

Patent dodatkowy
do patentuKl. 39b⁵, 17/04

Zgłoszono: 01.VI.1966 (P 114 923)

Pierwszeństwo: 01.VI.1965 Stany
Zjednoczone
Ameryki

MKP C08g 17/04

Opublikowano: 20.08.1974

Współtwórcy wynalazku: Manfred Dietze, Wolfgang Kraft, Hans Scheller, Hans-
jürgen Ullrich, Werner AlbrechtWłaściciel patentu: Vickers-Zimmer Aktiengesellschaft, Frankfurt n. Menem (Nie-
miecka Republika Federalna)**Ciągły sposób wytwarzania poliestrów zwłaszcza politereftalanu
etylenowego i urządzenie do stosowania tego sposobu**

1

Przedmiotem wynalazku jest ciągły sposób wytwarzania poliestrów, zwłaszcza politereftalanu etylenowego i urządzenie do stosowania tego sposobu.

Znany sposób wytwarzania politereftalanu etylenowego polega na tym, że tereftalan dwumetylowy przeestryfikowuje się w obecności katalizatora za pomocą glikolu etylenowego i otrzymany tereftalan bis-2-hydroksyetylowy, ewentualnie z dodatkiem innego katalizatora, poddaje procesowi polikondensacji. Proces ten prowadzi się w sposób periodyczny, co jest niekorzystne, zwłaszcza przy wytwarzaniu tworzywa przeznaczonego do przędzenia. Produkt otrzymany w postaci granulatu trzeba bowiem suszyć i ponownie stapiać, przy czym istnieje niebezpieczeństwo rozkładu termicznego i powodowanego tym pogorszenia jakości.

W celu uniknięcia niedogodności związanych z periodycznym prowadzeniem procesu, proponowano zastosowanie ciągłej metody pracy, umożliwiającej wytwarzanie tworzywa w postaci stopu gotowego do przędzenia. Jak wiadomo, aby w procesie ciągłym uzyskać produkt o równomiernej, wysokiej jakości, czas przebywania reagentów w reaktorze powinien być możliwie krótki, a parametry procesu, takie jak ciśnienie, temperatura, stężenie i intensywność mieszania polikondensatu powinny być regulowane celowo, w sposób z góry ustalony. Dla dalszego procesu przędzenia otrzymanego produktu, istotne znaczenie ma również to, aby produkt polikondensacji był jednorodny, gdyż to warunkuje otrzymanie przędzy o małej grubości i dużej wytrzymałości oraz optymalnej rozciągłości. Te wy-

2

magania nie były dotychczas wcale uwzględniane w znanych procesach prowadzonych systemem ciągłym, albo też były uwzględniane w niedostatecznej mierze. Przede wszystkim nie uwzględniano jednak tego, że trudności przy przejściu z procesu periodycznego do ciągłego polegają również i na tym, że uwalniany podczas reakcji glikol etylenowy nie może być oddawany szybko.

Wynalazek ma na celu uniknięcie tych wad i umożliwia wytwarzanie sposobem ciągłym politereftalanu etylenowego o bardzo wysokiej jakości.

Sposób według wynalazku polega na tym, że tereftalan dwumetylu w pierwszym stadium procesu przeestryfikowuje się glikolem etylenowym w obecności katalizatora procesu przeestryfikowywania i oddestylowuje powstający podczas tej reakcji metanol, a następnie otrzymany tereftalan bis-2-hydroksyetylenowy ewentualnie w obecności katalizatora polimeryzacji, poddaje kilkustopniowemu procesowi polikondensacji, z równoczesnym odprowadzaniem odszczepionego glikolu, przy czym od procesu przeestryfikowywania aż do ostatniego stopnia procesu polikondensacji, w każdym stopniu stosuje się temperaturę wyższą, a ciśnienie niższe niż w poprzednim stopniu procesu. Mieszaninę, zawierającą na 1 mol tereftalanu dwumetylu 1,5—2,0 moli glikolu etylenowego, w stadium przeestryfikowywania prowadzi się przez kilka oddzielonych od siebie, poziomych i obok siebie położonych stref reakcji, w których temperatura wzrasta stopniowo aż do temperatury procesu polikondensacji, przy czym powstający pod-

czas reakcji metanol odprowadza się oddzielnie z każdej strefy reakcji, zaś glikol odparowujący razem z metanolem skrapla się, oddziela od metanolu i następnie oddzielnie zawraca do strefy przeestryfikowywania, a produkt reakcji, składający się głównie z tereftalanu bis-2-hydroksyetyleny i produktu jego wstępnej polikondensacji poddaje się procesowi polikondensacji w kilku kolejno po sobie następujących stopniach, przy czym w co najmniej jednym stopniu proces polikondensacji prowadzi się w kilku poziomych, kolejno po sobie następujących strefach reakcji o stopniowo wzrastającej temperaturze.

Wynalazek daje szereg omówionych niżej dokładnie korzyści, a mianowicie krótki czas trwania reakcji, możliwość dokładnego regulowania parametrów reakcji, równomierny przebieg procesu polikondensacji i szybkie odprowadzanie glikolu etylenowego.

Reakcja glikolu etylenowego z tereftalanem dwumetylu zależy w zasadzie od 3 parametrów, mianowicie stosunku molowego obu składników, temperatury reakcji i czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze. Pożądane jest, aby podczas tej reakcji następowała już wstępna kondensacja produktu, gdyż umożliwia to ograniczenie strat w pierwszej fazie procesu polikondensacji przez uniknięcie wydzielania się glikolu w tej fazie procesu. Ze względów oszczędnościowych i w celu uniknięcia ubocznych reakcji korzystnie jest, aby stosunek molowy tereftalanu dwumetylu do glikolu był możliwie mały, ale równocześnie powinien być taki, aby reakcja przeestryfikowania przebiegała prawidłowo i produkt reakcji miał należyłą jakość.

