骤是本领域技术人员众所周知的,正如美国专利5,597,891和6,159,406说明的。

在普通的PET工艺中，从固态增粘反应器出来的粒料在空气或者氮气中冷却。冷却气体可以引导通过冷却器并且重复使用，或者可以仅通过一次，然后放空。在每种情况下，气体的热能都没有被利用。此外，当氮气被用作冷却气体时，特别是在通过冷却器的情况下，原材料成本增大。

发明内容

从固态增粘反应器中出来的聚对苯二甲酸乙二醇酯粒料中的热能可以通过将包含在所述热粒料中的热量与要进入固态增粘反应器的冷粒料进行热交换来回收。因此与在固态增粘反应器中将冷粒料加热有关的能量损失被消除。

附图说明

图1举例说明了固态增粘的现有技术工艺。

图2举例说明了本发明工艺的一个实施方案。

图3举例说明了本发明工艺的另一个实施方案。

图4举例说明了可用于本发明工艺的板式换热器。

优选实施方案的详细说明

酯化、低聚及其他工艺步骤，包括聚对苯二甲酸乙二醇酯生产工艺的结晶部分，可以是通常使用的并且是本领域技术人员众所周知的那些。

PET聚合物从对苯二甲酸和乙二醇制备。虽然原则上也可以与对苯二甲酸一样使用对苯二甲酸二甲酯，但是使用前者是优选的。此外，PET聚合物可以包含最多20摩尔百分数、优选最多10摩尔百分数并且更优选不大于5摩尔百分数的不同于对苯二甲酸的二羧酸，以及相同摩尔百分数的不同于乙二醇的二元醇。

可以与对苯二甲酸一起使用的其他适合的二羧酸的实例是间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二羧酸、环己烷二羧酸、脂肪族二羧酸等等。该列表只是说明性的，而非限制。在某些情况下，存在少量的三或者四羧酸对于生产支化的或者部分交联的聚酯可能是有用的。当使用酸的混合物时，间苯二甲酸和萘二羧酸是优选的二羧酸。

可以使用的不同于乙二醇的二元醇的实例包括，但是不局限于，1,2-丙烷二醇(丙二醇)、1,3-丙烷二醇(1,3-丙二醇)、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、1,4-丁烷二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、环己烷二醇和

环己烷二甲醇。优选的不同于乙二醇的二醇包括二乙二醇，并且最优选环己烷二甲醇(“CHDM”)，后者通常作为异构体混合物被使用。此外，当希望得到支化的或者部分交联的聚酯时，可以以最小的量使用多元醇，例如季戊四醇、甘油和三羟甲基丙烷。最优选地，仅仅使用双官能羧酸和双官能羟基官能化合物(二元醇)。

在普通的PET生产中，将在缩聚后形成的粒料用水冷却、干燥并且在20℃到30℃的温度下储存在粒料料仓中，然后被引入结晶器。结晶器通常在180℃下操作，虽然某些工艺也使用更高或者更低的温度。然后结晶的粒料被引入固态增粘反应器。

常规方法可以在图1中的方框示意图中得到举例说明。缩聚1通常在较高温度下进行，即260℃到300℃，特别是在最后的阶段，其中温度更通常地在285℃到290℃范围内。从缩聚反应器出来的聚酯被挤出成为线料，冷却，并且在造粒机2中造粒，然后粒料被进一步冷却和干燥(3)。在造粒之前，最初用水冷却所述线料。此刻粒料是基本上无定形的，并且在20℃到30℃下储存在无定形粒料储料仓4中。为了防止无定形粒料的熔结或者附聚，相信相对低的储存温度是必要的。

来自储料仓4的粒料被引入结晶器5，其中用热气体对其进行处理，例如30到90分钟，以将至少一部分无定形PET转化为结晶的PET。如果没有结晶，无定形粒料将在固态增粘反应器中附聚。结晶器的温度通常为大约180℃，但是也可以使用更高或者更低的温度。粒料从结晶器被输送到固态缩聚反应器7。固态增粘反应器通常在仅仅稍微低于聚合物熔融温度的温度下操作，例如大约210℃，并且因此要求进一步加热以达到该温度。从固态增粘反应器出来之后，热产品粒料，此时由于固态增粘工艺而具有较高的分子量，被再次用气体例如氮气冷却8，然后被包装或者运输9。

