

[21] 申请号 200780045491. X

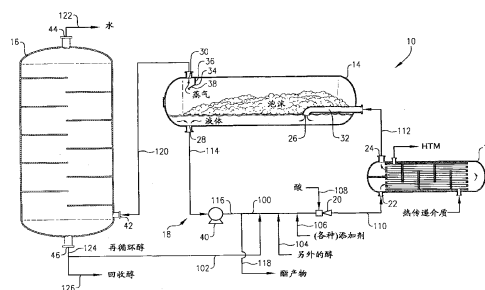
C08G 63/78 (2006.01)

[11] 公开号 CN 101553309A

[72] 发明人 B·R·德布勒因

权利要求书 5 页 说明书 15 页 附图 1 页

本发明涉及一种聚酯制备方法，所述方法采用使用水平延伸的酯化容器作为酯化反应器和/或蒸气-液体离析容器的酯化体系。



1. 一种方法, 所述方法包括: 在限定在酯化容器内的酯化区中对反应介质进行酯化, 其中所述酯化容器的长径比(L:D)小于约 10:1, 其中所述反应介质基本水平地流经所述酯化容器。

2. 权利要求 1 的方法, 所述方法进一步包括任选在所述酯化容器中搅拌所述反应介质, 其中机械搅拌提供小于约 50% 的所述搅拌。

3. 权利要求 1 的方法, 所述方法进一步包括任选向所述酯化容器中的所述反应介质中加入热量, 其中加至所述酯化容器中的所述反应介质中的热量小于约 20BTU/磅。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所述酯化容器是水平延伸的。

5. 权利要求 1 的方法, 其中所述酯化容器的长径比在约 1.25:1 至约 8:1 的范围内。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述反应介质在所述酯化容器中的平均深度小于约 0.75D。

7. 权利要求 1 的方法, 其中所述酯化容器的长径比在约 1.5:1 至约 6:1 的范围内, 其中所述反应介质在所述酯化容器中的平均深度小于约 0.5D。

8. 权利要求 1 的方法, 其中所述反应介质经流体入口进入所述酯化容器中且经液体出口离开所述酯化容器, 其中所述液体出口与所述流体入口在水平方向上间隔至少 1.25D。

9. 权利要求 8 的方法, 其中蒸气通常在所述反应介质的上方流经所述酯化容器。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所述蒸气经蒸气出口离开所述酯化容器, 所述蒸气出口与所述流体入口在水平方向上间隔至少约 1.25D 且与所述液体出口在垂直方向上间隔至少约 0.5D。

11. 权利要求 10 的方法, 其中所述酯化容器包括向下伸展的折流板, 所述蒸气在离开所述蒸气出口前必须在所述折流板周围流动。

12. 权利要求 10 的方法, 其中在所述酯化容器中产生泡沫, 其中基本没有泡沫经所述蒸气或液体出口离开所述酯化容器。

13. 权利要求 1 的方法, 其中所述反应介质进入所述酯化容器, 所述反应介质的转化率为至少约 50%。

14. 权利要求 1 的方法, 其中所述反应介质在所述酯化容器中的停留时间小于约 45 分钟。

15. 权利要求 1 的方法, 所述方法进一步包括在将所述反应介质引入所述酯化容器中前, 在换热器中加热所述反应介质, 其中在所述换热器中所述反应介质的转化率增加了至少约 5 个百分点。

16. 权利要求 15 的方法, 其中所述反应介质离开所述换热器并进入所述酯化容器, 所述反应介质的转化率为至少约 50%。

17. 权利要求 16 的方法, 其中在所述酯化容器中所述反应介质的转化率增加了至少约 2 个百分点。

18. 权利要求 15 的方法, 其中在所述换热器中所述反应介质的温度增加了至少约 50°F。

19. 权利要求 15 的方法, 其中所述反应介质在所述换热器中的停留时间小于约 60 分钟。

20. 权利要求 15 的方法, 其中所述换热器包括至少部分地被热传递介质环绕的管子, 其中所述反应介质流经所述管子。

21. 权利要求 20 的方法, 其中所述酯化容器的体积大于由所述换热器的所有管子限定的总内体积。

22. 权利要求 1 的方法, 所述方法进一步包括将所述反应介质的至少部分液相从所述酯化容器的液体出口经再循环回路运送至所述酯化容器的流体入口。

23. 权利要求 22 的方法, 其中所述酯化容器的总体积为由所述再循环回路限定的总内体积的至少约 50%。

24. 权利要求 22 的方法, 其中所述酯化容器的总体积为由所述再循环回路限定的总内体积的至少约 75%。

25. 权利要求 22 的方法，其中所述再循环回路包括在将所述反应介质引入所述酯化容器中之前用于加热所述反应介质的换热器和用于泵送所述至少部分所述液相的再循环泵。

26. 权利要求 22 的方法，所述方法进一步包括从所述再循环回路取出所述液相的产物部分并在下游酯化区对至少部分所述产物部分进行进一步的酯化和/或在下游缩聚区对所述产物部分进行缩聚。