Sposobem według wynalazku reakcję tereftalanu dwumetylu z glikolem etylenowym prowadzi się w zasadniczo poziomym reaktorze, podzielonym na komory. Podział reaktora na komory umożliwia prowadzenie tej reakcji w temperaturze stopniowo wzrastającej, przy czym utrzymując ciśnienie w przybliżeniu normalne można temperaturę procesu regulować tak, że w końcowej fazie procesu mieszanina reakcyjna nie zawiera prawie wcale metanolu i ulega wstępnej kondensacji. Mieszanie stosowane podczas procesu powoduje nie tylko dobre stykanie się reagentów, ale również ułatwia odparowywanie metanolu. Odparowujący równocześnie

glikol etylenowy zawraca się do procesu przeestryfikowywania, dzięki czemu zmniejsza się zużycie energii cieplnej, a równocześnie umożliwia prowadzenie procesu przy stosunku molowym glikolu etylenowego do tereftalanu dwumetylu mniejszym niż 2:1. Poza tym unika się niepożądanych reakcji ubocznych, zwłaszcza powstawania eterów dwuglikolu i proces przeestryfikowywania przebiega całkowicie tak, że do pierwszego stopnia polikondensacji wprowadza się mieszaninę zawierającą tereftalan bis-2-hydroksyetylowy i produkt jego zastępczej kondensacji, dzięki czemu w tej fazie procesu uwalnia się stosunkowo niewiele glikolu etylenowego.

Reakcję przeestryfikowywania prowadzi się wielostopniowo, nie więcej niż w 10 stopniach, a korzystnie w 5—7 stopniach, w reaktorze korzystnie poziomym, zaopatrzonym w pionowe przegrody dzielące go na komory. W każdej komorze znajduje się mieszadło, urządzenie grzejne i urządzenia do usuwania par metanolu i skraplania par glikolu etylenowego i zawracania go do komór reakcyjnych. Urządzenie do regulowania poziomu cieczy w reaktorze, na przykład rura przelewowa, umożliwia utrzymanie właściwego poziomu cieczy w reaktorze. Reaktor nadający się do stosowania w sposobie według wynalazku jest opisany na przykład w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 3 245 762.

Proces prowadzi się w ten sposób, że glikol etylenowy i tereftalan dwumetylu wprowadza się do reaktora w stosunku ilościowym od 2,2:1 do 1,5:1. Temperatura w pierwszej komorze reaktora wynosi 160—180°C i wzrasta dalej tak, że w ostatniej komorze wynosi powyżej około 250°C. Korzystnie stosuje się temperaturę 180—230°C. Ciśnienie w reaktorze utrzymuje się w zasadzie równe atmosferycznemu, mieszanina przebywa w reaktorze 3—8 godzin, korzystnie około 5 godzin.

W tablicy 1 podano parametry procesu prowadzonego w 7 stopniach sposobem według wynalazku oraz wyniki procesu przeestryfikowania tereftalanu dwumetylowego (TDM) glikolem etylenowym. Tablicę podzielono na 3 części, przy czym w każdej z nich 2 parametry są stałe, a trzeci ulega zmianie.

Tablica 1

Temperatura Sekcja 1-7 (°C)	Stosunek molowy TDM/glikol	Czas trwania procesu (godziny)	Stopień przeestryfikowania (%)	Stopień wstępnej polimeryzacji n
160—200	1 : 2.2	5	96—97	1,0
160—210	1 : 2.2	5	97—99	1,1
160—220	1 : 2.2	5	100	1,5
160—230	1 : 2.2	5	100	1,6
160—240	1 : 2.2	5	100	2,0
160—250	1 : 2.2	5	100	2,0
160—240	1 : 2.2	4	100	1,7
160—240	1 : 2.2	5	100	2,0
160—240	1 : 2.2	6	100	2,0
160—240	1 : 2,0	5	100	2,0
160—240	1 : 1,9	5	100	2,0
160—240	1 : 1,8	5	100	2,0
160—240	1 : 1,7	5	100	2,0
160—240	1 : 1,6	5	100	2,0
160—240	1 : 1,5	5	90—95	2,0

Jak wynika z tablicy 1, przez regulowanie parametrów procesu można osiągnąć optymalne wyniki i zmniejszyć stosunek molowy tereftalanu dwumetylu do glikolu z wartości 1:2,2 koniecznej w procesie okresowym, do wartości na przykład 1:1,6, a tym samym obniżyć koszty produkcji. Poza tym, dzięki stałemu składowi mieszaniny par uchodzących z reaktora, można uzyskać dużą czystość metanolu uwalnianego podczas przeestryfikowania. Metanol ten następnie oczyszcza się dodatkowo przez destylację.

Z reaktora produkt przeestryfikowywania prowadzi się w sposób ciągły do pierwszego reaktora polikondensacji, w którym odbywa się pierwsza faza procesu polikondensacji. Reaktor ten składa się z pionowej komory zaopatrzonej w płaszcz grzejny. Na zewnątrz komory znajduje się wymiennik ciepła, przez który przepływa otrzymany polikondensat. Reagującą mieszaninę

krążącą przez komorę reaktora i wymiennik ciepła miesza się stale i produkt polikondensacji odprowadza się przy dnie komory, natomiast pary glikolu etylenowego usuwa się przez szczyt komory. Stosunek ilościowy materiału zawracanego do odprowadzanego wynosi 10:1—20:1. Przez zmianę stosunku recyrkulacji zmienia się czas przebywania materiału w reaktorze. Czas ten może wynosić 1—4 godzin, zwłaszcza 3 godziny. Za pomocą płaszcza grzejnego i zewnętrznego wymiennika ciepła utrzymuje się reagenty w temperaturze 255—270°C. Glikol etylenowy usuwa się w sposób ciągły za pomocą pompy próżniowej, która utrzymuje w układzie ciśnienie 20—200 torów, korzystnie 25—150 torów. W tablicy 2 przedstawiono parametry procesu w pierwszym reaktorze polikondensacji. Podobnie jak tablica 1, tablica 2 jest podzielona na 3 części, przy czym w każdej z nich dwa parametry procesu są stałe, a jeden jest zmienny.