本发明方法优选的实施方案可以参考图2来举例说明。在图2中，聚对苯二甲酸乙二醇酯在与图1中相同的步骤1-4中被加工，但是代替直接从无定形粒料储料仓4输送到结晶器5，冷粒料首先通过换热器6，其具有至少一个加热区6a和至少一个冷却区6b。从固态增粘反应器7出来的热粒料流过冷却区6b，将其热量转移到加热区6a。必须提供给进入结晶器5的普通冷粒料的热量得到减少，减少的量是在进入结晶器之前冷粒料在换热器中所吸收的热量。

优选的实施方案描述于图3，其中从固态聚合反应器11出来的粒料被送入粒料冷却器12，借助于泵13提供例如在35℃下的冷气体。从粒料冷却器出来的冷粒料标称在50℃温度下，并且被运输或者包装。从粒料冷却器出来的热气体，例如在195℃温度下，流到粒料加热器14，来自储料仓15的冷的无定形粒料被提供给粒料加热器14。热气体将冷粒料加热到大约180℃，然后粒料进入结晶器16。然后结晶的粒料被进料到固态聚合反应器11。来自粒料加热器的温热的气体被引导返回粒料冷却器12。

如果必要，任选的冷却器17进一步冷却所述温热的气体。冷却器可以是制冷型冷却器或者使用河水或者工艺水作为冷却剂的换热器。

在例如图3所示的优选实施方案中，换热器可以由隔离的管路的实质上连续的环路组成，其中插入了任何必要的阀门等等，并且任选地和优选地与两个流化床一起使用，一个位于结晶器或者固态增粘反应器二者之一之前或两者之前，而另一个位于结晶器或者固态增粘反应器之一或两者之后。流化床也构成了连续环路的一部分。该实施方案还包含颗粒分离器，其促进颗粒与气体流的分离。虽然冷却器和加热器两者都优选为流化床容器，但是根据需要也可以将搅拌容器用于两种情况；重要的标准是粒料和气体具有足够的搅拌和停留时间，以达到希望程度的传热。如果适合，“流化床”可以省去，当粒料流过管路本身时它们吸收或者释放热量。例如，被进料到结晶器的粒料可以被加入从粒料冷却器出来的气体流，并且因此在输送到结晶器期间被加热。

图3工艺的优点是，其允许粒料加热器处于与粒料冷却器不同的位置。在常规方法中，冷却气体，例如空气或者氮气，通过大容量冷却器被再循环或者放空。在图3的工艺中，冷却气体形成了基本上闭合的环路。因此，可以经济地利用优选的氮气。

虽然本发明已经举例说明了利用来自固态聚合反应器的粒料的热能来预热进入结晶器之前的粒料，但是同样可能的是，通过加入另外的粒料加热器，来利用来自缩聚的粒料冷却器的热空气(例如195℃)来首先加热从结晶器出来的、进入固态聚合反应器之前的粒料(180℃)。从固态聚合反应器粒料进料加热器出来的热空气，例如在大约180-190℃的温度下，将被输送到结晶器粒料进料加热器。

在具有标称200吨/日产量的生产装置中，其中仅仅将固态增粘反应器粒料产品流和结晶器粒料输入流进行换热，理论上可以实现 50×10^6 英热单位/天(5.3×10^4 兆焦/天， 5.3×10^{10} 焦= 5.3×10^4 兆焦)的理论节能量。当考虑到换热期间由于机械和热损失而造成的效率损失时，实际节约 $30-40 \times 10^6$ 英热单位/天(3.2-4.2兆焦/天)是完全可能的。

换热的原理对于该工艺不是关键性的，并且原则上可以使用任何手段。最优选地，只要设备空间和位置容许，优选使用管中管、板型(“板-板”)、板壳热交换，以及类似的“静态”设备，这些设备是市售可得。板式换热器通常用于例如冷却肥料颗粒，并且由许多平行的间壁组成。要被加热的粒料流过交替的间壁，而要被冷却的粒料流过在当中的间壁。可以使用并流或者逆流形式。向上流动可以借助于气体物流推动，气体物流可以被再循环。如果向下流动的粒料的堆积密度高，优选的是，在某些情况下，例如在加入结晶器之前对粒料加热，以借助于向上通过粒料的气体使粒料保持在流化或者搅动状态。

