(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118215535 A
(43)申请公布日 2024.06.18

(21)申请号 202280074563.8
(22)申请日 2022.11.03
(30)优先权数据
102021212695.2 2021.11.11 DE
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/080689 2022.11.03
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/083692 DE 2023.05.19
(71)申请人 伍德依文达菲瑟有限责任公司
地址 德国柏林
申请人 蒂森克虏伯股份公司
(72)发明人 马蒂亚斯·肖恩纳格尔
克里斯托弗·赫斯 马丁·希托夫
迈克尔·舒伯特
亚历山大·帕瓦尔斯基
海因里希·科赫
(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限责任公司 11258
专利代理师 张兵兵
(51)Int.Cl.
B01J 19/18(2006.01)
C08J 11/10(2006.01)
C08J 11/14(2006.01)
C08J 11/18(2006.01)
C08J 11/24(2006.01)

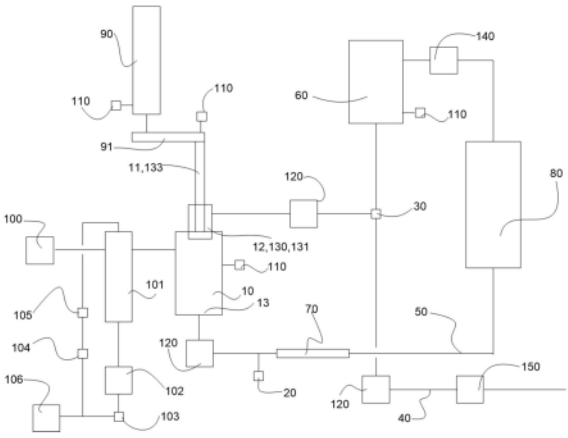
权利要求书3页 说明书18页 附图4页

(54)发明名称

用于生产聚酯解聚物的设备和方法以及用于生产聚酯的设备和方法

(57)摘要

由于PET可大量获得,PET再循环(聚对苯二甲酸乙二醇酯废物的再处理)已经以各种不同的方式实践了数十年。然而,环境保护和资源利用的可持续性要求在未来几十年内不断提高回收利用率。如果要实现循环经济的概念,这一比率迟早最终必须达到100%。



CN 118215535 A

1.一种用于生产聚酯解聚物的设备,所述设备包括

混合容器(10),所述混合容器具有用于固体聚酯再循环物的入口(11)、用于液体聚酯解聚物的入口(12)和用于包含所述聚酯再循环物和所述聚酯解聚物或由所述聚酯再循环物和所述聚酯解聚物组成的混合物的出口(13),

在所述混合容器(10)的所述出口(13)的下游的至少一个用于解聚剂的进料设施(20),和

在所述进料设施(20)的下游的切换点(30),所述切换点用于将聚酯解聚物流分成至少两个子流,其中一个子流与所述混合容器(10)的所述入口(11)连通和/或与用于所述聚酯解聚物的所述入口(12)连通,并且另外的一个或多个子流用于从所述设备排出(40)所述聚酯解聚物,

其中所述设备的所有组成部分通过管道导管(50)流体连通。

2.根据权利要求1所述的设备,其特征在于,在所述切换点(30)的上游存在用于暂时储存所述聚酯解聚物的储存容器(60)。

3.根据前述权利要求中任一项所述的设备,其特征在于,在用于解聚剂的所述进料设施(20)的下游存在混合器(70),更具体地为静态混合器。

4.根据前述权利要求中任一项所述的设备,其特征在于,在用于解聚剂的所述进料设施(20)的下游存在加热设备(80),优选热交换器,更具体地为管壳式热交换器,优选地在前一权利要求所述的混合器(70)的下游,并且经由所述管道导管(50)连接到所述混合器。

5.根据前述权利要求中任一项所述的设备,其特征在于,在用于所述聚酯再循环物的所述入口(11)的上游存在至少一个用于储存所述聚酯的储存设备(90),例如至少一个筒仓,所述储存设备与所述混合容器(10)的用于聚酯再循环物的所述入口连通,更具体地经由输送设备(91)与所述混合容器(10)的用于聚酯再循环物的所述入口连通,输送设备(91)是例如螺杆输送机、星形轮、称重装置和/或供应轴。

6.根据前述权利要求中任一项所述的设备,其特征在于,所述混合容器(10)和/或所述储存容器(60)具有至少一个用于施加减压的设施(100),更具体地为减压设备,所述减压设备优选地具有喷雾冷凝器(101)。

7.根据前述权利要求中任一项所述的设备,其特征在于,所述设备具有至少一个惰性气体供应源(110),所述至少一个惰性气体供应源开口向外,例如通向所述储存设备(90)、所述输送设备(91)和/或所述混合容器(10)中。

8.根据前述权利要求中任一项所述的设备,其特征在于,所述管道导管(50)具有至少一个输送泵(120)。

9.根据前述权利要求中任一项所述的设备,其特征在于,所述混合容器(10)具有至少一个用于混合聚酯再循环物和聚酯解聚物的设备(130),例如动态混合器、螺杆泵、搅拌构件和/或射流混合器(131),其特别地具有扁平射流喷嘴(132)。

10.根据前述权利要求中任一项所述的设备,其特征在于,在所述管道导管(50)内,更具体地在所述储存容器(60)的上游,存在至少一个用于去除微粒和/或化学杂质的设备(140)。

11.根据前一权利要求所述的设备,其特征在于,所述至少一个用于去除微粒和/或化学杂质的设备(140)选自由以下组成的组:颗粒过滤器、更具体地用于去除直径<10μm的颗

粒的颗粒过滤器,活性炭过滤器,离子交换器,蒸发器,结晶器以及它们的组合。

12.根据前述权利要求中任一项所述的设备,其特征在于,混合容器(10)、切换点(30)、管道导管(50)和可选的储存容器(60)、混合器(70)和加热设备(80)具有可加热和/或绝热设计,例如通过双壁构造,在所述双壁构造内能够承载液体或气体传热介质。

13.根据前述权利要求中任一项所述的设备,其特征在于,所述混合容器(10)和/或所述输送设备(91)包括在规定的压力下从所述设备分流过大压力的泄压设备,例如过压阀和/或爆裂盘。

14.一种用于生产聚酯解聚物的方法,其中固体聚酯再循环物与液体聚酯解聚物混合并将混合物转化成熔体,解聚剂被至少一次地添加到所述熔体中并与所述熔体反应,以产生聚酯解聚物,以及然后所产生的聚酯解聚物的子流被用于与所述聚酯再循环物混合,并作为产物获得所述聚酯解聚物的其余部分。

15.根据前一权利要求所述的方法,其特征在于,

在240至320℃、优选250至300℃、更优选260至290℃的温度下进料与所述聚酯再循环物混合的所述液体聚酯解聚物,和/或

在-40℃至230℃、优选0℃至100℃、更优选10℃至50℃的温度下进料与所述聚酯解聚物混合的所述聚酯再循环物。

16.根据前述两项权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述混合通过动态混合器、螺杆泵和/或射流混合器进行。

17.根据权利要求14至16中任一项所述的方法,其特征在于,聚酯再循环物与聚酯解聚物的混合比(重量/重量)为至少1:5、优选至少1:2或更优选不超过1:1.4。

18.根据权利要求14至17中任一项所述的方法,其特征在于,基于聚酯再循环物的一重量分数,以不超过1:0.25(解聚剂)、优选不超过0.1(解聚剂)、更优选不超过0.05(解聚剂)的重量分数添加所述解聚剂。