27. 权利要求 22 的方法，所述方法进一步包括将酸引至所述再循环回路中。

28. 权利要求 27 的方法，其中当引入所述再循环回路时，所述酸为固体，其中所述液相有助于溶解所述酸。

29. 权利要求 27 的方法，所述方法进一步包括将醇引至所述再循环回路中。

30. 权利要求 1 的方法，其中所述反应介质包括酸和醇。

31. 权利要求 30 的方法，其中所述酸包括对苯二甲酸且所述醇包括乙二醇。

32. 一种方法，所述方法包括：

(a)在酯化反应器中对反应介质进行酯化，从而制备第一产物；

(b)将至少部分所述第一产物引入离析容器中；

(c)从所述离析容器中取出单独的液体和蒸气产物；和

(d)将至少部分取出的液相经再循环回路送至所述第一酯化反应器中，其中由所述离析容器限定的内体积为由所述再循环回路和所述酯化反应器限定的总内体积的至少约 50%。

33. 权利要求 32 的方法，其中由所述离析容器限定的内体积为由所述再循环回路和所述酯化反应器限定的总内体积的至少约 75%。

34. 权利要求 32 的方法，其中由所述离析容器限定的内体积为由所述再循环回路和所述酯化反应器限定的总内体积的至少约 150%。

35. 权利要求 32 的方法，其中所述离析容器水平延伸且其长径比(L:D)在约 1.25:1 至约 8:1 的范围内。

36. 权利要求 32 的方法，其中所述反应介质在所述酯化反应器中被加热了至少 50°F。

37. 权利要求 32 的方法，其中所述第一产物的转化率为至少约 50%。

38. 权利要求 32 的方法，其中所述反应介质在所述酯化反应器中的平均停留时间小于约 60 分钟。

39. 权利要求 32 的方法，其中所述液体在所述离析容器中的平均停留时间小于约 45 分钟。

40. 权利要求 32 的方法，在所述离析容器中对至少部分所述第一产物进行进一步的酯化，从而制备转化率高于所述第一产物转化率至少 2 个百分点的第二产物。

41. 一种设备，所述设备包括：限定了流体入口、液体出口和蒸气出口的离析容器，其中所述离析容器沿着基本水平的轴延伸，其中所述离析容器的长径比(L:D)小于约 10:1，其中所述流体入口与所述液体和蒸气出口在水平方向上间隔至少约 1.25D，其中所述蒸气和液体出口彼此在垂直方向上间隔至少约 0.5D。

42. 权利要求 41 的设备，其中所述离析容器的长径比在约 1.25:1 至约 8:1 的范围内。

43. 权利要求 41 的设备，所述设备进一步包括连接在所述离析容器上与所述流体入口流体连通的流体分配器，其中所述流体分配器限定了至少一个通常朝下的排出物开口。

44. 权利要求 41 的设备，所述设备进一步包括连接在离析容器上并在离析容器中向下伸展的折流板，其中所述折流板通常被置于所述流体入口和所述蒸气出口之间并与所述流体入口相比更接近于所述蒸气出口，其中所述折流板存在与所述离析容器的底部在垂直方向上间隔至少约 0.25D 的底部边缘。

45. 权利要求 41 的设备，所述设备进一步包括限定了反应器入口、反应器出口和从所述反应器入口到所述反应器出口的流动通道的

反应器，其中所述反应器出口与所述流体入口以流体连通方式相连接，其中限定在所述离析容器内的体积大于由所述流动通道限定的体积。

46. 权利要求 45 的设备，其中所述反应器为包含位于壳内的许多管子的换热器，其中所述管子限定了至少部分所述流动通道。

47. 权利要求 46 的设备，所述设备进一步包括用于提供在所述液体出口和所述反应器入口间流体连通的再循环回路，其中限定在所述离析容器内的体积为由所述再循环回路和所述流动通道限定的总体积的至少约 50%。

采用水平延伸的酯化容器的聚酯制备体系

发明背景

1.发明领域

本发明涉及一种制备熔融相聚酯的体系。另一方面，本发明涉及一种使用水平延伸的容器进行酯化和/或蒸气-液体离析(disengagement)的酯化体系。

2.现有技术描述

熔融相聚合可用于制备各种聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。PET 广泛用于饮料、食品及其他包装物中，也用于合成纤维和树脂中。工艺技术的进步和需求的增长导致了 PET 制备和销售的市场竞争不断增加。因此，希望有用于制备 PET 的低成本、高效率的方法。

一般来讲，熔融相聚酯的制备设备(facilities)(包括用于制备 PET 的那些)采用酯化阶段和缩聚阶段。在所述酯化阶段，聚合物原料(即反应物)转化为聚酯单体和/或低聚物。在所述缩聚阶段，离开酯化阶段的聚酯单体转化为具有所需最终链长的聚合物产物。

在大多数常规熔融相聚酯制备设备中，在一个或更多个机械搅拌反应器(例如连续搅拌釜式反应器(CSTRs))中进行酯化。但 CSTRs 和其他机械搅拌反应器具有很多缺点，对于整个聚酯制备设备而言，这些缺点可引起资金、操作和/或维护成本的增加。例如，通常与 CSTRs 相关的各种机械搅拌器和各种控制设备是复杂昂贵的且需要仔细维护。此外，常规 CSTRs 通常采用内部换热管，该换热管占据反应器内体积的一部分。为了补偿有效反应器体积的损失，具有内部换热管的 CSTRs 需要更大的总体积，这增加了资金成本。此外，通常与 CSTRs 相关的内部换热盘管会不合需要地干扰容器中反应介质的流型，从而引起转化率的损失。为了提高产物的转化率，许多常规的聚酯制备设

备已采用了多个串联操作的 CSTRs, 这进一步增加了资金和操作两者的成本。

因此, 需要有一种使耗资、操作和维护成本最小化而产物转化率最大化的高效聚酯工艺。

发明概述

在本发明的一个实施方案中, 提供了一种方法, 所述方法包括: 在限定在酯化容器内的酯化区中对反应介质进行酯化, 其中所述酯化容器的长径比小于约 10:1, 其中所述反应介质基本水平地流经所述酯化容器。