图4显示了双层板式热交换器的简化方案。换热器20由两个平行室21、22组成，它们由间壁23分离。冷粒料通过进口24进入加热室21，并且作为热粒料在出口25处出来，而热粒料进入进口26，并且作为冷粒料从出口27出来。实际上，换热器将由许多交替的加热/冷却室对组成，并且共同的进口和出口将由歧管连接在一起。间壁内的一系列挡板可以用来使粒料流向着换热器壁重定向并且增加停留时间，同样可行的是使用压印的具有表面不规则性的板。在优选的实施方案中，使用了两个板式热交换器，一个用于冷却粒料，而另一个用于加热粒料，在两个换热器之间使用共同的流体进行换热。

在更简单的换热器中，可以将单一的室用作加热室或者冷却室，使用许多的间隔开的、平行室作为冷却或者加热室，即板壳换热器。后面这两种类型的换热器提供了结构简单并且坚固，并且具有大的有效换热表面面积的优点。结构材料优选是不锈钢，虽然也同样可以使用碳钢。这两种类型的热交换，其中加热和冷却功能在相同的设备中进行，在此被称为“直接接触”换热器。

根据需要，或者现有设备配置没有用于直接接触换热器的空间，可以使用利用液体工作流体的远程接触换热器或者例如制冷剂类型换热器的换热器。在后一种换热器中，工作流体由热粒料的热量蒸发并

且被输送到希望加热粒料的位置，在那里蒸汽冷凝成液体，如在典型的热泵中的情况。向工作流体实施的热交换可以通过板壳换热器等等进行，但是其小于如前面描述的将热粒料和冷粒料直接接触所要求的那种。在另一个实施方案中，相对非挥发性的液体可以用来将热量从一个换热器传递到另一个换热器。在另一个实施方案中，正如前面指明的，可以使用气体介质，即空气、氮气等等进行传热，所述气体介质可以根据需要被加热或者冷却。因此，热粒料的冷却和冷粒料的加热可以在这样的设备中进行，该设备中的换热器被物理地定位在该相同的设备中或者被彼此远离地定位。

根据各种换热器的效率、向外部传输的热损失及其他因素，使用热传导流体线的部分中的加热器或者冷却器可能是必要的。这样的加热器和冷却器将降低通过所述系统实现的能量回收，因此应该尽可能地避免。换热器越有效，对额外的加热或者冷却的需要就可能越小。然而，换热器的效率通常与尺寸成正比，因此通常预期的是在某种程度上牺牲一些效率。正是由于这些原因，因此预期的能量节约将小于理论上可以做到的。

虽然已经举例说明和描述了本发明的实施方案，但是不应认为这些实施方案举例说明和描述了本发明所有可能的形式。相反，说明书中使用的措词是描述性的，而非限制性的，并且应当理解，在不背离本发明的精神和范围的前提下，可以进行各种改变。