19.根据权利要求14至18中任一项所述的方法,其特征在于,

从所述聚酯再循环物与所述聚酯解聚物的混合到所述解聚剂的添加,所述混合物的停留时间设定为0.5至30分钟、优选1至10分钟、更优选2至5分钟,和/或

总停留时间设定为≤1.5小时、优选≤60分钟、更优选≤30分钟。

20.根据权利要求14至19中任一项所述的方法,其特征在于,作为产物取出的所述聚酯解聚物的COOH端基浓度不超过250mmol/kg、优选不超过150mmol/kg、更优选不超过50mmol/kg。

21.根据权利要求14至20中任一项所述的方法,其特征在于,在添加解聚剂之前,所述聚酯再循环物和所述聚酯解聚物的混合物的所述熔体被调节至3至50、优选4至30、更优选5至15的平均聚合度。

22.根据权利要求14至21中任一项所述的方法,其特征在于,在添加所述解聚剂之后并且在分成子流之前,

混合所述熔体,例如通过静态混合器,

和/或

加热所述熔体,优选加热至240至320℃、优选250至300℃、更优选260至280℃的温度,更具体地通过热交换器加热所述熔体,并且进一步优选地,所述熔体在加热期间的停留时

间为1至30分钟、优选2至20分钟、更优选5至10分钟。

23.根据权利要求14至22中任一项所述的方法,其中所述解聚剂选自由以下组成的组:二醇,例如单乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、环已烷二甲醇,更具体地为对应于用于生产原始聚酯的二醇的二醇,或者选自不同二醇的混合物、水、有机酸,更具体地为乳酸,以及它们的混合物,其中所述解聚剂可包含另外的添加剂。

24.根据权利要求14至23中任一项所述的方法,其特征在于,所述混合在减压或大气压下进行,优选通过施加真空在减压下进行,其中更具体地通过所述真空抽出的蒸气被通过喷雾冷凝器洗涤掉。

25.根据权利要求14至24中任一项所述的方法,其特征在于,将作为产物取出的所述聚酯解聚物纯化,优选过滤和/或化学纯化、蒸馏或结晶,其中分离出微粒和/或化学杂质。

26.根据权利要求14至25中任一项所述的方法,其特征在于,所述混合、熔融和反应在氧气含量<5体积%、优选<1体积%、更优选<0.1体积%的惰性气氛中进行,更具体地在氮气气氛中进行。

27.根据权利要求14至26中任一项所述的方法,其特征在于,在分离成子流之前,所产生的聚酯解聚物被暂时储存和/或收集。

28.根据权利要求14至27中任一项所述的方法,其特征在于,所产生的聚酯解聚物被过滤。

29.根据权利要求14至28中任一项所述的方法,其特征在于,所述聚酯再循环物是rPET并且所述解聚剂是二醇乙二醇,所述聚酯再循环物是rPBT(再循环的聚对苯二甲酸丁二醇酯)并且所述解聚剂是二醇1,4-丁二醇,所述聚酯再循环物是rPTT(聚对苯二甲酸丙二醇酯)并且所述解聚剂是所述二醇1,3-丙二醇,所述聚酯再循环物是rPBS(再循环的聚琥珀酸丁二醇酯)并且所述解聚剂是二醇1,4-丁二醇,所述聚酯再循环物是rPEN(再循环的聚萘二甲酸乙二醇酯)并且所述解聚剂是二醇乙二醇,所述聚酯再循环物是rPEF(再循环的聚呋喃二甲酸乙二醇酯)并且所述解聚剂是二醇乙二醇,或者所述聚酯再循环物是rPLA(再循环的聚乳酸)并且所述解聚剂是水和/或乳酸。

30.根据权利要求14至29中任一项所述的方法,其特征在于,所述聚酯再循环物以粒料和/或薄片和/或粉碎的rPET的形式进料。

31.根据权利要求14至30中任一项所述的方法,其特征在于,其是连续地或分批地操作的。

32.一种用于生产聚酯的设备(1),所述设备包括串联的根据权利要求1至13中任一项所述的用于生产聚酯解聚物的设备以及至少一个用于产生聚酯的缩聚阶段。

33.根据前一权利要求所述的设备,其特征在于,至少一个缩聚阶段包括

一个或多个降膜式反应器或初步聚合器,

一个或多个盘式反应器或最终聚合器,和

可选的一个或多个用于进行固相后缩合的设备。

34.一种用于生产聚酯的方法,其中通过根据权利要求14至31中任一项所述的方法生产聚酯解聚物,并随后将其聚合成所述聚酯。

用于生产聚酯解聚物的设备和方法以及用于生产聚酯的设备和方法

[0001] 由于PET可大量获得,PET再循环(聚对苯二甲酸乙二醇酯废物的再处理)已经以各种不同的方式实践了数十年。然而,环境保护和资源利用的可持续性要求在未来几十年内不断提高回收利用率。如果要实现循环经济的概念,这一比率迟早最终必须达到100%。

[0002] 在食品包装部门中使用再循环的PET产品需要特殊的再循环方法,这需要得到主管当局的批准。

[0003] 一种这样的批准的再循环方法是PET的化学解聚和随后的再聚合。解聚可以例如用水(水解)或用乙二醇(糖酵解)完成,其中长链PET起始材料分裂成较短链(单体、寡聚物、预聚物)。水或乙二醇的分数越高,平均链长度越短,并且再聚合的成本和复杂性越高。为了优化再聚合,通过水解产生的COOH端基必须被再酯化,这可以优选使用乙二醇来完成。在这种情况下,解聚的再循环的材料可以在对应于现有技术的特定缩聚设备中在减压条件下在升高的温度下再次缩聚。

现有技术

[0004] DE 10 2018 202 547 A1描述了一种用于使用聚酯再循环物聚酯再循环物薄片来生产聚酯的方法,其中聚酯再循环物聚酯再循环物薄片在动态混合器中与来自原始聚酯生产工艺的中间阶段的中间产物流混合,并且然后将混合物再次向下游添加到原始聚酯生产工艺的下游阶段中。典型的中间产物是来自酯化或后酯化阶段的单体或来自初步缩合阶段的预聚物。该技术的缺点是大量的中间产物,该中间产物是混合-掺入再循环的材料所需的并且使得用于改善质量的精确过滤相当复杂。在再循环的材料被外来物质污染的情况下,另一个缺点是PET设备中大量中间产物和最终产物的污染。

[0005] EP 0 942 035 B1描述了一种用于再循环的线性聚酯的方法,其中将再循环材料在挤出机中熔融,并通过同时水解和糖酵解分解来获得预聚物。然后将熔体再次供应用于缩聚至原始聚酯生产工艺。这种技术的缺点是使用挤出机来熔化再循环的材料。挤出机受到容量的限制,具有高的获取成本,并且必须用电能操作。

[0006] 在DE 10 2006 023 354 B4中,EP 0 942 035 B1的方法与随后的造粒相关联。在此也存在使用挤出机来熔化再循环的材料的缺点。

[0007] WO 2020/149798 A1同样在挤出机中熔融rPET,然后用乙二醇(EG)进行乙二醇化(glycolization,或糖酵解)。

[0008] 在US 8 969 488 B2中,在混合器中将侧流中的粉碎的rPET与糊剂(原材料对苯二甲酸和乙二醇的混合物)混合,并将混合物进料到酯化阶段。由于混合-掺入的可能性受限,不可能实现大容量,并且在再循环的材料被外来物质污染的情况下,大量中间产物和最终产物以及多个工艺阶段被再次污染。