Tablica 2

Temperatura w sekcjach reaktora (°C)	Czas trwania procesu (godziny)	Ciśnienie (tor)	Straty produktu (%)	Lepkość właściwa produktu	Barwa polikondensatu
240	3	50	1	0,06	biała
250	3	50	1	0,09	biała
260	3	50	1	0,18	biała
270	3	50	1	0,20	biała
280	3	50	1	0,20	żółta
260	1	50	1	0,06	biała
260	1,5	50	1	0,07	biała
260	2	50	1	0,10	biała
260	2,5	50	1	0,17	biała
260	3	50	1	0,18	biała
260	4	50	1	0,18	żółtawa
260	3	400	1	0,10	żółtawa
260	3	200	1	0,12	żółtawa
260	3	150	1	0,18	żółtawa
260	3	150	1	0,18	biała
260	3	80	1	0,18	biała
260	3	50	1	0,18	biała
260	3	30	3—5	0,26	biała
260	3	10	10	0,29	biała

Z pierwszego reaktora polikondensacji produkt przepompowuje się do drugiego reaktora polikondensacji, w którym przebiega jej drugi etap. Reaktor ma kształt poziomego walca z płaszczem grzejnym i jest podzielony na sekcje za pomocą pionowych przegród, które mogą być izolowane i poprzez które przechodzi obrotowy wał z śmigłowymi łopatkami lub pierścieniami mieszającymi. Urządzenie to służy do mieszania i transportowania reagującej mieszaniny przez reaktor. Sekcje są ze sobą połączone otworami w dolnych częściach przegród, a pary glikolu etylenowego odprowadza się za pomocą pompy próżniowej przez otwór. Produkt

polikondensacji odprowadza się u dołu w końcowej sekcji reaktora.

Drugi stopień polikondensacji prowadzi się najkorzystniej w temperaturze 260—280°C i przy ciśnieniu 1—20 torów, zwłaszcza 3 torów. Czas przebywania mieszaniny w reaktorze wynosi 1—6 godzin, zwłaszcza 3 godziny. W tablicy 3, podzielonej na 4 części, przedstawiono wpływ zmiany temperatury, czasu przebywania w reaktorze, ciśnienia i mieszania na jakość produktu. Wyniki zamieszczone w tablicy 3, a mianowicie lepkość produktu, wykazują, że przy pewnych warunkach procesu produkt wypływający z drugiego reaktora nadaje się do przedzenia włókien.

Tablica 3

Temperatura w sekcjach reaktora (°C)	Czas trwania procesu (godziny)	Ciśnienie w reaktorze (tor)	Liczba obrotów w ciągu 1 minuty	Lepkość produktu	Barwa kondensatu
260	3	5	50	4,42	biała
270	3	5	50	0,53	biała
275	3	5	50	0,55	biała
280	3	5	50	0,58	żółta
270	2	5	50	0,34	biała
270	2,5	5	50	0,40	biała
270	3	5	50	0,53	biała
270	4	5	50	0,56	żółtawa
270	5	5	50	0,60	żółtawa
270	6	5	50	0,66	żółtawa
270	3	5	20	0,30	biała
270	3	5	30	0,36	biała
270	3	5	40	0,40	biała
270	3	5	50	0,53	biała
270	3	5	60	0,63	biała
270	3	10	50	0,48	biała
270	3	5	50	0,53	biała
270	3	2	50	0,58	biała
270	3	0,5	50	0,59	biała

Z drugiego reaktora produkt prowadzi się do trzeciego reaktora, w którym proces polikondensacji doprowadza się do końca. Reaktor ten jest korzystnie poziomy i składa się z szeregu komór. W reaktorze znajduje się szereg przenośników ślimakowych ząbujących się. Urządzenie takie znane jest na przykład z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 3 343 922. Reaktor jest zaopatrzony na obwodzie w

niezależne urządzenia ogrzewcze służące do uzyskania temperatury wzrastającej w kierunku wylotu. Temperatura w reaktorze wynosi 270—300°C, korzystnie około 275°C, a ciśnienie 2—0,1 tora, korzystnie 0,3—0,1 tora. Proces trwa 1—5 godzin, zwłaszcza 2—3 godzin. W tablicy 4, składającej się z trzech części, przedstawiono parametry dla trzeciego reaktora. W każdej z części tablicy dwa parametry są stałe, a trzeci zmienny.

Tablica 4

Temperatura w sekcjach reaktora (°C)	Czas trwania procesu (godziny)	Ciśnienie w reaktorze (tor)	Lepkość produktu	Barwa produktu
1	2	3	4	5
270	1,5	0,2	0,71	biała
275	1,5	0,2	0,76	biała
280	1,5	0,2	0,80	żółtawa
290	1,5	0,2	0,65	żółta
300	1,5	0,2	0,60	żółta
275	0,5	0,2	0,65	biała
275	1	0,2	0,71	biała
275	1,5	0,2	0,76	biała
275	2	0,2	0,76	żółtawa
275	3	0,2	0,70	żółta
275	1,5	2	0,62	żółtawa
275	1,5	1,5	0,68	żółtawa
275	1,5	1,0	0,70	biała
275	1,5	0,5	0,76	biała
275	1,5	0,2	0,76	biała
275	1,5	0,1	0,76	biała

Z trzeciego reaktora produkt kieruje się bezpośrednio do głowicy przędzalniczej. Przed wprowadzeniem do głowicy można do produktu dodać na przykład barwniki, środki matujące, takie jak dwutlenek tytanu, stabilizatory i rozjaśniacze. Granulowanie produktu, niezbędne przy stosowaniu znanych sposobów, jest przy stosowaniu sposobu według wynalazku zbędne.

W procesie przeestryfikowywania można stosować dowolny, znany katalizator, na przykład octan cynku. Niekiedy korzystnie jest stosować także katalizator przeciw polikondensacji, na przykład trójtlenek antymonu lub inne związki cyny lub antymonu. Katalizator taki dodaje się do pierwszego reaktora polikondensacji lub do ostatniej komory reaktora, w którym zachodzi proces przeestryfikowywania.

Octan cynku stosuje się korzystnie w ilości około 0,056% wagowych w stosunku do tereftalanu dwumetylu. Trójtlenek antymonu jako katalizator polikondensacji stosuje się w ilościach około 0,04% w stosunku do tereftalanu dwumetylu. W celu uniknięcia pozostałości octanu cynku można także dodawać 0,1–0,15% fosforynu alkilowego lub fosforynu alkiloarylowego, zwłaszcz fosforynu trójnonylofenylowego.