在本发明的另一个实施方案中, 提供了一种方法, 所述方法包括: (a) 在酯化反应器中对反应介质进行酯化, 从而制备第一产物; (b) 将至少部分所述第一产物引入离析容器中; (c) 从离析容器中取出单独的液体和蒸气产物; 和 (d) 将至少部分取出的液相经再循环回路送回至第一酯化反应器中, 其中由离析容器限定的内体积为由再循环回路和酯化反应器限定的总内体积的至少约 50%。

在本发明的又一个实施方案中, 提供了一种限定了流体入口、液体出口和蒸气出口的离析容器。所述离析容器沿着基本水平的轴延伸且其长径比小于约 10:1。所述流体入口与所述液体和蒸气出口在水平方向上间隔至少约 1.25D 且所述蒸气和液体出口相互在垂直方向上间隔至少约 0.5D。

附图简述

根据附图, 以下详细描述了本发明的某些实施方案, 其中:

图 1 是按照本发明的一个实施方案构建的酯化体系的图示且适用于熔融相聚酯制备设备。

详细描述

本发明可用于能由各种起始物质制备各种聚酯的熔融相聚酯制

备设备中。本文使用的术语“聚酯”还包括聚酯衍生物,例如聚醚酯、聚酯酰胺和聚醚酯酰胺。可按照本发明制备的熔融相聚酯的实例包括但不限于聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的均聚物和共聚物、PETG(用1,4-环己烷-二甲醇(CHDM)共聚单体改性的PET)、全芳族或液晶聚酯、生物可降解聚酯(例如包含丁二醇、对苯二甲酸和己二酸残基的那些)、聚(对苯二甲酸环己二亚甲酯)的均聚物和共聚物以及CHDM和环己烷二羧酸或环己烷二羧酸二甲酯的均聚物和共聚物。

在本发明的一个实施方案中,在工艺的初始阶段对包含至少一种醇和至少一种酸的聚酯起始物质进行酯化。所述酸起始物质可为二羧酸,使得最终聚酯产物包含至少一个具有约4至约15或8至12个碳原子的二羧酸残基。适用于本发明的二羧酸的实例包括但不限于对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、环己烷二甲酸、环己烷二乙酸、联苯-4,4'-二甲酸、联苯-3,4'-二甲酸、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(2,2-dimethyl-1,3-propanediol)、二羧酸(dicarboxylic acid)、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸及其混合物。在一个实施方案中,所述酸起始物质可为对应的酯,例如对苯二甲酸二甲酯而不是对苯二甲酸。

所述醇起始物质可为二醇,使得最终聚酯产物可包含至少一个二醇残基,例如源于具有约3至约25个碳原子或6至20个碳原子的脂环族二醇的那些二醇。合适的二醇可包括但不限于乙二醇(EG)、二甘醇、三甘醇、1,4-环己烷-二甲醇、丙-1,3-二醇、丁-1,4-二醇、戊-1,5-二醇、己-1,6-二醇、新戊二醇、3-甲基-2,4-戊二醇、2-甲基-1,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、1,3-己二醇、1,4-二-(羟基乙氧基)苯、2,2-双-(4-羟基环己基)-丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基-环丁烷、2,2,4,4-四甲基-环丁二醇、2,2-双-(3-羟基乙氧基苯基)-丙烷、2,2-双-(4-羟基-丙氧基苯基)-丙烷、异山梨醇、氢醌、BDS-(2,2-(磺酰基双)4,1-亚苯基氧基))双(乙醇)及其混合物。

此外,在一个实施方案中,起始物质可包含一种或更多种共聚单

体。合适的共聚单体可包括例如对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸二甲酯、2,6-萘二羧酸二甲酯、2,6-萘-二甲酸、乙二醇、二甘醇、1,4-环己烷-二甲醇(CHDM)、1,4-丁二醇、聚(1,4-二醇)、顺-DMCD、偏苯三酸酐、环己烷-1,4-二甲酸二甲酯、萘烷-2,6-二甲酸二甲酯、萘烷二甲醇、十氢萘 2,6-二甲酸酯、2,6-二羟基甲基-十氢萘、氢醌、羟基苯甲酸及其混合物。

按照本发明的一个实施方案，可将一种或更多种添加剂在工艺的一个或更多个位置处加至起始物质聚酯和/或聚酯前体中。合适的添加剂可包括例如三官能或四官能共聚单体，例如偏苯三酸酐、三羟甲基丙烷、均苯四酸二酐、季戊四醇或其他多元酸或多元醇；交联剂或支化剂；着色剂；调色剂；颜料；炭黑；玻璃纤维；填充剂；抗冲改性剂；抗氧剂；UV吸收剂化合物和除氧剂化合物。

一般来讲，按照本发明的一个实施方案的聚酯制备方法可包括两个主要阶段。第一阶段起始物质(本文中也称为“原料”或“反应物”)反应为单体和/或低聚物。第二阶段单体和/或低聚物进一步反应为最终聚酯产物。

如果进入第一阶段的起始物质包括酸端基，例如对苯二甲酸或间苯二甲酸，那么第一阶段被称为酯化。如果起始物质具有甲基端基，例如对苯二甲酸二甲酯或间苯二甲酸二甲酯，那么第一阶段被称为酯交换或酯转移。为了简化起见，本文中使用的术语“酯化”包括酯化反应和酯交换反应，但应理解酯化和酯交换取决于起始物质。按照本发明的一个实施方案，酯化可在约 220°C 至约 300°C 或约 235°C 至约 280°C 或 245°C 至 270°C 下和小于约 25psig 的压力下或约 1psig 至约 10psig 的压力下或 2psig 至 5psig 压力下发生。在一个实施方案中，离开酯化阶段的单体和/或低聚物的平均链长可小于约 25，为约 1 至约 20 或 5 至 15。