[0009] 在DE 196 43 479B4中,在解聚催化剂的存在下,将PET废物用高EG过量物分裂以得到BHET,然后将BHET纯化并再聚合。该方法需要许多成本高昂且不方便的工艺步骤和设备,因此是昂贵和低效的。

[0010] GB 610 136A描述了与在反应罐中在乙二醇的沸点温度下或略高于乙二醇的沸点温度下使用乙二醇将芳族聚酯解聚,以及随后再聚合。然而,在这些温度下,反应速率对于大容量来说太低,并且当使用更高的温度时,乙二醇从该方法中逸出。

[0011] US 3 222 299描述了与在反应罐中在乙二醇的沸点温度(196℃)下用乙二醇和金属盐催化剂将线性对苯二甲酸酯聚酯解聚,以及随后再聚合。该方法还需要大量的乙二醇,其必须在随后的再聚合中通过成本高昂且不方便的设备再次去除。此外,大量的乙二醇需要低的反应温度,以使得添加的乙二醇不会不成比例地从该方法中逸出。低的反应温度又导致高的停留时间,以及高成本和设备复杂性。

[0012] EP 0 174 062 A2描述了在熔融单体(BHET和寡聚物)中在添加乙二醇(rPET与EG的比率=1:1.3-2.0)的情况下在中等的反应温度(215℃至250℃)下将聚酯废物解聚,以及随后再聚合。使用该方法,仍然需要大量的乙二醇,并且在随后的再聚合中必须通过成本高昂且不方便的设备再次去除。此外,乙二醇的量需要中等的反应温度,使得添加的乙二醇不会不成比例地从该方法中逸出。中等的反应温度又导致高的停留时间,以及高成本和设备复杂性。

[0013] US 3 884 850描述了在连续操作中使用最低所需化学计量量的乙二醇(10%-15%)来将高分子量聚酯解聚,以在大气条件下得到低分子量寡聚物混合物(平均链长度单元=3),以及随后再聚合。由于乙二醇的低添加水平,反应温度(220℃-250℃)可以保持远高于乙二醇的沸点(196℃),蒸发乙二醇的损失为约10%。此外,给出了低链长度与降低的熔点之间的关系的理论解释。该操作的缺点还是有限的容量。考虑到所要求的停留时间为1.5-3小时,大量的聚酯的熔融也需要大的反应体积。

[0014] John Scheirs和Timothy E.Long在Modern Polyesters(2006年5月版,第565-587页)中总结了糖酵解方法的现状:糖酵解方法可在搅拌反应器中在压力下供应熔融PET和EG的情况下进行;可以通过特定催化剂提高反应速率;PET可以在PET薄片和EG的混合物中熔融;PET可以在部分糖酵解的PET的寡聚混合物中熔融;PET可以通过在挤出机中通过添加少量的EG经过反应性解聚挤出来熔融;所有所述方法也可以连续地进行。

[0015] 在所有解聚方法中,就资金和操作成本而言,简单的糖酵解是最有效的方法,但具有的缺点是只能在大气压下将大量的再循环的PET添加到反应器中,而没有复杂且昂贵的技术。然而,同时,添加的乙二醇的量限制了最大可能的反应温度,因为否则乙二醇将通过填充设备逸出。原则上,所有解聚方法都需要大量的单一类型且无污染的PET废物,以便实现高质量的良好再聚合结果,而无需成本高昂且不方便的纯化方法。

[0016] 在某种程度上,PET废物处理的当前世界范围的发展已经满足了这些要求,并且从环境的观点来看,在不久的将来可能存在进一步的改善。

[0017] 在工业PET设备中,即使再循环的材料被外来物质(例如,其他塑料、添加剂)低水平污染也可能危及整个设备输出的产品质量(尤其是颜色和/或粘度),这对应于长期的停留时间。因此,许多公司已经开发了使用技术设施从解聚过程中去除所有种类的污染的方法。

[0018] 常规方法一直是精密过滤或粗过滤。用活性炭脱色是一种新的方法。一种技术上不同的方法是早期识别所供应的rPET中的不希望的污染,并对其快速响应,所得废物量最小并识别出rPET批次供应。

发明内容

[0019] 因此,从以上讨论的现有技术开始,本发明的目的是指定用于生产聚酯解聚合物(depolymer)的设备和方法。该设备和方法能够极其成本有效地并且以技术简单性并且因此以可靠的方式实现。此外,本发明的目的是指定用于生产聚酯的设备,该设备允许根据本发明产生的聚酯解聚物(depolymerizate)进一步加工成聚酯。更具体地,目标是一种在能量和物质方面优化的方法,该方法能够覆盖25%至100%的再循环率,能够生产高质量的产品,并且具有低资本成本和操作成本的特征。

[0020] 该目的通过独立权利要求的特征来实现,从属权利要求涉及有利的发展。

[0021] 然后,根据第一方面,本发明涉及用于生产聚酯解聚物的设备(apparatus),该设备包括

[0022] 混合容器,该混合容器具有用于固体聚酯再循环物聚酯再循环物的入口、用于液体聚酯解聚物的入口和用于包含该聚酯再循环物聚酯再循环物和该聚酯解聚物或由该聚酯再循环物聚酯再循环物和该聚酯解聚物组成的混合物的出口,

[0023] 在该混合容器的该出口的下游的至少一个用于解聚剂的进料设施,和

[0024] 在该进料设施的下游的切换点,该切换点用于将聚酯解聚物流分成至少两个子流,其中一个子流与该混合容器的用于该聚酯解聚物的入口连通,并且另外的一个或多个子流用于从该设备排出该聚酯解聚物,

[0025] 其中该设备的所有组成部分通过管道导管流体连通。

[0026] 在该切换点的上游优选存在用于暂时储存该聚酯解聚物的储存容器。

[0027] 根据进一步优选的实施方式,在用于解聚剂的该进料设施的下游存在混合器,更具体地为静态混合器。

[0028] 该解聚剂可以包含另外的试剂和/或添加剂,它们对于随后改性由其生产的聚酯是有利的。

[0029] 在用于解聚剂的该进料设施的下游,可以有利地存在加热设备,优选热交换器,更具体地为管壳式热交换器,优选在前述权利要求的该混合器的下游。

[0030] 此外,优选的是,在该聚酯再循环物的该入口的上游存在至少一个用于储存该聚酯的储存设备,例如至少一个筒仓,该储存设备与该混合容器的用于聚酯再循环物的该入口连通,更具体地经由输送设备与该混合容器的用于聚酯再循环物的该入口连通,输送设备例如螺杆输送机、星形轮、称重装置和/或供应轴。

[0031] 该混合容器和/或该储存容器优选地具有至少一个用于施加减压的设施,该减压设备优选具有喷雾冷凝器。

[0032] 此外,有利的是,如果该设备具有至少一个惰性气体供应源,则该至少一个惰性气体供应源开口向外(opens out),例如通向该储存设备、该输送设备和/或该储存容器中。

[0033] 该管道导管可以优选具有至少一个输送泵。

[0034] 此外,优选的是,该混合容器:

[0035] 具有至少一个用于混合聚酯再循环物和聚酯解聚物的设备,例如动态混合器、螺杆泵和/或射流混合器,其特别地具有扁平射流喷嘴,和/或

[0036] 不具有主动机械混合装置,诸如搅拌构件。

[0037] 在该管道导管内,优选存在至少一个用于去除微粒和/或化学杂质的设备,更具体

地在从该设备排出该聚酯解聚物的上游和/或该储存容器的上游。

[0038] 该至少一个用于去除微粒和/或化学杂质的设备优选地选自由以下组成的组:颗粒过滤器、更具体地用于去除直径<10μm的颗粒的颗粒过滤器,活性炭过滤器,离子交换器,蒸馏和结晶设备以及它们的组合。