Urządzenie według wynalazku przedstawiono na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia reaktor do pierwszego stopnia polikondensacji w przekroju pionowym i częściowo w widoku z boku, fig. 2 — szczegół poziomej płyty z urządzeniem mieszającym, fig. 3 — inny szczegół poziomej płyty z inaczej wykonanym urządzeniem mieszającym, fig. 4 — reaktor drugiego stopnia polikondensacji w przekroju i częściowo w widoku z boku, fig. 5 — przekrój urządzenia wzdłuż linii 5–5 na fig. 4, fig. 6 — odmianę reaktora drugiego stopnia polikondensacji w przekroju i częściowo w widoku z boku, fig. 7 — przekrój urządzenia wzdłuż linii 7–7 na fig. 6.

Fig. 1 przedstawia reaktor 1 w postaci pionowego naczynia walcowego z płaszczem grzejnym 2, w którym mieści się czynnik grzejny, na przykład dwufenyl w postaci cieczy lub pary. Na obwodzie dolnej połowy reaktora 1 są zamocowane pionowe płyty kierujące 3. Przez środek naczynia reakcyjnego 1 jest przeprowadzony pionowo wał mieszadła 4 z łopatkami 5 w postaci gwiazdy. Wał 4 jest napędzany za pomocą dowolnego znanego silnika 6 przedstawionego schematycznie. W górnej części reaktora 1 jest umieszczony przewód odlotowy 7 do odprowadzania par glikolu etylenowego, połączony z nie uwidocznioną na rysunku pompą próżniową. Za pomocą tej pompy w reaktorze 1 utrzymuje się ciśnienie niższe od atmosferycznego.

W górnej części reaktora 1 jest umieszczony przewód 8, przez który wprowadza się dodatkowe składniki ciekłe lub w postaci proszku, na przykład katalizator lub środek matujący. Przewód 8 służy również do doprowadzania wstępnego kondensatu powyżej poziomu, na którym utrzymuje się ciecz w reaktorze.

Poniżej poziomu cieczy 10 jest umieszczona płyta przegrodowa 11 z otworem 12, przez który jest przeprowadzony wał 4 mieszadła z łopatkami 5. Otwór 12 ma średnicę większą od średnicy łopatek 5 tak, że ciecz może przepływać przez wolną przestrzeń, zaś wał 4 z łopatkami 5 może być wprowadzony lub usuwany z reaktora 1 po umieszczeniu płyty 11 w naczyniu, bez jej usuwania. Na wale 4 jest osadzona tarcza 21 słu-

żąca do zamykania otworu 12, przy czym pozostała wolna luka pierścieniowa pomiędzy płytą 11 a tarczą 21 umożliwia przepływ cieczy z górnej części reaktora do jego części dolnej. Jak przedstawia fig. 1, tarcza 21 jest wykonana w postaci odwróconego talerza, którego krawędzie sięgają nieco poza wewnętrzne obrzeże płyty 11.

Na fig. 2 tarcza 21 jest umieszczona w środkowym otworze 12 płyty 11. Fig. 3 przedstawia odmianę tarczy 21 wykonanej w postaci płaskiej płyty, umieszczonej nieco powyżej płyty 11. Płyta 11 może być wykonana w postaci płaskiego krążka, lecz korzystnie jest nadać jej kształt lekko stożkowy w celu zapobiegania gromadzeniu się gazu. Poniżej poziomu cieczy 10 jest umieszczony przewód odprowadzający 13, którego koniec znajduje się ponad płytą 11. Przewód 13 przeprowadzony jest przez dno naczynia reakcyjnego 1 i połączony z wymiennikiem ciepła 14. Znałe przyrządy 15, 16 do mierzenia temperatury, na przykład termoelementy, służą do wskazywania temperatury w płaszczu grzejnym reaktora i w reaktorze. W dnie reaktora 1 znajduje się króciec spustowy 17 do odprowadzania produktu polikondensacji.

Wymiennik ciepła 14 składa się z szeregu pionowo umieszczonych przewodów 18, wykonanych z dowolnego znanego materiału, na przykład z miedzi lub stali. Wokół przewodów znajduje się ciekły czynnik przepływający również przez płaszcz wymiennika ciepła 14 w obrębie przewodów wlotowych i wylotowych. W górnej i dolnej części wymiennika ciepła 14 znajdują się płyty kierujące 19, które kierują ciecz w górę za pomocą przewodów 18. Czynnik sterowany do wymiany ciepła, na przykład w postaci cieczy lub par dwufenylu pompuje się przez płaszcz grzejny 2 i wymiennik 14 przewodami 20.

Produkt wyjściowy, to jest produkt wstępnej kondensacji, wytworzony w procesie przeestryfikowywania, na przykład tereftalan dwu-2-hydroksyetylu, pompuje się do reaktora 1 przez otwór wlotowy 9. Ciekła masa jest mieszana za pomocą mieszadła 4 z łopatkami 5, podczas gdy płyty przegrodowe 3 zapobiegają jej falowaniu poziomemu. Stan cieczy należy utrzymywać na poziomie oznaczonym w fig. 1 jako 10. Podczas reakcji ciecz przepływa przez przewód 13 do wymiennika ciepła 14. Poziom cieczy w wymienniku ciepła 14 jest nieco wyższy, niż w reaktorze 1 tak, że ciecz przepływa od góry wymiennika 14 do reaktora 1 na zasadzie naczyń połączonych. Produkt reakcji odprowadza się z reaktora 1 przez króciec spustowy 17.

Mieszadło 4 z łopatkami 5 powoduje stałe mieszanie cieczy krążącej przez reaktor 1 i wymiennik ciepła 14. Produkt polikondensacji opada na dno komory reaktora, skąd odprowadza się go do drugiego reaktora do polikondensacji, natomiast glikol etylenowy usuwa się w postaci pary za pomocą przewodu 7. Stosunek ilościowy produktu odprowadzonego do produktu ponownie wprowadzonego do obiegu wynosi korzystnie 10 : 1 do 20 : 1. Regulując prędkość przepływu reagującej substancji zmienia się czas jej pobytu w reaktorze. Czas ten waha się w granicach 1–4 godzin, korzystnie wynosi około 3 godzin. Dzięki wyposażeniu reaktora 1 w płaszcz 2 oraz dzięki wymiennikowi ciepła 14, temperaturę produktu reakcji utrzymuje się w granicach około 255–270°C. Za pomocą pompy próżniowej połączonej z przewodem 7, glikol etylenowy od-

prowadza się w sposób ciągły z reaktora 1 i utrzymuje w reaktorze ciśnienie 20—200 torów, korzystnie 50—100 torów.