该方法的第二阶段可被称为缩聚阶段。缩聚阶段可为单步法或可被分为预缩聚(或预聚合)步骤和终(或最后的)缩聚步骤。一般来讲，经

过多级缩聚工艺可制备更长链的聚合物。缩聚阶段可在约 220°C 至约 350°C 或约 240°C 至约 320°C 和负压(如真空)下进行。当以二级工艺进行缩聚时,预聚合(或预聚物)反应器可将离开酯化阶段的单体转化为平均链长为约 2 至约 40、约 5 至约 35 或 10 至 30 的低聚物。然后终反应器将低聚物/聚合物混合物转化为具有所需平均链长的最终聚合物产物。

按照本发明的一个实施方案,酯化阶段可在包含至少一个酯化区和至少一个蒸馏区的酯化体系中进行。在酯化区对反应物进行酯化,从而制备蒸气副产物和包含聚酯单体和/或低聚物的液体产物。离开酯化区的液体产物的产物部分可离开酯化体系用于下游加工,而离开酯化区的液体产物的再循环部分可被再循环回至酯化区的入口。可将离开酯化区的至少部分蒸气副产物送至蒸馏区,在蒸馏区中可将蒸气副产物的水和醇组分分离。可将离开蒸馏区的分离的醇的一部分与离开酯化区的液体产物的再循环部分再组合。然后在接受另外量的反应物和/或添加剂后,将所得组合流再引至酯化区中。

在本发明的一个实施方案中,至少部分酯化区可由对在其中加工的反应介质的液相给予微弱机械搅拌或不给予机械搅拌的设备限定。尽管在酯化区加工的反应介质的液相可借助流经限定酯化区的设备而被稍微搅拌,但在本发明的一个实施方案中,在酯化区中加工的液相反应介质的搅拌有小于约 50%、小于约 25%、小于约 10%、小于约 5% 或 0% 由机械搅拌提供。这与常规酯化方法形成直接对比,常规酯化方法是在强烈的机械搅拌条件下,在一个或更多个连续搅拌箱式反应器(CSTRs)中进行。

如下进一步地详细讨论,本发明采用了简单、可靠和便宜的设备用于进行酯化。例如,在本发明的一个实施方案中,至少部分酯化区可限定在简单、可靠和较便宜的加热器(例如管壳式换热器)内。此外,在另一个实施方案中,至少部分酯化区可限定在简单、可靠和较便宜的不搅拌的酯化容器内。

现在参照图 1, 按照本发明的一个实施方案构建的酯化体系 10 表示为通常包括换热器 12、酯化容器 14、蒸馏塔 16 和再循环回路 18。一般来讲, 在酯化体系 10 中进行的方法包括以下主要步骤(broad step): (1)将酯化进料引至换热器 12 中; (2)在换热器 12 中加热和部分地酯化所述酯化进料; (3)将加热并部分酯化的产物的至少部分从换热器 12 中引至酯化容器 14 中; (4)在酯化容器 14 中进一步酯化来自换热器 12 的部分酯化的产物; (5)在酯化容器 14 中从蒸气副产物中分离液体产物; (6)将至少部分蒸气副产物从酯化容器 14 中引至蒸馏塔 16 中; (7)在蒸馏塔 16 中将蒸气副产物分离为以水为主的塔顶馏出物流和以醇为主的塔底馏出物流; (8)将液体产物的再循环部分经再循环回路 18 从酯化容器 14 送回至换热器 12 中; (9)当液体产物的再循环部分流经再循环回路 18 时, 向其中加入来自蒸馏塔 16 的再循环醇、新鲜醇、(各种)添加剂和/或酸; 和(10)从酯化容器 14 中取出液体产物的产物部分用于进一步的下游加工。

如上所述, 酯化可在酯化体系 10 的换热器 12 和酯化容器 14 两者中进行。由于酯化可在换热器 12 和酯化容器 14 两者中进行, 故每件装置都可被称为“酯化反应器”, 各“酯化反应器”限定了“酯化区”的一部分。但由于换热器 12 具有加热在此加工的反应介质的附加功能, 故换热器 12 也被称为限定“加热区”的“加热器”。此外, 由于酯化容器 14 具有促进蒸气/液体离析的附加功能, 故酯化容器 14 也可被称为限定“离析区”的“离析容器”。现在将更详细地描述图 1 中说明的酯化体系 10 的结构和操作。

再次参照图 1, 以下将更详细讨论再循环液体产物流经再循环管道 100 的运送。如图 1 所说明的, 可将以下物质加至流经再循环管道 100 的再循环液体产物流中: (a)经管道 102 引入的再循环醇; (b)经管道 104 引入的另外的新鲜醇; 和(c)经管道 106 引入的一种或更多种添加剂。在另一个实施方案中, 可将管道 102、104 和/或 106 中一种或更多种流的至少部分加至在管道 114 中离开酯化容器 14 的流中, 以下

将对此进行详细讨论。在又一个实施方案中，可将管道 102、104 和/或 106 中一种或更多种流的至少部分直接引至仍待讨论的再循环泵 40 中。管道 102 和 104 中的再循环醇和新鲜醇可为以上讨论的适合用作本发明体系中的起始物质的任何醇。根据一个实施方案，再循环醇和/或新鲜醇可为乙二醇。管道 106 中的一种或更多种添加剂可为以上讨论的适用于本发明体系中的任何添加剂。

也可将来自管道 108 的另外的酸加至流经再循环管道 100 的流中。经管道 108 引入再循环管道 100 中的酸可为以上讨论的适合用作本发明体系中起始物质的任何酸。管道 108 中的酸可为液体、浆体、糊剂或干燥固体形式。在一个实施方案中，管道 108 中的酸可为对苯二甲酸的固体颗粒。