[0039] 混合容器、切换点、管道导管和可选的储存容器、混合器和加热设备可以具有可加热和/或绝热设计,例如通过双壁构造,在该双壁构造内能够承载液体或气体传热介质。

[0040] 该混合容器和/或该输送设备优选具有在规定的压力下从该设备分流过大压力的泄压设备,例如过压阀和/或爆裂盘。

[0041] 根据第二方面,本发明涉及一种用于制备聚酯解聚合物的方法(process),其中固体聚酯再循环物与液体聚酯解聚物混合并将该混合物转化成熔体,解聚剂被至少一次添加到该熔体中并与该熔体反应,以产生聚酯解聚合物,以及然后所产生的聚酯解聚物的子流被用于与该聚酯再循环物混合并作为产物获得该聚酯解聚物的其余部分。

[0042] 本发明的方法可以更具体地用如上所述的本发明的设备进行。

[0043] 在该方法的一个优选的实施方式中,

[0044] 在240℃至320℃、优选250℃至300℃,更优选260℃至290℃的温度下进料与该聚酯再循环物混合的该液体聚酯解聚物,和/或

[0045] 在-40℃至230℃、优选0℃至100℃、更优选10℃至50℃的温度下进料与该聚酯解聚物混合的该聚酯再循环物。

[0046] 令人惊讶的是,已经认识到,由于在远高于该聚酯再循环物的熔点的温度下相当快地熔融而引起的热损害有利地通过极短的停留时间来降低。在此可通过仅使用少量的解聚剂来实现所需的较高温度。同时利用安全设备操作所需的氮气惰化以使所需工艺温度下的热氧化损害最小化。

[0047] 该混合优选通过动态混合器、螺杆泵、搅拌机构和/或射流混合器进行,特别优选射流混合器。

[0048] 在本发明的方法中选择的聚酯再循环物与聚酯解聚物的混合比(重量/重量)为至少1:5、优选至少1:2或更优选不超过1:1.4。

[0049] 基于聚酯再循环物的质量分数,优选以不超过1:0.1(解聚剂)、优选不超过0.05(解聚剂)、更优选不超过0.01(解聚剂)的质量分数添加解聚剂。

[0050] 优点是所添加的解聚剂的量越低,随后必须再次去除的解聚剂的量越低,从而提高了设备的成本和复杂性。

[0051] 优选地,在本发明的方法中,

[0052] 从聚酯再循环物与聚酯解聚物的混合到解聚剂的添加,混合物的停留时间设定为0.5至30分钟、优选1至10分钟、更优选2至5分钟,和/或

[0053] 总停留时间设定为≤1.5小时、优选≤60分钟、更优选≤30分钟。

[0054] 作为产物取出的聚酯解聚物的COOH端基浓度有利地不超过250mmol/kg、优选不超过150mmol/kg、更优选不超过50mmol/kg。

[0055] 最迟在添加解聚剂时,可将熔体调节至小于50、优选小于30、更优选小于20的平均聚合度。

[0056] 优选地,在添加二醇之后并且在分成子流之前,例如通过静态混合器混合该熔体。

[0057] 还可以加热该熔体,优选加热至240至320℃、优选250至300℃、更优选260至280℃的温度,更具体地通过热交换器加热该熔体,并且进一步优选地,熔体在加热期间的停留时间为1至30分钟、优选2至20分钟、更优选5至10分钟。

[0058] 特别优选地,解聚剂选自由以下组成的组:二醇,例如单乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、环已烷二甲醇和/或乙二醇二甘醇,更具体地为对应于用于生产原始聚酯的二醇的二醇,或者选自不同二醇的混合物、水、有机酸,更具体地为乳酸,以及它们的混合物,其中解聚剂可以(或能够)包含另外的添加剂。对应于用于生产该原始聚酯的该二醇的二醇是在所涉及的聚酯中衍生出相应的醇重复单元的二醇(换句话讲,例如,用于聚对苯二甲酸乙二醇酯的乙二醇)。在表示聚内酯的聚酯诸如聚乳酸的情况下,例如,同样可以使用二醇或衍生自母体内酯的相应(开链)羟基酸(换句话讲,例如,用于聚乳酸的乳酸等)。

[0059] 优选地,该混合在减压或大气压下进行,优选通过施加真空在减压下进行,其中更具体地通过该真空抽出的蒸气被通过喷雾冷凝器洗涤掉。

[0060] 有利地,将作为产物取出的该聚酯解聚物纯化,优选过滤和/或化学纯化,其中分离出微粒和/或化学杂质。这可以例如通过颗粒过滤器和/或离子交换器来完成。另外的可能的清洁步骤是用活性炭处理该聚酯解聚物,在例如薄膜蒸发器中蒸馏聚酯解聚物,和/或结晶聚酯解聚合物。

[0061] 混合、熔融和反应优选在氧气含量<5体积%、优选<1体积%、更优选<0.1体积%的惰性气氛中进行,更具体地在氮气气氛中进行。

[0062] 优选在分离成子流之前,所产生的聚酯解聚物被暂时储存和/或收集和/或过滤。

[0063] 优选地,聚酯再循环物是rPET并且解聚剂是该二醇乙二醇,聚酯再循环物是rPBT(再循环的聚对苯二甲酸丁二醇酯)并且水解剂是二醇1,4-丁二醇,聚酯再循环物是rPTT(再循环的聚对苯二甲酸丙二醇酯)并且水解剂是二醇1,3-丙二醇,聚酯再循环物是rPBS(再循环的聚琥珀酸丁二醇酯)并且水解剂是二醇1,4-丁二醇,聚酯再循环物是rPEN(再循环的聚萘二甲酸乙二醇酯)并且水解剂是二醇乙二醇,聚酯再循环物是rPEF(再循环的聚呋喃酸乙二醇酯)并且水解剂是二醇乙二醇,或者聚酯再循环物是rPLA(再循环的聚乳酸)并且水解剂是水和/或乳酸。

[0064] 聚酯再循环物优选以粒料和/或薄片的形式进料。

[0065] 该方法可以特别地连续地操作。

[0066] 一种说明性且尤其优选的多阶段独立解聚方法,其中通过混合掺入的rPET在容器中部分水解成热解聚合物、单体或预聚物,并且在热交换器中在随后的与少量的EG熔融期间糖酵解,并且将所得解聚物纯化并聚合成高级聚酯,其特征在于

[0067] a)通过用N_2惰性化来排除大气氧气,以提高安全性和质量,

[0068] b)在添加rPET的几乎大气条件下,260℃至290℃、更优选270℃的高熔融和解聚温度,

[0069] c)不超过1:0.25、优选小于1:0.1、更优选小于1:0.05的rPET与EG的质量比,

[0070] d)不超过1.5小时、优选小于60分钟、更优选小于30分钟的解聚中的停留时间,

[0071] e)不超过150mmol/kg、优选小于50mmol/kg的解聚物中的低COOH端基浓度,

[0072] f)通过过滤纯化解聚物,任选地通过活性炭、离子交换、蒸馏/结晶进一步纯化,

[0073] g)使纯化的解聚物缩聚或聚合以得到高品质聚酯,或

[0074] h)结合到PET设备中的各种可能性,诸如例如,利用来自ES阶段的具有有机加热介质的能量供应。在这种情况下,使用的rPET的分数降低了ES阶段中PTA和EG的所需量,并且因此释放的能量可以用于rPET的熔融。可以利用结合到现有减压系统中以便产生所需的减压。可以实施结合到现有EG计量系统中。现有单体或预聚物导管可以用于填充解聚设备。