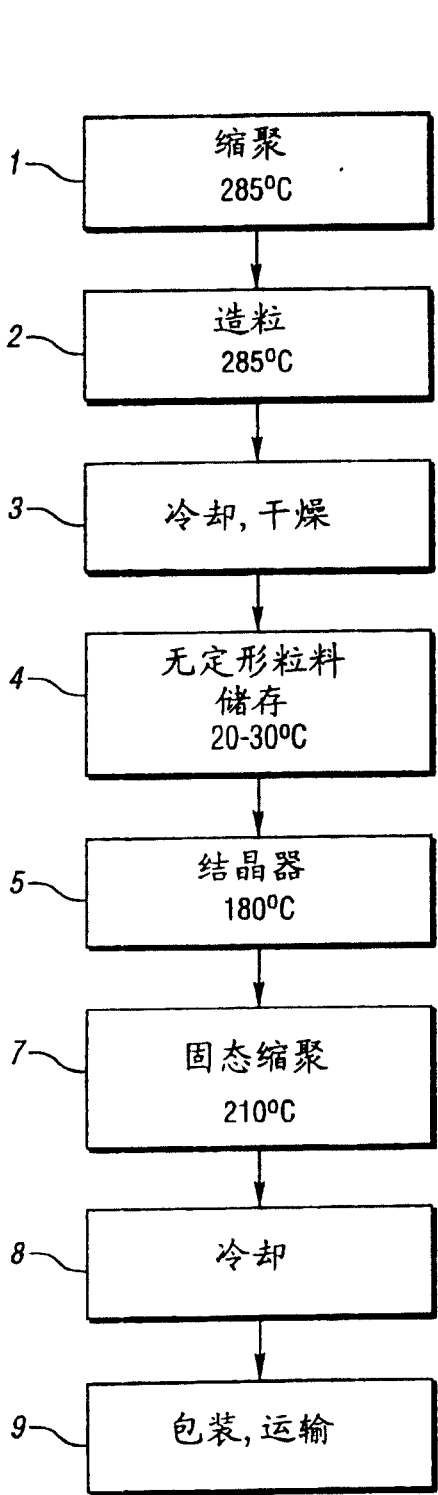


图 1

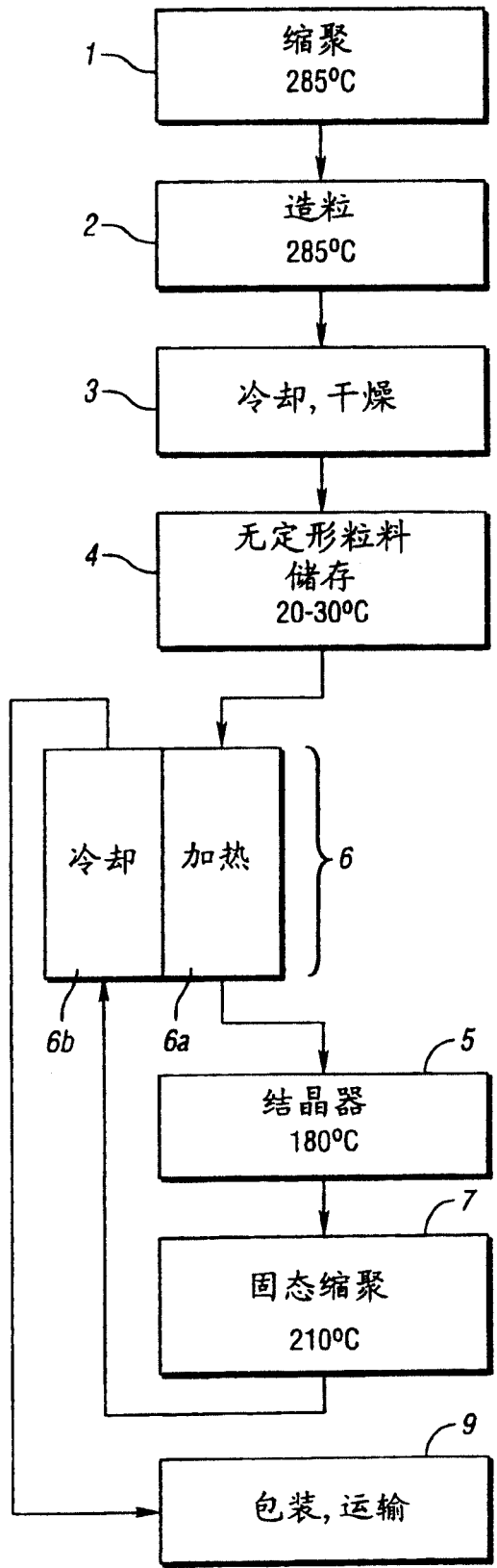


图 2