在本发明的一个实施方案中，将管道 108 中的酸以基本干燥的固体小颗粒(如粉末)形式加至管道 100 中的再循环流中。在这样一个实施方案中，加至管道 100 中的酸可包含小于约 5%重量、小于约 2%重量或小于 1%重量的液体。加入干燥酸的该方法可消除对复杂且昂贵的机械搅拌釜的需求，所述机械搅拌釜传统上用于在将所得混合物引至酯化工艺前将固体酸颗粒转化为糊剂或浆体。

如图 1 所说明的，可采用减压器 20 使固体酸反应物不必以糊剂或浆体形式直接加至再循环管道 100 中。在本发明的一个实施方案中，可将固体酸反应物在再循环流的压力减小的位置处经减压器 20 加至再循环管道 100 中。减压器 20 可为本领域已知的能降低主要流体流的压力从而可将物质经邻近减压区的开口加至减压流的任何装置。喷射器是适合用作减压器 20 的装置的一个实例。

如图 1 所示，可将管道 108 中的固体酸反应物加至另外的醇和添加剂注入位置下游的再循环回路 18 中。此外，为了在固体酸颗粒降入再循环流中时促进固体酸颗粒的溶解，将固体酸反应物引至再循环管道 100 的顶部是有利的。存在于再循环流中的聚酯单体和/或低聚物也可促进加至再循环管道 100 中的固体酸颗粒的溶解。在本发明的一

个实施方案中，再循环管道 100 中的流的平均链长在约 1 至约 20、约 2 至约 18 或 5 至 15 的范围内。

一般来讲，加至再循环管道 100 中的再循环流中的醇和酸的量可为提供所需制备速率和所需醇与酸比率所必需的任何量。在本发明的一个实施方案中，离开再循环管道 100 的酯化进料流的醇与酸的摩尔比率在约 1.005:1 至约 10:1、约 1.01:1 至约 8:1 或 1.05:1 至 6:1 的范围内。

可将离开再循环管道 100 和/或减压器 20 的组合流作为酯化进料经进料管道 110 引至换热器 12 的入口 22 中。在换热器 12 中，将酯化进料/反应介质加热并对其采取酯化条件。按照本发明的一个实施方案，在换热器 12 的入口 22 和出口 24 间的反应介质的温度增加了至少约 50°F、至少约 75°F 或至少 85°F。一般来讲，进入换热器 12 的入口 22 的酯化进料的温度可在约 220°C 至约 260°C、约 230°C 至约 250°C 或 235°C 至 245°C 的范围内。一般来讲，离开换热器 12 的出口 24 的酯化产物的温度可在约 240°C 至约 320°C、约 255°C 至约 300°C 或 275°C 至 290°C 的范围内。换热器 12 中的反应介质的压力可维持在约 5 至约 50psig、约 10 至约 35psig 或 15 至 25psig 的范围内。

如上所讨论的，由于流经换热器 12 的至少部分反应介质可进行酯化，故换热器 12 也可被认为是酯化反应器。按照本发明进行的酯化的量可根据“转化率”来量化。本文中使用的术语“转化率”用于描述已对其进行酯化的液相流的性质，其中酯化的流的转化率是指已转化（即酯化）为酯基的初始酸端基的百分数。转化率可用转化的端基数目（即醇端基）除以端基的总数目（即醇加酸端基）来量化，以百分数表示。虽然本文中使用了转化率，但应理解描述化合物包含的单体单元的平均数目的平均链长也可适用于描述本发明的各流的性质。

按照一个实施方案，在换热器 12 中进行的酯化反应可使在入口 22 和出口 24 间的反应介质转化率增加至少约 5、至少约 10、至少约 15、至少约 20、至少约 30 或至少约 50 个百分点。一般来讲，引入换

热器 12 的入口 22 中的酯化进料流的转化率小于约 90%、小于约 75%、小于约 50%、小于约 25%、小于约 10%或小于 5%，而离开换热器 12 的出口 24 的酯化产物流的转化率为至少约 50%、至少约 60%、至少约 70%、至少约 75%、至少约 80%、至少约 85%、至少约 95%或至少 98%。

在本发明的一个实施方案中，在换热器 12 中进行的酯化反应在相对于常规酯化方法明显减少的停留时间下发生。例如，流经换热器 12 的反应介质的平均停留时间可小于约 60 分钟、小于约 45 分钟、小于约 35 分钟或小于 20 分钟。该较短的停留时间甚至可在高的工业规模化生产速率下获得。因此，在一个实施方案中，产物流以至少约 10,000 磅/小时(lb/h)、至少约 25,000lb/h、至少约 50,000lb/h 或至少约 100,000lb/h 的流动速率离开换热器 12 的出口 24。

现在来看换热器 12 的具体结构。按照本发明的一个实施方案，换热器 12 可为水平延伸的管壳式换热器。流经换热器 12 的内部流动通道由反应介质在被加热和酯化时流经的换热管限定。该内部流动通道可被认为是酯化体系 10 的“第一酯化区”。一般来讲，流经换热器的内部流动通道的总体积可在约 10 至约 1,500 立方英尺(ft³)、约 100 至约 800ft³或 200 至 600ft³的范围内。各换热管的平均内径可小于约 4 英寸或在约 0.25 至约 3 英寸或 0.5 至 2 英寸的范围内。