[0075] i)在PET设备中利用针对水和EG的现有处理阶段,

[0076] j)对rPET的质量问题的反应时间短,具有低水平的污染体积,

[0077] k)连同优选的连续操作模式和间歇模式/称为间歇式的操作模式的可能性。

[0078] l)最小启动体积和终止体积,以及用于将大体积的rPET成本有效地且高效地混合掺入到热单体中的设备(rPET单体射流混合器),

[0079] • 利用与rPET和液体单体彼此粘连的倾向

[0080] • 混合器通常(例如搅拌机构、动态混合器、螺杆输送机)且优选利用液体单体、预聚物或解聚合物的一个射流或两个或更多个射流的冲击能量;落入和/或压入这些液体射流中的rPET被夹带并通过混合掺入,并且因此部分熔融的rPET和液体解聚物的所得混合物可以使用标准商业输送泵从小型储存容器输送,其中rPET和液体解聚物的最小混合温度总是确立在该混合物的固化范围以上。

[0081] 根据第三方面,本发明涉及一种用于生产聚酯的设备,该设备包括串联的如上所述的用于生产聚酯解聚合物的本发明的设备以及至少一个缩聚阶段。

[0082] 本发明使得有可能例如采用用于生产聚酯解聚合物的设备改装用于生产聚酯的现有设备,或构造用于生产聚酯的分开的设备。

[0083] 用于生产聚酯的设备优选包括如上所述的阶段,这些阶段例如为:

[0084] 至少一个降膜式反应器或一个初步聚合器,

[0085] 至少一个盘式反应器或最终聚合器,和

[0086] 可选的一个或多个用于进行固相后缩合的设备。

[0087] 在第四方面,本发明涉及一种用于生产聚酯的方法,其中首先以如上所述的本发明的方式生产聚酯解聚物,并随后将该解聚物聚合成聚酯。

[0088] 在该方法中,可选地,可以跳过预聚合阶段。

具体实施方式

[0089] 参考以下实施方式,参考使用rPET的说明性再循环物操作更详细地描述本发明,而不将本发明限制于所呈现的具体实施方式。

[0090] 术语,定义:

[0091] 下面使用的定义具有一般有效性,也用于描述本发明。

[0092] PET代表聚对苯二甲酸乙二醇酯,该聚酯可在PET设备中通过原材料PTA(纯化的对苯二甲酸)和EG(乙二醇)的酯化或在较小程度上通过原材料DMT(对苯二甲酸二甲酯)和EG的酯交换,随后在任一情况下缩聚来生产。除了纯化的对苯二甲酸之外,还可以使用不太纯的或不纯的对苯二甲酸,条件是达到所需的最终产物的质量并且PET设备的物理性质不会受到不利影响。PET是由许多相同的基本结构单元组成的大分子。平均聚合度(下文也称为Pn或平均链长)指示每个PET分子的基本结构单元的数量。本发明意义上的聚合度与缩聚度

同义。对于PET,单体结构单元为-[OOC-C_6H_4-COO-$(CH_2)_2$]-,摩尔重量为192g/mol。Pn为5意指在PET分子中存在如在链中排列的五个基本结构单元。在这种情况下,Pn为5的PET的摩尔重量为5×192g/mol加上相关的两个端基的摩尔重量。两个端基可各自为来自乙二醇的一个-OH或来自对苯二甲酸的一个-COOH,或两个相同的端基。聚合度越高,PET越粘。只有当Pn足够并且因此粘度足够时,PET才可被加工成最终产品,诸如膜、纤维或包装材料。在这种情况下,线性AA/BB体系的Wallace-Hume-Carothers方程是有效的,这说明只有当反应的COOH端基的转化率足够高时,换句话讲当仅少量未反应的COOH端基仍然存在时,才可实现足够高的链长。PET的粘度通常报告为特性粘度,下文称为IV,单位为dl/g。对于PET生产,必须添加有效的催化剂(例如锑、钛或铝化合物),使得反应时间以及因此容器尺寸保持在经济界限内。为了获得特定的性质,还添加各种不同的添加剂,例如稳定剂、染料、染色剂或其他助剂。

[0093] PTA、DMT和EG称为单体反应物。化学反应首先产生中间体,也称为单体。此外,还可通过添加其他二羧酸和其他二醇来产生共聚单体,以便实现偏离纯PET的那些但在子范围内有用的性质。在这种情况下形成的PET也称为共聚PET。

[0094] 再循环的PET(下文称为rPET,或“消费后再循环PET”(PCR-PET))是在PET设备中生产之后第一次或重复使用之后收集、清洁和造粒或粉碎的PET,或通常任何形式的PET。由于目前的加工方法的应用,rPET优选在很大程度上是单一种类并且不含外来物质。rPET的粉碎可通过常见的粉碎方法实现,诸如切碎或研磨;切碎的瓶废物是特别优选的(因为它们目前占可用rPET体积的最大部分)。然而,rPET也可指来自PET设备的粉碎的中间体(单体、寡聚物、预聚物)。

[0095] 解聚物:解聚物或PET解聚物是指>70%的来自短链PET大分子(即,具有PET单体基础单元$C_{10}H_8O_4$的通常1至25的聚合度的单体)的混合物,此外,其可含有其他单体的残基,有机或无机添加剂,以及外来物质。其他可能的单体可由其他添加的二羧酸(诸如例如,间苯二甲酸或己二酸)或由其他二醇(诸如例如,二乙二醇、环己二甲醇或丁二醇)形成。在这种情况下,聚酯解聚合物对应于由任何所需和任何所需数量的不同二羧酸以及任何所需和任何所需数量的不同二醇组成的聚酯的短链大分子。解聚合物或聚酯解聚合物优选通过水解和糖酵解、或通常通过聚酯在升高的工艺温度下的溶剂分解获得。

[0096] 熔体可以是rPET和解聚物的可泵送混合物或可仅由解聚合物的可泵送混合物组成。

[0097] PET设备

[0098] 用于由初级单体反应物PTA和EG生产PET的现有技术的典型PET设备基本上包括六个生产阶段。在此,多个生产阶段可合并成单独的反应器。一个示例是来自Uhde Inventa-Fischer的2R-PET设备,用于生产例如用于膜、纤维或包装材料的PET。工艺参数和产物性质(诸如例如,温度、压力、IV、COOH端基含量和聚合度)的所有细节是指导值。根据配方和容量,轻微偏差是可能的,也是必要的。

[0099] 除了酯化、酯交换和缩聚阶段之外,PET设备还含有用于所得反应产物(诸如例如,水、甲醇、EG和其他副产物)的加工阶段。它们同样可接着是用于将缩聚产物加工成可销售的产品的阶段,诸如造粒装置,更具体地,线造粒装置或水下造粒装置,或存在用于生产PET膜或其他PET最终产品的纺丝机、预成型机或管线的直接附接。也可存在下游调节装置和固

相缩聚装置,用于减少不希望的伴随产物(诸如例如,乙醛),并且用于增加粘度。

[0100] 第一生产阶段简单地称为酯化阶段(ES阶段),因为它主要涉及COOH端基与OH端基的酯化,从而产生水。根据PTA(HOOC-C_6H_4-COOH)和EG(HO-[CH_2]$_2$-OH)彼此反应的比率和主要的反应条件,获得具有不同数量的碱性结构单元和不同端基的水和PET分子的混合物。示例包括以下:

