



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01113440.2

[43] 公开日 2003 年 1 月 22 日

[11] 公开号 CN 1392174A

[22] 申请日 2001.6.14 [21] 申请号 01113440.2  
[71] 申请人 中国石化上海石油化工股份有限公司  
地址 200540 上海市金山区金一路 48 号  
[72] 发明人 陈克权 周 芬 陈尚伟  
符 纲 汪保华 张技明 殷雪萌  
姚 峰

[74] 专利代理机构 上海东方易专利事务所  
代理人 沈 原

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 一种制备聚对苯二甲酸乙二酯的方法

[57] 摘要

一种由对苯二甲酸和乙二醇制备聚对苯二甲酸乙二酯的方法,对苯二甲酸和乙二醇在 220℃ ~ 263℃ 下进行酯化反应,然后在催化剂体系的存在下进行缩聚反应。缩聚反应温度为 250℃ ~ 290℃,反应压力小于 130Pa,该催化剂体系含有乙二醇锑、化合物 A 和醋酸钠,化合物 A 为醋酸锰、醋酸钴或醋酸锌中的一种或两种以上的混合物。本发明的优点在于不仅加快了缩聚反应的反应速度,而且能有效地抑制副反应的进行,得到的 PET 产品具有较好的色泽。

1、一种由对苯二甲酸和乙二醇制备聚对苯二甲酸乙二酯的方法，包括以下过程：

- 1) 对苯二甲酸和乙二醇在  $220^{\circ}\text{C} \sim 263^{\circ}\text{C}$  下进行酯化反应，生成中间体对苯二甲酸双羟乙酯；
- 2) 从反应体系中移走生成的水；
- 3) 中间体对苯二甲酸双羟乙酯在催化剂体系的存在下进行缩聚反应得到聚对苯二甲酸乙二酯，缩聚反应温度为  $250^{\circ}\text{C} \sim 290^{\circ}\text{C}$ ，反应压力小于  $130\text{Pa}$ ，该催化剂体系含有乙二醇锑、化合物 A 和醋酸钠，化合物 A 为醋酸锰、醋酸钴或醋酸锌中的一种或两种以上的混合物。

2、据权利要求 1 所述的制备聚对苯二甲酸乙二酯的方法，其特征在于所述的催化剂体系的用量基于该反应得到聚对苯二甲酸乙二酯的理论产量，其中乙二醇锑的用量为锑离子的量是  $20 \sim 800\text{ppm}$ ，化合物 A 的用量为锰、钴或锌离子的总量是  $10 \sim 200\text{ppm}$ ，醋酸钠的用量为钠离子的量是  $1 \sim 100\text{ppm}$ 。

3、据权利要求 2 所述的制备聚对苯二甲酸乙二酯的方法，其特征在于所述的催化剂体系的用量基于该反应得到聚对苯二甲酸乙二酯的理论产量，其中乙二醇锑的用量为锑离子的量是  $150 \sim 650\text{ppm}$ 。

4、据权利要求 2 所述的制备聚对苯二甲酸乙二酯的方法，其特征在于所述的催化剂体系的用量为基于该反应得到聚对苯二甲酸乙二酯的理论产量，其中化合物 A 的用量为锰、钴或锌离子的总量是

20 ~ 150ppm。

5、据权利要求 2 所述的制备聚对苯二甲酸乙二酯的方法，其特征在于所述的催化剂体系的用量基于该反应得到聚对苯二甲酸乙二酯的理论产量，其中醋酸钠的用量为钠离子的量是 2 ~ 50ppm。

6、据权利要求 1、2、3、4 或 5 所述的制备聚对苯二甲酸乙二酯的方法，其特征在于所述的反应原料投料摩尔比为对苯二甲酸/乙二醇 = 1 : (1.1 ~ 1.5)。