如图 1 所示，加热的热传递介质(HTM)流可进入换热器 12 的壳程且至少部分地环绕至少部分换热管以加热流经的反应介质。在本发明的一个实施方案中，与换热器 12 中的反应介质的加热相关的传热系数可在约 0.5 至约 200BTU/小时·°F·平方英尺(BTU/h·°F·ft²)、约 5 至约 100BTU/h·°F·ft²或 10 至 50BTU/h·°F·ft²的范围内。传递给换热器 12 中的反应介质的总热量可在约 100 至约 5,000BTU/磅反应介质(BTU/lb)、约 400 至约 2,000BTU/lb 或 600 至 1,500BTU/lb 的范围内。

如图 1 所述，可将经出口 24 离开换热器 12 的部分酯化的产物经管道 112 运送至酯化容器 14 中。可将管道 112 中的部分酯化的流经流

体入口 26 引入酯化容器 14 的内体积中。如上所讨论的,在酯化容器 14 中,对部分酯化的流进行进一步酯化和相分离。因此,限定在酯化容器内的内体积可被认为是“第二酯化区”和/或“离析区”。一般来讲,酯化容器 14 中的反应介质基本水平地流经内体积。当反应介质从流体入口 26 流走且进行酯化时,蒸气副产物从液相逸出并通常在液相上方流动。分离的液体产物可经液体出口 28 离开酯化容器 14,而分离的蒸气副产物可经蒸气出口 30 离开酯化容器 14。

在酯化容器 14 中进行的酯化反应可提高在此加工的反应介质的转化率,因此离开液体出口 28 的液体产物的转化率高出进入流体入口 26 的液体流的转化率至少约 1 个百分点、至少约 2 个百分点或至少 5 个百分点。一般来讲,离开酯化容器 14 的液体出口 28 的液体产物的转化率可为至少约 80%、至少约 85%、至少约 90%、至少 95%或至少约 98%。

在酯化容器 14 中获得的转化率可在较短的停留时间内且有少量的热输入或没有热输入下发生。例如,酯化容器 14 中的反应介质的平均停留时间可小于约 200 分钟、小于约 60 分钟、小于约 45 分钟、小于约 30 分钟或小于 15 分钟。此外,传递给酯化容器 14 中的反应介质的热量可小于约 100BTU/磅反应介质(BTU/lb)、小于约 20BTU/lb、小于约 5BTU/lb 或小于 1BTU/lb。

当酯化容器 14 中有微量热输入或没有热输入时,离开酯化容器 14 的液体出口 28 的液体产物的平均温度不超过经流体入口 26 进入酯化容器 14 的流体的平均温度约 50°C、约 30°C、约 20°C 或 15°C。一般来讲,离开酯化容器 14 的液体出口 28 的液体产物的平均温度可在约 220°C 至约 320°C、约 240°C 至约 300°C 或约 250°C 至约 275°C 的范围内。

现在来看酯化容器 14 的具体结构。在图 1 中说明的实施方案中,酯化容器 14 基本是空的、不带搅拌的、未加热的、通常为圆柱形的水平延伸的容器。酯化容器 14 的长径比(L:D)小于约 10:1,在约 1.25:1

至约 8:1、约 1.5:1 至约 6:1 或 2:1 至 4.5:1 的范围内。在一个实施方案中，流体入口 26、液体出口 28 和蒸气出口 30 以这样一种方式相互间隔：提供足够的酯化且增强气相、液相和泡沫相的离析/分离。例如，可将液体出口 28 和蒸气出口 30 与流体入口 26 在水平方向上间隔至少约 1.25D、至少约 1.5D 或至少 2.0D。此外，可将液体出口 28 和蒸气出口 30 相互在垂直方向上间隔至少约 0.5D、至少约 0.75D 或至少 0.95D。

如图 1 所说明的，酯化容器 14 可包括流体分配器 32 以助于有效分配进料至酯化容器 14 中。在图 1 所说明的实施方案中，流体分配器仅为基本水平延伸且末端向下弯曲的管子，该向下弯曲的末端以朝下的取向限定了流体入口 26。或者，流体分配器 32 可在酯化容器 14 中多个水平方向上间隔的位置处限定多个开口用于排出部分酯化的进料。在本发明的一个实施方案中，酯化容器 14 中的反应介质的平均深度在其基本水平地经过酯化容器 14 时维持在小于约 0.75D、小于约 0.50D、小于约 0.25D 或小于约 0.15D。

如图 1 所示，一旦进入酯化容器 14，离开流体分配器 32 的反应介质可随着蒸气鼓泡从反应介质的液体部分离析而开始起泡沫。一般来讲，随着蒸气从反应介质的液相的离析，泡沫的生成可沿着酯化容器 14 的长度而下降，因此，在一个实施方案中，基本上没有泡沫离开酯化容器 14 的液体出口 28 和/或蒸气出口 30。

为了帮助确保基本没有泡沫离开酯化容器 14 的蒸气出口 30，可在酯化容器 14 中使用向下延伸的折流板 34。通常可将折流板 34 置于酯化容器 14 的流体入口 26 和蒸气出口 30 之间，但与流体入口 26 相比更接近蒸气出口 30。折流板 34 可从接近蒸气出口 30 的酯化容器 14 顶部向下延伸且能用于物理阻挡泡沫(如果有的话)向蒸气出口 30 的流动。在本发明的一个实施方案中，折流板 34 可存在与酯化容器的底部在垂直方向上间隔至少约 0.25D、至少约 0.5D 或至少约 0.75D 的底部边缘。在图 1 说明的实施方案中，折流板包括向下延伸部分 36

和横向延伸部分 38。向下延伸部分 36 可从接近蒸气出口 30 的位置向下延伸，而横向延伸部分 38 可从向下延伸部分 36 的底端横向延伸至通常在蒸气出口 30 下面的位置。