[0101] 1) HOOC-C_6H_4-COOH + HO-[CH_2]$_2$-OH ⇌ H_2O + HOOC-C_6H_4-COO-[CH_2]$_2$-OH（Pn=1，MW=210 g/mol）

[0102] 2) HOOC-C_6H_4-COO-[CH_2]$_2$-OH + HO-[CH_2]$_2$-OH ⇌ H_2O + HO-[CH_2]$_2$-OOC-C_6H_4-COO-[CH_2]$_2$-OH（Pn=1，MG=245 g/mol）

[0103] 3) HOOC-C_6H_4-COO-[CH_2]$_2$-OH + HO-[CH_2]$_2$-OOC-C_6H_4-COO-[CH_2]$_2$-OH ⇌ H_2O + HO-[CH_2]$_2$-OOC-C_6H_4-COO-[CH_2]$_2$-OOC-C_6H_4-COO-[CH_2]$_2$-OH（Pn=2，MW=446 g/mol）

[0104] 4) HOOC-C_6H_4-COOH + HOOC-C_6H_4-COO-[CH_2]$_2$-OH ⇌ H_2O + HOOC-C_6H_4-COO-[CH_2]$_2$-OOC-C_6H_4-COOH（Pn=1，MW=358 g/mol）5)等。

[0105] 来自ES阶段的具有不同端基的不同PET分子的混合物称为单体,不与同样称为单体反应物的PTA和EG原材料混淆。在文献中,具体地,Pn＝1的对苯二甲酸双羟乙酯(BHET)称为单体。

[0106] 短链PET分子(尤其是Pn为3的分子)也称为寡聚物(或低聚物)。因为酯化反应是平衡反应,所以必须从反应混合物中抽出所得水以实现高转化率。100％转化率在此对应于所有可用COOH端基的完全反应。与水的逆反应称为水解。在ES阶段的典型工艺条件下,供应的PTA与EG的摩尔比为约1:1.6,产物温度为约265℃并且绝对压力为约250kPa,单体的平均Pn为约4.2,COOH端基的残留浓度为约600mmol/kg。根据ASTM的特性粘度(IV)为约0.05-0.10dl/g。

[0107] 图1示出了来自ES阶段的单体的GPC分析的典型结果。发现平均摩尔质量(Mn)为802g/mol。如果Mn然后除以基础单元($C_{10}H_8O_4$)的192g/mol摩尔重量,则获得4.2的平均聚合度。

[0108] 从ES阶段,将反应中形成的水与一部分供应的EG一起抽出,并且为了分离,将该混合物供应至具有附接的水处理和废气处理的蒸馏塔。酯化反应不需要任何额外的催化剂,因为酯化反应是由对苯二甲酸单元的酸性H^+离子自催化的。

[0109] 第二生产阶段称为后酯化(也称为后酯或PE阶段),因为在该阶段中,通过将压力降低至约60kPa的绝对压力并将温度升高至约275℃,酯化中的转化率进一步增加,这从平均聚合度的增加、特性粘度增加至约0.10-0.15dl/g以及COOH端基浓度进一步降低至约200mmol/kg显而易见。通过真空系统产生约60kPa的绝对压力,并且将抽出的反应水的量和释放的EG的量再次供应用于具有附接的水和废气处理的蒸馏塔的分离。来自PE阶段的各种PET分子的混合物同样称为单体。如果该单体与ES阶段的单体不同,则可以例如包括生产阶段的参考或指示链长。来自PE阶段的该单体的典型平均链长在5和15之间。

[0110] 图2示出了PE阶段的单体的GPC分析的典型结果。发现平均摩尔质量(Mn)为2310g/mol。如果Mn然后除以基础单元的192g/mol摩尔重量,则获得12.0的平均聚合度。

[0111] 第三产阶段称为初步聚合或预聚合或预缩合,简称PP阶段。在这种情况下,主要的反应不再是COOH端基和OH端基的酯化,而是通过酯基的酯交换和乙二醇的释放的聚合或缩聚反应。然而,随着反应水的释放,酯化反应仍在较小程度上发生,这从COOH端基的进一步减少显而易见。缩聚反应需要催化剂以便实现可用的反应速率。已确立的催化剂是Sb、Ti或Al化合物。为了实现可用的反应速率,缩聚还需要非常低的压力、进一步增加的温度和薄的扩散层,以便允许去除所得EG。

[0112] 缩聚反应也是平衡反应,与EG的逆反应称为糖酵解。缩聚反应的结果是随着特性粘度的升高,聚合度进一步增加。所需的低压由真空系统产生,并且去除的EG的量与痕量的水一起再次供应用于具有附接的水和废气处理的蒸馏塔的分离。在PP阶段中,在0.5-2kPa的工艺条件和275℃-285℃的温度下,实现了COOH端基进一步降低至60mmol/kg和特性粘度增加至约0.30dl/g。

[0113] 来自PP阶段的各种PET分子的混合物称为预聚物。

[0114] 图3示出了PP阶段的预聚物的GPC分析的典型结果。

[0115] 发现平均摩尔质量(Mn)为6330g/mol。如果Mn然后除以基础单元的192g/mol摩尔重量,则获得33的平均聚合度。

[0116] 第四生产阶段称为聚合、缩聚或最终聚合(下文称为DIS阶段)。在此同样,主要的反应是通过酯基的酯交换和EG的释放的缩聚反应。所需的低压由真空系统产生,并且去除的EG的量与痕量的水一起再次供应用于具有附接的水和废气处理的蒸馏塔的分离。所需的薄扩散层通常在具有旋转盘的特定反应器中产生。

[0117] 为此目的所需的反应器通常称为整理器(finisher)或最终聚合器或特别是DISCAGE®反应器,用于在聚合物熔体中产生特别高的特性粘度和/或特别高的聚合度。来自DIS阶段的各种PET分子的混合物称为聚合物。

[0118] 在DIS阶段中,在0.05-0.1kPa的工艺条件和280-290℃的温度下,实现了COOH端基进一步降低至10-30mmol/kg。根据PET的预期用途,确立特性粘度增加至0.55-0.85dl/g,并且/或者摩尔质量为约15000-30000g/mol。

[0119] 第五生产阶段是通过线料或水下造粒装置将聚合物熔体加工成固体和均匀的粒料。第五生产阶段还可以是直接进一步加工聚酯熔体以形成纺成的纤维、膜、箔、预成型品或其他典型的PET最终产品。

[0120] 第六生产阶段包括粒料的后处理,以便增加特性粘度和/或降低伴随物质诸如乙醛的水平。第六生产阶段的典型名称的示例是后缩合设备、固相缩合、SSP或调节。

[0121] 图4示出了用于从聚酯再循环物开始实现聚酯生产的总体设备1。

[0122] 用于生产聚酯解聚物(解聚单元)的设备由多个阶段组成。

[0123] a)阶段1包括用于rPET的储存(筒仓90)和供应装置(螺杆输送机91)至具有氮气惰化110的混合阶段(混合容器10),

[0124] b)阶段2是混合阶段(混合容器10),用于在用于输送泵的贮存器中将rPET掺入到液体聚酯解聚物中。附接到阶段2的是用于沉积抽出的蒸气(主要是水和低沸点物)的水喷雾系统(喷雾冷凝器101),其附接到真空单元100,