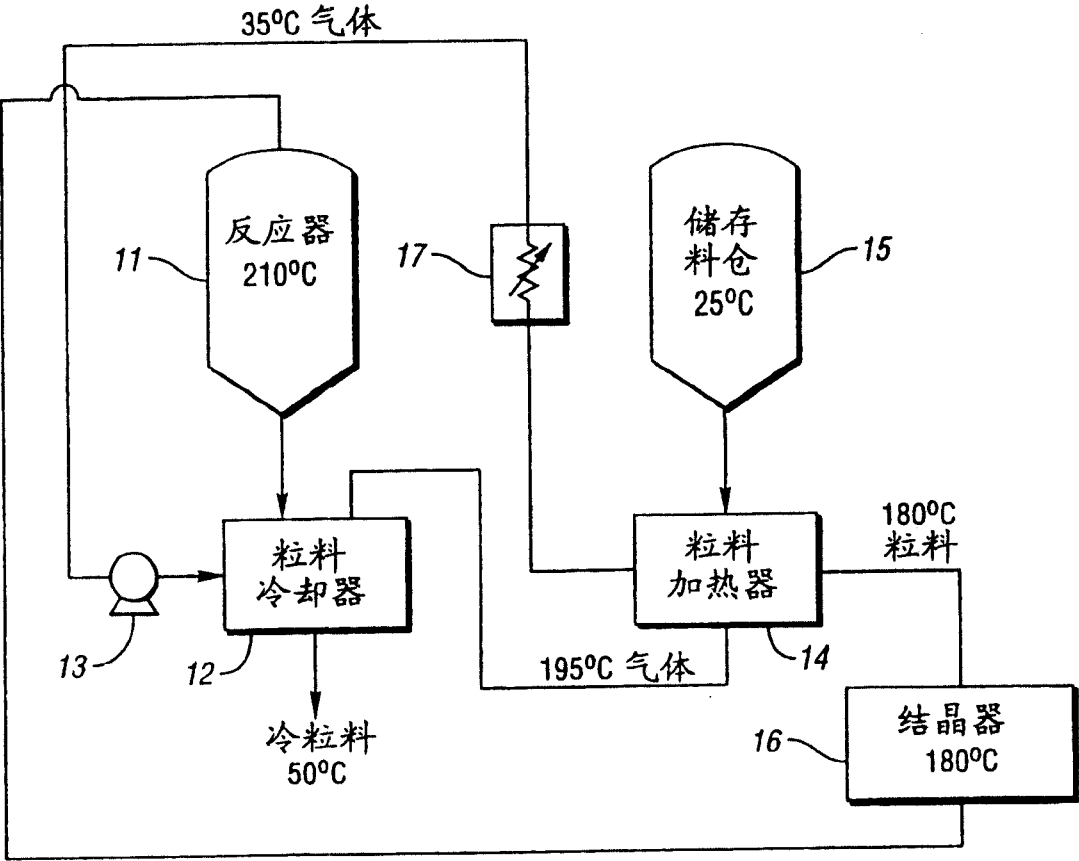


图 3

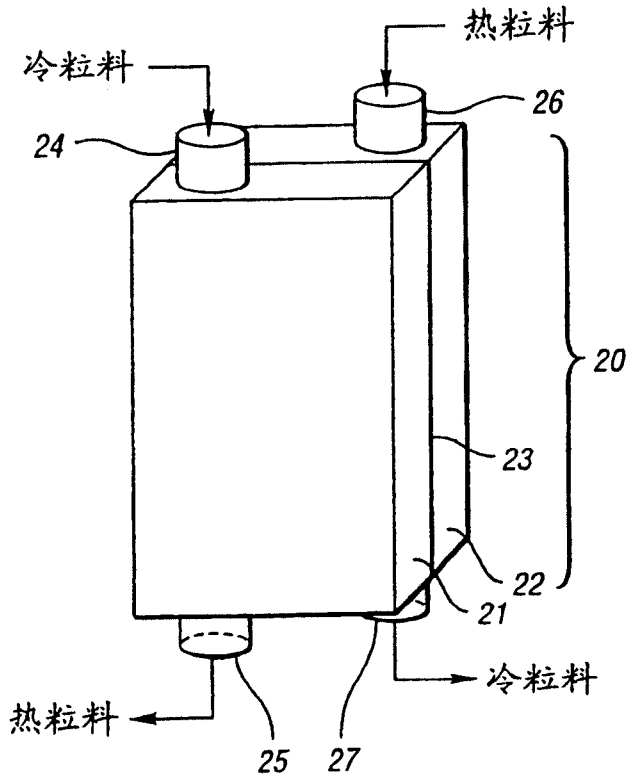


图 4