Na fig. 4 i 6 uwidoczniono urządzenie do prowadzenia drugiego stopnia polikondensacji według wynalazku. Urządzenie to składa się z poziomego reaktora 1' z płaszczem grzejnym 2'. Płaszcz ten jest podzielony na szereg segmentów, do których za pomocą przewodów 12' doprowadza się czynnik grzejny. Do każdego segmentu prowadzą dwa przewody 12', z których jeden służy do doprowadzania cieczy, a drugi do jej odprowadzania. Jako czynnik grzejny stosuje się dowolny znany czynnik, na przykład dwufenyl w postaci cieczy lub par. Temperatura w reaktorze 1' może być utrzymywana jednakowa na całej jego długości, lub też różna, w zależności od temperatury w poszczególnych segmentach płaszcza 2'. Na przykład przy wytwarzaniu politereftalanu etylenu korzystnie jest utrzymywać temperaturę w reaktorze 1' wzrastającą w kierunku przepływu strumienia polikondensatu, na przykład od strony prawej ku lewej, jak to uwidoczniono na fig. 4.

Wzdłuż środkowej poziomej osi reaktora 1' jest ułożony i uszczelniony w znany sposób wał 3' połączony z silnikiem 4', przedstawionym na rysunku schematycznie. Można w tym celu stosować dowolny znany silnik, korzystnie elektryczny silnik na prąd zmienny. Silnik może być umieszczony w dowolnym końcu reaktora 1'. Wał 3' jest tak umieszczony, że powoduje ruch cieczy w reaktorze 1' od strony prawej do lewej.

Reaktor 1' jest podzielony na komory za pomocą płyt przegrodowych 5a'. W celu ograniczenia przenoszenia ciepła pomiędzy komorami i utrzymania równej temperatury w komorach, płyty 5a' mogą być wykonane jako cieplnie izolujące. Płyty te są przymocowane do wewnętrznej ściany reaktora 1' za pomocą znanych środków, na przykład przez spawanie. Każda płyta 5', 5a' ma w dolnej części otwór w postaci podłużnej szczeliny 6', przez którą przepływa lepki produkt polikondensacji. Szczeliny mogą być rozmieszczone tak, aby przedłużyć drogę przepływu cieczy od jednej płyty do drugiej. Płyty 5' i 5a' kończą się w górnej części reaktora 1' tak, że powstaje komora, w której gromadzą się pary reagentów.

Płyty 5a' mają zewnętrzne ściany wykonane z metalu, na przykład z nierdzewnej stali i pomiędzy tymi ścianami znajduje się dowolny znany materiał izolacyjny, na przykład włókno szklane. Grubość płyt zależy od rodzaju zastosowanego materiału izolacyjnego oraz od wymaganej różnicy temperatury pomiędzy komorami. W zależności od potrzeby, wszystkie płyty 5a' mogą być izolowane, jak to uwidoczniono na fig. 4 i 6, lub też tylko niektóre z nich.

Na wale 3' są osadzone liczne rozpórki 7' przebiegające promieniowo od wału 3' do obwodu reaktora 1'. W urządzeniu uwidocznionym na fig. 4 rozpórki 7' są połączone z śrubowymi łopatkami 8' tak, że powstają dwa ciągle zwoje śrubowe wzdłuż poziomej osi reaktora 1'. W urządzeniu przedstawionym na fig. 6 do rozpórek są przymocowane pierścienie mieszające 8a'. Do obwodu pierścieni 8a' są przymocowane ramiona 14', które, jak to uwidoczniono na fig. 7, mają przekrój trójkątny, ale przekrój ten może być też kwadratowy lub prostokątny. Ramiona te są przymocowane do

pierścieni 8a' w dowolny odpowiedni sposób, korzystnie przez spawanie. Ramiona mieszające 14' mogą być zamocowane również na obwodzie śrubowych łopatek (fig. 4), lub też na pierścieniach 8a'. Na fig. 7 wał 3' jest obrócony o kąt 45° w stosunku do położenia uwidocznionego na fig. 6, w celu bardziej przejrzystego zilustrowania zależności położenia górnego brzegu płyt 5' i rozpórek 7'. Reaktor 1' jest poza tym zaopatrzony w przewód wlotowy 9' do wprowadzania polikondensatu z pierwszego reaktora oraz przewód wylotowy 10', przez który odprowadza się polikondensat. Przez przewód 11' odprowadza się z reaktora 1' produkty w postaci pary. Przewód 11' jest połączony z pompą próżniową, za pomocą której w reaktorze 1' utrzymuje się ciśnienie niższe od atmosferycznego. Polikondensat doprowadza się z pierwszego reaktora przewodem 9' i utrzymuje w reaktorze 1' na poziomie niższym niż wierzchołek płyty przegrodowej 5'. Wał mieszadła 3' obraca się i łopatki 8' lub pierścienie 8a' przemieszczają lepki polikondensat z jednej komory do następnej przez otwór 6' każdej płyty przegrodowej 5', przy czym równocześnie zachodzi dalsza polikondensacja i uwalnianie glikolu etylenowego. Gazowe produkty, na przykład glikol etylenowy, ulatują przez przewód 11'. Przez zmianę prędkości obrotów wału 3' i poziomu cieczy można regulować czas trwania reakcji. Poza tym zmieniając temperaturę w segmentach płaszcza grzejnego 2' można regulować temperaturę w poszczególnych komorach reaktora 1'.

Temperatura w reaktorze 1' wynosi korzystnie 260—280°C, a ciśnienie 1—20 torów, korzystnie około 3 torów. Czas trwania reakcji w reaktorze 1' wynosi około 1—6 godzin, korzystnie około 3 godzin. Wał 3' wykonuje 3—30 obrotów/minutę, korzystnie około 10 obrotów/minutę.