[0125] c)阶段3包括EG计量(解聚剂的进料设施20),

[0126] d)阶段4包括具有可能的下游粗过滤140的热交换器80,

[0127] e)阶段5包括聚酯解聚物储存容器60,其服务于混合设备10,其中熔融过量物被取出进入现有PET设备,任选地具有精细过滤和紧急排放设备。

[0128] 阶段1包括用于rPET的储存和供应装置。为此目的,说明性地,该阶段可包括筒仓90,具有称重装置的计量螺杆91,以及至混合阶段10的供应轴。对于不同的rPET(例如,粒料或薄片),阶段1也可以一式两份或多份存在,对于所使用的不同种类的rPET,每个阶段都特别适合于储存和计量功能。

[0129] 优选添加足够的氮气作为惰性气体(通过在各个点提供的进料设施110)以便最小化rPET可能引入的氧气。在存在足够量的乙二醇或其他可燃气体的情况下,高温下氧气的引入可导致着火和爆炸风险。在低于5体积%的氧气下可确保固有的设备安全性;如果超过该量,则rPET和乙二醇的供应必须立即停止。即使引入少量的氧气也可导致在所使用的温度下可实现的颜色的相当大的劣化。因此,残留氧气的引入应优选保持在0.1体积%以下。为了监测所供应的rPET中的残留氧气含量,可在rPET供应管线和来自阶段2的废气中安装氧气测量池。所需的氮气量主要由所供应的rPET的量和阶段2中用于吸出所得量的蒸汽所需的减压确定。

[0130] 为了能够安全地管理由偶然太湿的rPET(例如,在未注意到的情况下被雨水淋湿的PET废物)产生的短期过压,可以优选在供应轴处和在阶段2的储存容器处提供安全阀或搅动盘或类似的减压设施。

[0131] rPET的数字光学在线入口控制是有利的,因为将rPET批次数据和质量参数结合到整个解聚单元的操作数据的连续捕获和评估中。

[0132] 同样可取的是筒仓90上的紧急排水设备,以便能够将已经引入解聚单元外部的rPET再次排出。

[0133] 筒仓90有利地配备有排出空气过滤器,并且配备有液位、温度和压力测量装置。供应轴有利地配备有观察镜和开口设施,并且配备有液位、温度和压力测量装置。

[0134] 阶段2包括例如在室温下在混合容器10中将未干燥的rPET混合到温度为约270℃的液体解聚物中。因此,例如,然后合适的标准商用输送泵可以向前输送该混合物而不会通过附接的管道导管中断。阶段2还包括用于沉积抽出的蒸气(主要是水和其他低沸点物)的附接的喷雾系统101,以及与真空系统100的连接。

[0135] 通过混合将大量的rPET掺入到液体聚酯解聚物中可使用商业动态混合器或优化螺杆泵或优化搅拌机构、或最成本有效地使用利用rPET对液体聚酯解聚合物的粘着倾向并利用一个或多个热液体聚酯解聚合物射流的冲击能量的设备来发生,夹带下落和/或加压到这些解聚射流中的rPET并且通过混合将其掺入(此设备在下文称为rPET解聚物射流混合器131)。

[0136] 阶段2可有利地配备有观察镜和检修孔,并且还配备有液位、温度和压力测量装置。从阶段2到阶段5,包括管道导管50的解聚单元在夹套侧被加热。特别适用于此目的的是容器和管道导管的双夹套设计,然后可用液体或优选蒸气形式的有机传热介质加热。

[0137] 在非常小的设备中,在容器中rPET与液体聚酯解聚物的充分混合将可能另外通过合适的搅拌机构或通过强循环泵来实现;在目标规模的设备中,从经济和技术的观点来看,该程序是不利的。

[0138] 在通过混合将rPET掺入到液体聚酯解聚物中的过程中,目的是产生未溶解的或略

微溶解的rPET和液体聚酯解聚物的可泵送混合物,该可泵送混合物可使用标准商业输送泵从小型储存容器输送。为此目的,rPET优选存在于液体聚酯解聚物中而没有显著的空隙。混合物中存在的空隙会破坏或妨碍标准商用输送泵的输送效果。

[0139] 在通过混合将rPET掺入到热液体聚酯解聚物中而不显著进一步引入热时,还需要确保热聚酯解聚物的较高热能传递到冷rPET(约室温)。只要热解聚物或混合物的温度高于rPET的熔点或熔融范围(通常约245℃-250℃),后者将快速熔融。如果混合温度低于rPET的熔点,则rPET保持部分熔融但仍为固态,直到达到通常的最低混合温度。rPET颗粒的部分熔融在此使得rPET颗粒更小并且导致用于产生可输送混合物的rPET与聚酯解聚物的所需质量比降低,并且降低输送期间的摩擦损失。使用Riechmann混合规则可计算大约以下的rPET和聚酯解聚物的混合温度:

[0140] $Tmix=(m_1*c_1*T_1+m_2*c_2*T_2)/(m_1*c_1+m_2*T_2)$

[0141] 其中m=质量(以kg计),

[0142] c=比热容(以kJ/kg计),并且

[0143] T=温度(以℃计)。

[0144] 对于本发明,在此重要的是,不管rPET和聚酯解聚物达到所确立的混合温度有多快,混合温度总是保持高于混合物的固化点或固化范围,以便能够排除随后的设备中断或设备损坏事件。实验上,已经发现各种聚酯解聚物rPET混合物的固化范围为约185℃至195℃。

[0145] 以下的混合温度可近似地计算,取rPET在20℃下的比热容为1.05kJ/kg/K并且聚酯解聚物在270℃下的比热容为1.95kJ/kg/K(C.W.Smith/M.Dole,J.Polymer Sci.20,1956):

[0146]

rPET与聚酯解聚合物的质量比	1.0:1.0	1.0:1.3	1.0:1.4	1.0:1.5	1.0:2.0
混合温度	183℃	197℃	201℃	204℃	217℃

[0147] 因此,在没有安全措施的情况下,rPET与聚酯解聚物的最小质量比不应低于1:1.4,以便提供保证避免对计划外但可能发生的固化以及因此相当大的工艺中断和可能的设备损坏。

[0148] 为了提供对输送泵/多个输送泵120上的增加的负荷或可能的损坏的早期识别,它/它们应该配备有泵振动和振荡警报器,并且另外,应该监测驱动电机的功率消耗。

[0149] 混合储存容器60有利地在低停留时间(2-5分钟)下运行,以便一方面确保使用标准商业输送泵120的连续输送流动,并且另一方面保持温度下降尽可能低,直到在热交换器阶段中发生再加热。低的停留时间不仅转化为小的容器尺寸和连带地转化为低的资本成本,而且转化为由于随时间的绝对最低热负荷而改善的产品质量。在解聚单元中的总体停留时间和本文方法的一般温度分布类似于PET设备中的单体或预聚物通常也经受的条件。利用rPET与聚酯解聚合物的质量比的操作参数,结合所实现的和设定的温度,利用热交换器的设计,以及利用最低所需的EG比,可以进行该方法的进一步优化。

[0150] PET或rPET是高度吸湿的并且通常含有0.1-0.4重量%的水。然后,如果未干燥的

rPET与热聚酯解聚合物接触,则存在的大部分水将在270℃下在混合阶段10中蒸发,并且小部分水将水解rPET。在这种情况下,长链PET分子随机裂解,聚合度下降,产生新的COOH端基。此外,在rPET中存在但不希望的(杂质)任何低沸点物也将蒸发或被蒸发水夹带。