限定在酯化容器 14 内的总内体积可取决于许多因素，包括例如酯化体系 10 的总的流体动力学需求。在本发明的一个实施方案中，酯化容器 14 的总内体积可为以下进一步详细描述再循环回路 18 的总内体积的至少约 25%、至少约 50%、至少约 75%、至少约 100%或至少 150%。在本发明的又一个实施方案中，酯化容器 14 的总内体积可为再循环回路 18、换热器 12 内的流动通道和产物管道 112 的总内体积的至少约 25%、至少约 50%、至少约 75%或至少 150%。

再次参照图 1，液体酯产物可离开酯化容器 14 的液体出口 28 并随后被引至再循环回路 18 中。再循环回路 18 限定了从酯化容器 14 的液体出口 28 到换热器 12 的入口 22 的流动通道。再循环回路 18 通常包括液体产物管道 114、再循环泵 40、泵排出物管道 116、再循环管道 100、减压器 20 和进料管道 110。从酯化容器 14 排出的液体酯产物开始可流经产物管道 114 至再循环泵 40 的入口中。可使离开泵 40 的流经过泵排出物管道 116 并随后将其分流为经酯产物管道 118 运送的产物部分和经再循环管道 100 运送的再循环部分。可对离开泵 40 的流进行分流，使得管道 100 中的再循环部分的质量流动速率与管道 118 中的产物部分的质量流动速率的比率可在约 0.25:1 至约 30:1、约 0.5:1 至约 20:1 或 2:1 至 15:1 的范围内。如上所讨论，在经管道 102 加入再循环醇、经管道 104 加入新鲜醇、经管道 106 加入(各种)添加剂和/或经管道 108 加入酸后，最后可将管道 100 中的再循环部分用作换热器 12 的进料。

可将管道 118 中的液体酯产物的产物部分送至下游位置用于进一步处理、储存或用作其他用途。在一个实施方案中，可在第二酯化区对管道 118 中的至少部分产物部分进行进一步酯化。在另一个实施方案中，可在下游缩聚区对管道 118 中的至少部分产物部分进行缩聚。

如图 1 所说明的, 可将离开酯化容器 14 的蒸气出口 30 的蒸气流经管道 120 送至蒸馏塔 16 的流体入口 42 中。管道 120 中的蒸气副产物流可包括水和醇。在蒸馏塔 16 中将水和醇彼此基本分离, 从而产生经塔顶馏出物出口 44 离开蒸馏塔 16 的以水为主的塔顶馏出物蒸气流程和经较低出口 46 离开蒸馏塔 16 的以醇为主的塔底馏出物液体流。蒸馏塔 16 可为能基于各进料流的相对挥发度将流分离为以蒸气为主的塔顶馏出物和以液体为主的塔底馏出物的任何装置。蒸馏塔 16 可包括内部构件例如塔板、散堆填料、结构填料或其任何组合。

按照本发明的一个实施方案, 经塔顶馏出物出口 44 离开蒸馏塔 16 的以水为主的塔顶馏出物蒸气可包含至少约 50%摩尔、至少约 60%摩尔或至少约 75%摩尔的水。可将从蒸馏塔 16 的出口 44 中排出的塔顶馏出物蒸气产物经管道 122 送至随后的加工、储存或处理中, 例如废水处理单元或采用例如焚烧的处理方法。

经较低出口 46 离开蒸馏塔 16 的以醇为主的塔底馏出物液体流可包含至少约 50%摩尔、至少约 60%摩尔或至少约 75%摩尔的醇(如乙二醇)。在本发明的一个实施方案中, 从蒸馏塔 16 的较低出口 46 取出的以醇为主的流的温度为至少约 150°C, 在约 175°C 至约 250°C 或 190°C 至 230°C 的范围内, 且压力在约 0.25psig 至约 50psig、约 0.5psig 至约 35psig 或 1psig 至 25psig 的范围内。如图 1 所示, 可将从蒸馏塔的较低出口 46 排出的液体流在单独的液体管道 124 中运送且随后将其分流为在管道 102 中运送的再循环醇部分和在管道 126 中运送的回收醇部分。可将来自管道 124 的分离的液体流以这种方式分流从而管道 102 中再循环醇的质量流动速率可为管道 124 中分离的液体产物的质量流动速率的至少约 25%、至少约 50%或至少 75%。可将管道 126 中的回收醇送至进一步的加工、储存或重新使用中。如上所述, 可将管道 102 中的再循环醇送至再循环回路 18 中用于与流经再循环管道 100 的酯化产物的再循环部分组合。

在将再循环醇再引至再循环酯产物中前, 常规酯化体系需要冷却

再循环醇。但根据本发明的一个实施方案，当在再循环管道 100 中与流经管道 116 的再循环酯化产物流组合时，再循环醇流的温度比从蒸馏塔 16 的较低出口取出的醇流的温度低不超过约 100°C、不超过约 75°C、不超过约 50°C 或不超过 25°C。在一个实施方案中，当在再循环管道 100 中与再循环酯产物流组合时，再循环醇流的温度在约 190°C 至约 250°C、约 200°C 至约 235°C 或 205°C 至 220°C 的范围内。

数值范围

本说明书使用数值范围来量化本发明所涉及的某些参数。应理解的是，当提供数值范围时，这些范围就被认为是为仅提到范围的下限值的权利要求限制和仅提到范围的上限的权利要求限制提供了文字支持。例如，公开的 10 至 100 的数值范围为提到“大于 10”(没有上限)的权利要求和提到“小于 100”(没有下限)的权利要求提供了文字支持。