Niżej podane przykłady ilustrują sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do reaktora uwidocznionego na fig. 1 wprowadza się w ciągu 1 godziny 172 kg tereftalanu dwu-2-hydroksyetylu, stanowiącego produkt reakcji transestryfikacji glikolu etylenowego i dwumetylotereftalanu w obecności octanu cynku jako katalizatora, dodanego w ilości 0,056% wagowych w odniesieniu do dwumetylotereftalanu. Stopień polimeryzacji wstępnego kondensatu wynosi 1,5. W płaszczu grzejnym reaktora znajduje się mieszanina eteru dwufenyloвого i dwufenylu o temperaturze 265°C. Ciśnienie w reaktorze wynosi 100 torów, a ilość zawartej w naczyniu cieczy wynosi 480 litrów. Wał mieszadła wykonuje 150 obrotów/minutę. Jako katalizator polikondensacji stosuje się trójtlenek antymonu w ilości 0,04% wagowych w odniesieniu do dwumetylotereftalanu. W celu związania octanu cynkowego, znajdującego się nadal w mieszaninie, stosuje się dodatek fosforynu trójnonylofenylu w ilości 0,1% wagowych w odniesieniu do tereftalanu dwumetylu. Wstępny kondensat kieruje się do wymiennika ciepła w ilości 10 części na 1 część produktu odprowadzanego z reaktora. Glikol etylenowy w postaci par odprowadza się w ilości 37 kg/godzinę. Produkt wstępnej kondensacji odprowadza się z reaktora w ilości 135 kg/godzinę w temperaturze 260°C. Lepkość właściwa produktu wynosi około 0,14, a średni ciężar właściwy 1,17 kg/litr.

Przykład II. Do reaktora uwidocznionego na fig. 1 wprowadza się w ciągu 1 godziny 5 kg tereftalanu dwu-2-hydroksyetylu, stanowiącego produkt transestryfikacji glikolu etylenowego i tereftalanu dwumetylu, prowadzonej z katalizatorem jak w przykładzie I. Kondensat wstępny ma stopień polimeryzacji 2,0. W płaszczu grzejnym reaktora znajduje się czynnik grzejny o temperaturze 270°C. Ciśnienie wewnątrz reaktora wynosi 50 torów, a objętość cieczy w naczyniu 18 litrów. Mieszadło wykonuje 150 obrotów/minutę. Do reaktora dodaje się trójtlenek antymonu i fosforyn trójnonylofenylu, jak w przykładzie I. Stosunek ilości wstępnego produktu kondensacji do ilości produktu zawracanego przez wymiennik wynosi 1:20. Glikol etylenowy odprowadza się z reaktora w ilości 0,7 kg/godzinę, a produkt wstępny kondensacji w ilości 4,3 kg/godzinę, w temperaturze 265°C. Lepkość właściwa produktu wynosi około 0,18, a przeciętny ciężar właściwy 1,17 kg/litr.

Przykład III. Jako produkt wyjściowy do procesu drugiej polikondensacji, do reaktora uwidocznionego na fig. 4 wprowadza się politereftalanu etyleno o lepkości właściwej 0,14 i stopniu polimeryzacji około 10, otrzymany w sposób opisany w przykładach I i II. W ciągu 1 godziny do reaktora wprowadza się 135 kg polikondensatu. W reaktorze objętość cieczy wynosi 340 litrów, temperatura przy wlocie do reaktora wynosi 260°C. Mieszadło wykonuje 10 obrotów/minutę, a polikondensat przebywa w reaktorze w ciągu 3,4 godzin. Ciśnienie w reaktorze wynosi 3 tory, a glikol etylenowy odprowadza się w postaci pary w ilości 4 kg/godzinę. Produkt polikondensacji odprowadza się z reaktora w temperaturze 275°C. Lepkość właściwa produktu wynosi 0,45, a stopień polimeryzacji około 51.

Przykład IV. Jako substancję wyjściową stosuje się polikondensat politereftalanu etylenowy o lepkości 0,18 i stopniu polimeryzacji około 15, otrzymany w sposób opisany w przykładach I i II, wprowadza się do reaktora drugiego stopnia polikondensacji w ilości 4,3 kg/godzinę. Objętość cieczy w reaktorze wynosi 12 litrów, a temperatura przy wlocie do reaktora 265°C. Mieszadło wykonuje 6 obrotów/minutę i polikondensat przebywa w reaktorze 3,4 godziny. Ciśnienie w reaktorze wynosi 2 tory, glikol etylenowy odprowadza się w postaci pary w ilości 0,125 kg/godzinę. Produkt polikondensacji odprowadza się w temperaturze 275°C. Lepkość właściwa produktu wynosi 0,52, a stopień polimeryzacji około 71.

Przykład V. Proces drugiej polikondensacji prowadzi się w reaktorze uwidocznionym na fig. 4. Jako produkt wyjściowy stosuje się polikondensat politereftalanu etyleno otrzymany w sposób opisany w przykładach I i II, mający lepkość właściwą 0,14 i stopień kondensacji około 10. Polikondensat wprowadza się w ilości 375 kg/godzinę. Objętość cieczy w reaktorze wynosi 1240 litrów, a temperatura przy wlocie do reaktora 265°C. Mieszadło wykonuje 10 obrotów/minutę i polikondensat przebywa w reaktorze 4 godziny. W reaktorze utrzymuje się ciśnienie 2 tory i glikol etylenowy odprowadza w postaci pary w ilości 12 kg/godzinę. Produkt polikondensacji odprowadza się z reaktora w temperaturze 275°C. Lepkość właściwa produktu wynosi 0,47, a stopień polimeryzacji około 62.