## 一种制备聚对苯二甲酸乙二酯的方法

本发明属于一种由对苯二甲酸和乙二醇制备聚对苯二甲酸乙二酯的方法，缩聚反应所用的催化剂体系含有乙二醇锑、醋酸钠以及醋酸锰、醋酸钴或醋酸锌中的一种或两种以上的混合物。

聚对苯二甲酸乙二酯（PET）是重要的合成纤维原料，可以纺制涤纶长丝和涤纶短纤维，无论在民用或工业都有极广的用途。同时，PET 还是一种性能优良的工程塑料，可以制造聚酯瓶、聚酯薄膜等。PET 无论在民用或工业都有极广的用途，因此 PET 的制备方法也始终很受人们的关注。

相对于早期的酯交换法，直接酯化法制备 PET 具有流程简单、生产成本低等诸多优点。直接酯化法又称对苯二甲酸（TPA）法，对苯二甲酸和乙二醇直接酯化生成中间体对苯二甲酸双羟乙酯（BHET），移走体系中产生的水后 BHET 在催化剂的存在下进行缩聚反应得到产品 PET。在酯化过程中，由于 TPA 中的  $H^+$  本身具有催化作用，因此酯化过程并不需要另外加入催化剂，而在缩聚反应，现有技术则较多地采用由三氧化二锑或醋酸锑和醋酸盐组成的催化剂体系。如专利 JP80-120,623 介绍以磷酸盐作为稳定剂，三氧化二锑、醋酸钴和醋酸钙作为缩聚反应的催化剂通过 TPA 法来制备 PET，据称由此制备的 PET 具有较好的可纺性。相对于单纯的三氧化二锑或醋酸锑来说，这种复合的催化剂体系使得缩聚反应的反应速度明显加快，然而它同时也促进

了副反应的进行，因而易导致副产物增多，PET切片泛黄。

本发明的目的是提供一种由对苯二甲酸和乙二醇制备聚对苯二甲酸乙二酯的方法，它在缩聚过程采用了一种复合的催化剂体系，不仅能加快缩聚反应的反应速度，同时能较好地抑制副反应的进行，得到的PET切片具有较好的色泽。

本发明提供的由对苯二甲酸和乙二醇制备聚对苯二甲酸乙二酯的方法包括以下过程：

- 1) 对苯二甲酸和乙二醇在  $220^{\circ}\text{C} \sim 263^{\circ}\text{C}$  下进行酯化反应，生成中间体对苯二甲酸双羟乙酯；
- 2) 从反应体系中移走生成的水；
- 3) 中间体对苯二甲酸双羟乙酯在催化剂体系的存在下进行缩聚反应得到聚对苯二甲酸乙二酯，缩聚反应温度为  $250^{\circ}\text{C} \sim 290^{\circ}\text{C}$ ，反应压力小于  $130\text{Pa}$ ，该催化剂体系含有乙二醇锑、化合物 A 和醋酸钠，化合物 A 为醋酸锰、醋酸钴或醋酸锌中的一种或两种以上的混合物。

催化剂体系的用量基于该反应得到聚对苯二甲酸乙二酯的理论产量，其中乙二醇锑的用量为锑离子的量是  $20 \sim 800\text{ppm}$ ，最好是  $150 \sim 650\text{ppm}$ ；化合物 A 的用量为锰、钴或锌离子的总量是  $10 \sim 200\text{ppm}$ ，最好是  $20 \sim 150\text{ppm}$ ；醋酸钠的用量为钠离子的量是  $1 \sim 100\text{ppm}$ ，最好是  $2 \sim 50\text{ppm}$ 。

反应的原料投料摩尔比通常为对苯二甲酸/乙二醇 = 1 : (1.1 ~ 1.5)。与现有技术相同，反应中加入适量的磷酸三甲酯作为稳定剂将有助于改善 PET 产品的质量。而催化剂无论在投料时加入或在缩聚反

PET 切片。

缩聚反应所用的催化剂体系及其用量见表 1，各组份的量均基于聚对苯二甲酸乙二酯的理论产量，缩聚反应的反应时间和产品的分析数据见表 2。

表 1.