定义

本文使用的单数形式的术语和术语“该”、“所述”等是指一个或更多个。

当用于列举两个或更多个项目时，本文使用的术语“和/或”是指可单独使用列举项目中的任何一个，或者可使用两个或更多个所列项目的任何组合。例如，如果描述一种组合物包含组分 A、B 和/或 C，那么该组合物可只含 A；只含 B；只含 C；A 和 B 的组合；A 和 C 的组合；B 和 C 的组合或 A、B 和 C 的组合。

本文使用的术语“包含”是用于从该术语前描述的对象向该术语后描述的一个或多个要素过渡的开放式过渡术语，其中在该过渡术语后列举的一个或多个要素不必是构成所述对象的仅有要素。

本文使用的术语“含有”与上文提供的“包含”具有相同的开放式意义。

本文使用的术语“蒸馏分离”是指基于待分离各物质的相对挥发

度，从一种或更多种其他化学物质中分离一种或更多种化学物质。

本文使用的术语“具有”与上文提供的“包含”具有相同的开放式意义。

本文使用的术语“包括”与上文提供的“包含”具有相同的开放式意义。

本文使用的术语“反应介质”是指起始物质、单体、低聚物和/或聚合物的混合物。

本文使用的术语“残基”是指在特定的反应流程或随后的制剂或化学产物中化学物类的所得产物的部分，而不管该部分是否真正得自化学物质。

权利要求不限于公开的实施方案

以上所述的本发明的优选的形式仅用作说明，而不应该对解释本发明的范围有限制意义。在不偏离本发明的精神下，本领域技术人员可容易地对以上提出的示例性实施方案作出修改。

发明人在此申明，对于任何在字面上落入以下权利要求所提出的本发明范围之外但本质上不偏离该范围的任何装置，他们会根据等同原则来确定和评价本发明公平合理的范围。

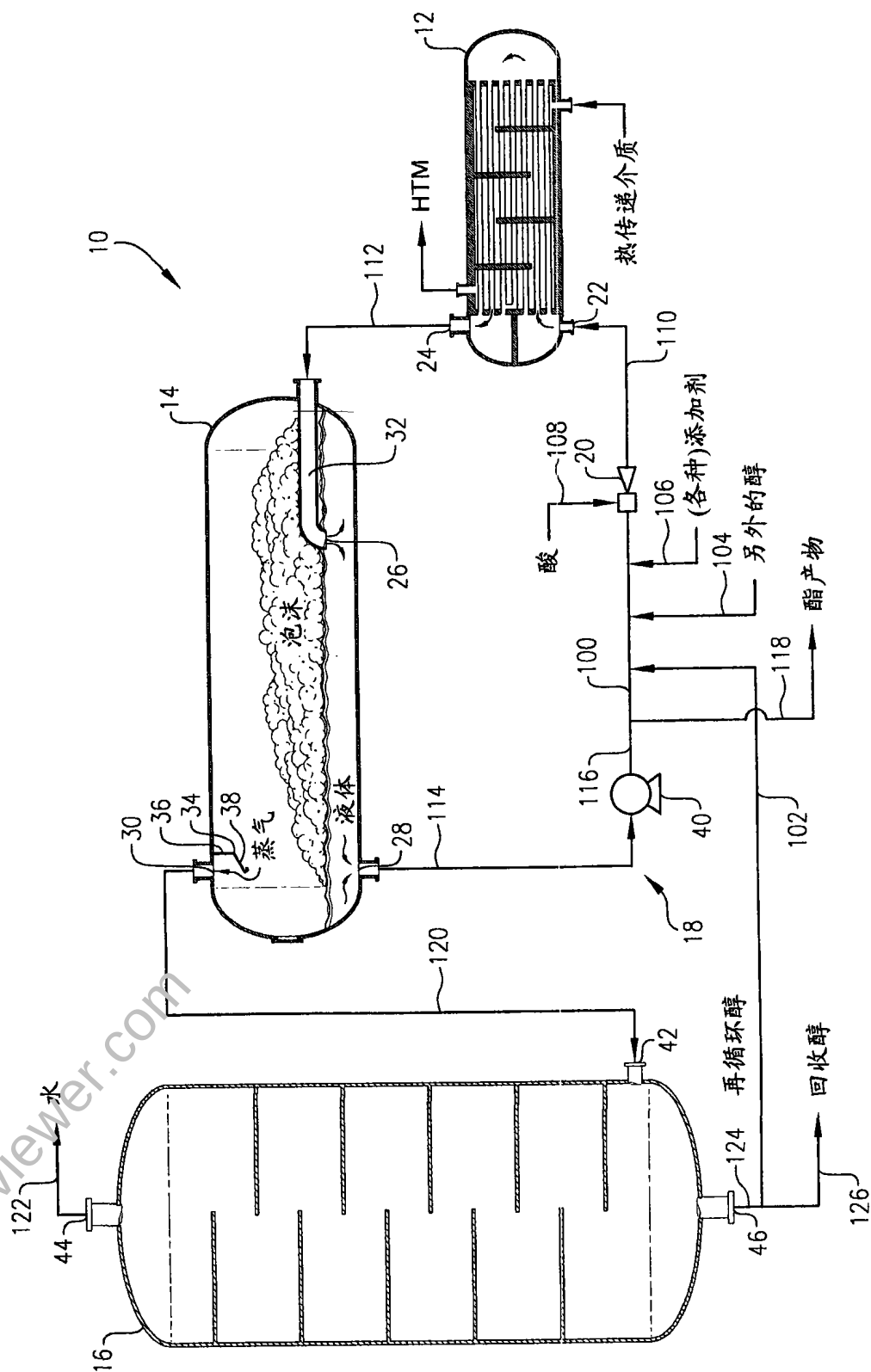


图 1