Otrzymany produkt można jeszcze poddawać dalszej polikondensacji, co jednak nie wchodzi już w zakres wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób wytwarzania poliestrów, zwłaszcza politereftalanu etyleno, w którym w pierwszym stadium procesu tereftalan dwumetylu przeestryfikowuje się glikolem etylenowym w obecności katalizatora procesu przeestryfikowywania i oddestylowuje powstający podczas tej reakcji metanol, a następnie otrzymany tereftalan bis-2-hydroksyetyleno ewentualnie w obecności katalizatora polimeryzacji, poddaje kilkustopniowemu procesowi polikondensacji, z równoczesnym odprowadzaniem odszczepionego glikolu, przy czym od procesu przeestryfikowywania aż do ostatniego stopnia procesu polikondensacji, w każdym stopniu stosuje się temperaturę wyższą, a ciśnienie niższe niż w poprzednim stopniu procesu, **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną, zawierającą na 1 mol tereftalanu dwumetylu 1,5—2,0 moli glikolu etylenowego, w stadium przeestryfikowywania prowadzi się przez kilka oddzielnych od siebie, poziomych i obok siebie położonych stref reakcji, w których temperatura wzrasta stopniowo aż do temperatury procesu polikondensacji, przy czym powstający podczas reakcji metanol odprowadza się oddzielnie z każdej strefy reakcji, zaś glikol odparowujący razem z metanolem skrapla się, oddziela od metanolu i następnie oddzielnie zawraca do strefy przeestryfikowywania, a produkt reakcji, składający się głównie z tereftalanu bis-2-hydroksyetyleno i produktu jego wstępnej polikondensacji poddaje się procesowi polikondensacji w kilku kolejno po sobie następujących stopniach, przy czym w co najmniej jednym stopniu proces polikondensacji prowadzi się w kilku poziomych, kolejno po sobie następujących strefach reakcji o stopniowo wzrastającej temperaturze.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę reakcyjną, która na 1 mol tereftalanu dwumetylu zawiera około 1,80 mola glikolu etylenowego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że proces przeestryfikowania prowadzi się zasadniczo pod ciśnieniem atmosferycznym w mniej niż 10, a korzystnie w 5—7 komorach reakcyjnych, przy czym temperatura w kolejnych strefach reakcji wzrasta od 160—180°C do najwyższej 250°C, a czas trwania reakcji wynosi 4—6 godzin.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że proces w pierwszym stopniu polikondensacji prowadzi się w temperaturze 255—270°C, pod ciśnieniem 25—150 torów, w ciągu 3 godzin.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że proces w drugim stopniu polikondensacji prowadzi się w temperaturze 260—280°C, pod ciśnieniem 3 torów, w ciągu 3 godzin.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że proces w trzecim stopniu polikondensacji prowadzi się w temperaturze 275°C, pod ciśnieniem 0,3—0,1 tora, w ciągu 2—3 godzin.

7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że procesy w drugim i trzecim stopniu polikondensacji prowadzi się w temperaturze stopniowo wzrastającej.

8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że w procesie przeestryfikowywania jako katalizator stosuje się octan cynku w ilości około 0,056% wagowych w stosunku do tereftalanu dwumetylu.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że w celu zniwelowania działania octanu cynku pozostającego w produkcie po przeestryfikowaniu, do mieszaniny w pierwszym stopniu polikondensacji dodaje się fosforynu alkilowego lub alkiloarylowego w ilości 0,15% wagowych w stosunku do tereftalanu dwumetylu.

10. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że w pierwszym stopniu polikondensacji dodatkowo stosuje się również jako katalizator związku cyny lub antymonu, korzystnie trójtlenek antymonu w ilości 0,04% wagowych w stosunku do tereftalanu dwumetylu.

11. Urządzenie do przeprowadzania pierwszego stopnia polikondensacji według zastrz. 1—10, mające postać walcowatego, pionowego reaktora z mieszadłem, doprowadzającym przewodem i króćcem spustowym, **znamiennie tym**, że na wewnętrznych ścianach reaktora (1) ma szereg przymocowanych pionowych płyt kierujących (3) i wewnątrz reaktora (1) jest za pomocą płyty przegrodowej (11), mającej co najmniej jeden otwór, podzielone na dwie pionowe komory umieszczone jedna nad drugą, przy czym w obu tych komorach znajduje się mieszadło (5), zaś reaktor (1) jest połączony w obieg z wymiennikiem ciepła (14).

12. Urządzenie według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że przewód doprowadzający (8) znajduje się w górnej części, a króciec spustowy (17) w dolnej części reaktora (1).

13. Urządzenie według zastrz. 11 i 12, **znamiennie tym**, że płyta przegrodowa (11) ma postać płaskiej lub korzystnie stożkowo wygiętej tarczy ze środkowym otworem (12), przy czym w małej odległości powyżej otworu (12) do wału (4) mieszadła jest przymocowana tarcza (21) tak, że pomiędzy nią i płytą przegrodową (11) powstaje pierścieniowa luka.

14. Urządzenie według zastrz. 11—13, **znamiennie tym**, że jeden przewód łączący wymiennik (14) z reaktorem (1) uchodzi do górnej komory reaktora (1), zaś drugi przewód łączący w postaci przewodu (13) przechodzi przez dolną komorę reaktora (1) i płytę przegrodową (11) do górnej komory reaktora (1).

15. Urządzenie według zastrz. 11—14, **znamiennie tym**, że zawiera mieszadło składające się z wału (4) i łopatek (5) umieszczonych gwiazdźdzo.

16. Urządzenie według zastrz. 15, **znamiennie tym**, że średnica łopatek (5) jest mniejsza od średnicy otworu (12) w płycie przegrodowej (11).

17. Urządzenie według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że reaktor (1) jest wyposażony w płaszcz grzejny (2) i przewód (7) łączący reaktor (1) ze źródłem zmniejszonego ciśnienia.

18. Urządzenie do przeprowadzania drugiego stopnia polikondensacji według zastrz. 1—10, mające postać reaktora leżącego, wyposażonego w środkowy wał łopatkowego mieszadła, **znamiennie tym**, że reaktor (1') jest za pomocą pionowych płyt przegrodowych (5', 5a') podzielony na szereg leżących obok siebie komór, przy czym płyty przegrodowe (5', 5a') sięgają nieco poniżej wewnętrznej ściany górnej reaktora (1') i w dolnym końcu mają wykonane otwory (6') dla przepływu cieczy, a łopatki (8', 8a') mieszadła miały postać kołowych tarcz sięgających w pobliżu ścian reaktora (1').