	催化剂体系	催化剂用量 (ppm)
实施例 1	乙二醇锑/醋酸锰/醋酸钠	Sb/Mn/Na=400/60/20
实施例 2	乙二醇锑/醋酸锰/醋酸钠	Sb/Mn/Na=300/50/10
实施例 3	乙二醇锑/醋酸钴/醋酸钠	Sb/Co/Na=400/60/20
实施例 4	乙二醇锑/醋酸锌/醋酸钠	Sb/Zn/Na=400/60/10
实施例 5	乙二醇锑/醋酸锰/醋酸钴/醋酸钠	Sb/Mn/Co/Na=350/45/45/20
实施例 6	乙二醇锑/醋酸锰/醋酸钴/醋酸钠	Sb/Mn/Co/Na=267/35/35/10
实施例 7	乙二醇锑/醋酸锰/醋酸钴/醋酸锌 /醋酸钠	Sb/Mn/Co/Zn/Na=350/45/45/20/20
实施例 8	乙二醇锑/醋酸锰/醋酸钴/醋酸锌 /醋酸钠	Sb/Mn/Co/Zn/Na=267/35/35/10/4.5
实施例 9	乙二醇锑/醋酸锰/醋酸钴/醋酸锌 /醋酸钠	Sb/Mn/Co/Zn/Na=267/25/25/10/4.5
实施例 10	乙二醇锑/醋酸锰/醋酸钴/醋酸锌 /醋酸钠	Sb/Mn/Co/Zn/Na=267/29/29/10/9

应前加入都是可以的。

与现有技术相比，本发明的优点在于不仅加快了缩聚反应的反应速度，而且能有效地抑制副反应的进行，得到的 PET 产品具有较好的色泽。

下面将通过实施例来对本发明作进一步的描述。

在实施例中，产品 PET 切片的特性粘度用乌氏粘度计测试，溶剂为 25℃ 的苯酚和四氯化碳混合物，苯酚：四氯化碳 = 1：1（重量比）。切片的色相由 L、a、b 值表示，其中 L 为透明度指数，a 为蓝色指数，b 为黄色指数，按照 GB/T14190-93 标准，采用自动色差仪，光源 D65、10° 视野，自动测定 x、y、z 系统的数值，并转换到 L、a、b 系统来表示色度数据。

实施例 1~10:

制备过程在带有搅拌的间歇式反应釜中进行，反应釜连接一精馏装置。原料对苯二甲酸和乙二醇以摩尔比 1：1.3 投入反应釜，加入所需量的催化剂体系，并加入 40ppm 的磷酸三甲酯。反应开始时向反应釜中充入 0.1~0.2Mpa（表压）的氮气。随着反应的进行，通过调节精馏装置顶部的出水阀开度，维持系统压力在 0.2MPa（表压）左右。当反应温度升高至 220~240℃，反应生成的水和夹带的乙二醇蒸汽进入精馏装置进行分离，排出水而回流乙二醇。待排出的水量接近理论值时反应温度升至 250~265℃，此时标志酯化反应基本结束。遂将系统压力由常压降至负压，并维持在 130Pa 以下，反应温度升至 250℃~290℃，缩聚反应完成后停止搅拌。产物经铸带、切粒，最终得到产品

表 2.

	缩聚时间 (min)	特性粘度 (dl/g)	L	a	b
实施例 1	110	0.693	65.1	-1.7	5
实施例 2	126	0.685	77.5	-0.2	5
实施例 3	115	0.690	80.8	0.7	4
实施例 4	122	0.679	79.9	0.6	5
实施例 5	110	0.681	79.7	-0.7	2
实施例 6	120	0.678	83.7	-0.9	2
实施例 7	95	0.678	85.1	-0.4	1
实施例 8	102	0.686	77.2	1.5	4
实施例 9	125	0.707	78.3	1.1	4
实施例 10	110	0.693	84.4	-0.7	2