19. Urządzenie według zastrz. 18, **znamiennie tym**, że pojedyncze płyty przegrodowe (5a') są wykonane jako cieplnie izolujące.

20. Urządzenie według zastrz. 18 i 19, **znamiennie tym**, że łopatki (8') mieszadła tworzą nieprzerwaną przy płytach przegrodowych i sięgającą na całą długość reaktora spiralę, przy czym każdy element łopatki ma w przybliżeniu kształt półkola.

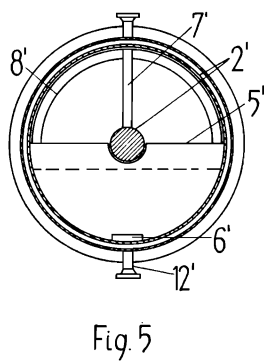
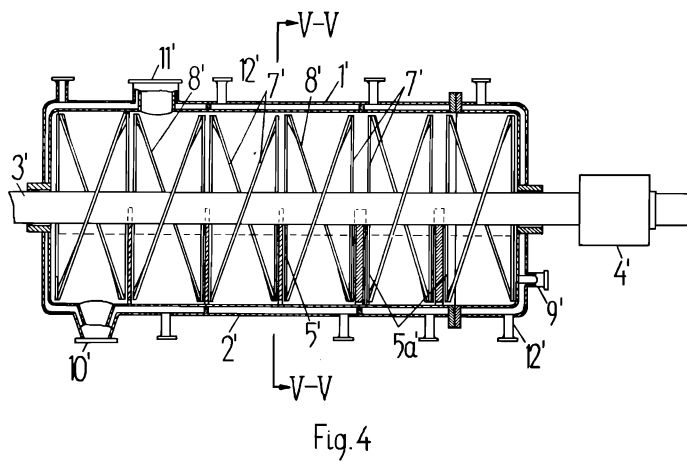
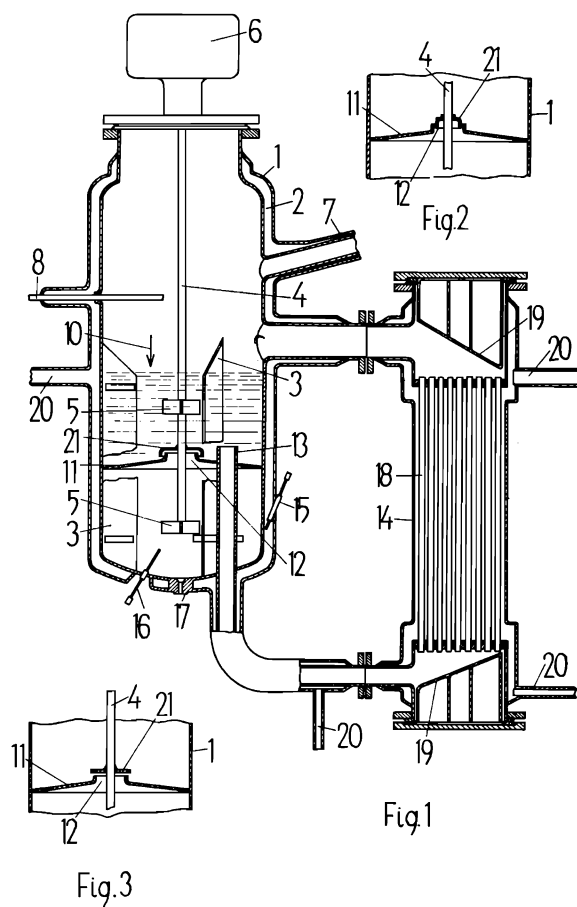
21. Urządzenie według zastrz. 18 i 19, **znamiennie tym**, że łopatki (8a') są równoległe do siebie i tworzą kąt ostry z ścianami reaktora.

22. Urządzenie według zastrz. 18—21, **znamiennie tym**, że łopatki (8a') mają na obwodzie liczne ramiona mieszające (14').

23. Urządzenie według zastrz. 18—22, **znamiennie tym**, że przepływowe otwory (6') w sąsiadujących ze sobą płytach przegrodowych (5') są względem siebie przesunięte.

24. Urządzenie według zastrz. 18—23, **znamiennie tym**, że reaktor (1') jest wyposażony w płaszcz grzejny (2') podzielony na segmenty, w których temperatura może być niezależnie regulowana, a przegrody dzielące płaszcz grzejny na segmenty są umieszczone na wysokości poszczególnych płyt przegrodowych (5', 5a').

25. Urządzenie według zastrz. 18—24, **znamiennie tym**, że przewód (9') doprowadzający do reaktora (1') produkt kondensacji stanowiący produkt wyjściowy oraz przewód (10') do odprowadzania produktu z reaktora (1') są umieszczone na przeciwległych ścianach czołowych reaktora (1'), a górna część reaktora (1') łączy się przewodem (11') ze źródłem obniżonego ciśnienia.



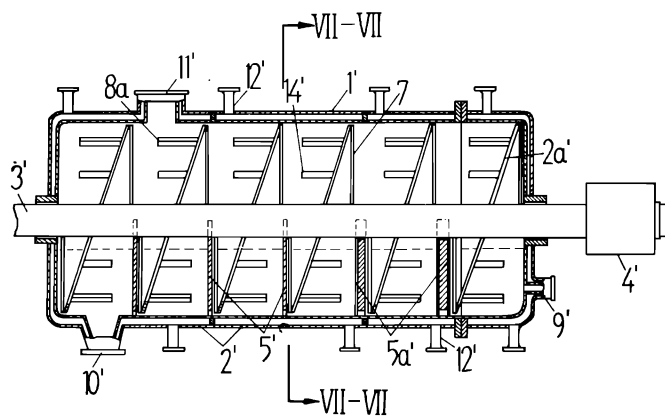


Fig. 6

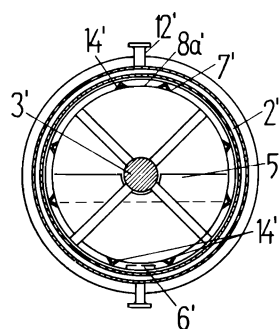


Fig. 7