[0151] 发现其中rPET薄片溶解于聚酯解聚合物中的一个示例的平均摩尔质量(Mn)为1290g/mol。如果Mn然后除以基础单元的192g/mol摩尔重量,则获得6.7的平均聚合度。低链长和粘度是聚酯解聚合物-rPET混合物的有效流动性和低熔点的基础。然而,由于水解而产生的平均摩尔质量很大程度上取决于吸湿性结合在rPET中的水的量或与rPET一起总体供应的水的量。此外,水解的程度受供应的多少水导致与rPET反应的影响,这也受设备设计和操作模式的影响。

[0152] 附接在混合阶段10上的是具有用于沉积水蒸气的水回路的喷雾冷凝器101,其连接到例如现有PET设备的真空阶段100(优选地,后酯化阶段的真空阶段)。

[0153] 结果,可以以目标方式在混合阶段中产生降低的压力,这从混合阶段中去除所得水蒸汽和其他低沸点物以及过量氮气。可设定减压使得没有水蒸气或低沸点物通过进料段返回到rPET供应管线中并进入筒仓中。与现有技术中的通常情况一样,喷雾冷凝器101优选连接到收集容器102。在收集容器102的底部存在输送泵103,该输送泵附接有用于过滤的过滤器104和用于充分冷却水回路的后续热交换器105。然后可将具有可能的低沸点物的过量水供应至例如附接的PET设备的废水处理阶段106,或专用的废水处理阶段。

[0154] 呈rPET解聚物射流混合器131形式的混合设备130的一种可能变型表示于图5中,并且包括呈重力rPET供应管线133形式的混合容器10入口11和两个彼此相对的向下倾斜的扁平喷嘴132,热聚酯解聚物通过这些扁平喷嘴而被迫使喷射。喷射的聚酯解聚物与落入混合容器10中的rPET接触。

[0155] 在此,rPET供应管线11、133被有利地设计为竖直的圆形、正方形或矩形供应导管。所选择的直径在此至少足以允许全部量的rPET以自由下落供应而不中断。额外的氮气进料可有助于增强rPET的供应,并在未干燥的rPET混合在热聚酯解聚合物中时,对所得水蒸气产生相反的压力。两个扁平喷嘴132的布置尺寸应根据rPET供应导管的直径来设计,从而允许所有rPET以自由下落冲击在扁平射流上。在此,两个扁平射流的速度必须足以适应rPET的体积流量。两个扁平射流的速度越高,则rPET与聚酯解聚合物混合的冲击力就越高。扁平射流在侧面由容器壁界定。一种替代变型是具有四个聚酯解聚物射流的漏斗状布置。

[0156] 可由聚酯解聚物射流容纳的rPET体积流量是聚酯解聚物射流上的rPET的平均层厚度乘以rPET可落在其上的聚酯解聚物射流的宽度,并乘以聚酯解聚物射流的速度的乘积:

[0157] $V' = h*w*v$

[0158] V'=rPET体积流量(以m^3/s计)

[0159] h=聚酯解聚物射流上的rPET平均夹带层厚度,以m计

[0160] b=rPET可落在其上的聚酯解聚物射流的宽度,以m计

[0161] v=聚酯解聚物射流的速度(以m/s计)。

[0162] rPET和热液体聚酯解聚物彼此粘连的高度倾向正向地有利于确立在聚酯解聚物射流上的rPET的平均层厚度。另一个正向因素是rPET柱在聚酯解聚物射流上的重量力。如果添加螺杆上方的压力损失较高,则向供应轴添加氮气可增加rPET混合到聚酯解聚合物中

的压力。还可以经由螺杆进料器101以目标方式迫使rPET进入聚酯解聚物射流中。交叉且向下指向的喷射方向与向下作用的重力一起设定混合物的方向。在此,一个有利的变型是扁平喷嘴132的向下指向的45°倾斜。排出的聚酯解聚物射流的速度由聚酯解聚物的体积流量和喷嘴几何形状的狭缝宽度和狭缝高度决定,其中最后选择的狭缝高度决定rPET中固体和可溶性组分的最大允许尺寸,或至少对于该rPET所需的粗过滤细度。

[0163] V=V'/A

[0164] v=聚酯解聚物射流的速度(以m/s计)

[0165] V'=rPET体积流量(以m^3/s计)

[0166] A=喷嘴出口面积(狭缝宽度(以m计)×狭缝高度(以m计))

[0167] 狭缝出口面积与喷嘴132的入口几何形状一起确定喷嘴132上的压降,该压降必须通过泵从聚酯解聚物储存容器施加到第二阶段。狭缝喷嘴132应有利地以易于更换的方式安装在单元上,以便能够响应不同的容量和rPET等级。对于喷嘴132使用坚固且耐磨的材料诸如硬化不锈钢也是有利的。

[0168] 阶段3包括经由进料设施20添加极少量(不超过0.1、优选小于0.05、更优选小于0.01kg EG/kg rPET)的解聚剂,更具体地,二醇(在示例情况下,EG),当水解已经发生时,粘度和/或聚合度已经低于最初存在于rPET中的那些。在此,EG的添加仅附带地为了实现聚合度的进一步降低,而非主要是为了控制COOH端基的酯化,使得随后的再聚合快速地导致高聚合度,并且所得聚酯解聚物可优选添加到附接的PET设备的PP阶段。EG与rPET/聚酯解聚物混合物的反应优选在高工艺温度下通过酯化反应在几分钟内发生。在这种情况下,随着反应的进行,压力也再次积聚,该压力由热聚酯解聚物中EG的蒸发产生(在270℃下,最大约6.4巴绝对值)。所需的EG可从PET设备的合适的分接点(tapping point)取出。通过混合EG,可在掺入的上游和/或下游提供采样点。

[0169] 为了改善EG在rPET/聚酯解聚物混合物中的分布,可以在注射的下游(在一个或优选两个或更多个注射位点处),包括具有低停留时间的合适的混合段(混合器70),尽管混合段必须不阻碍尚未熔融的rPET或所含杂质的通过。

[0170] 阶段3可有利地配备有流量、温度和压力测量装置。

[0171] 阶段4包括热交换器80,利用该热交换器可提供rPET所需的熔融能量。热交换器80可被成本有效地配置为管壳式热交换器,因为聚酯解聚物的低粘度允许有效的热传递。热交换器的尺寸由所需的最小停留时间和每单位时间供应的能量的量决定。所需的最小停留时间是将rPET/聚酯解聚物混合物再加热至约270℃所需的时间加上剩余未熔融的rPET熔体的熔融时间的乘积。在270℃下,给予足够的热量供应,rPET在约5至10分钟内完全溶解。在此,在运输过程期间和/或在流动期间的混合以及/或者小rPET颗粒的使用是有利的。在流动期间的强烈混合可例如通过配备有不规则表面(例如,凹陷)的管道来实现,尤其是当此类管道用于热交换器中时。然而,在部分和短时间内,混合物也可以是过热的。

[0172] 取样阀可安装在热交换器的下游。通过热交换器供应熔融rPET所需的加热功率;单元的其余部分被微量加热。从酯化阶段释放的加热功率(由于添加的PTA和EG减少了添加的rPET的部分)可直接采用热的液体有机传热油的形式用于热交换器80的操作。然而,如果热交换器80将在特别高的加热介质温度(例如,320℃或更高)下操作,则也可以使用专用的加热阶段,以便保持所需的加热面积尽可能小。阶段4可有利地配备有粘度、温度和压力测

量装置。

[0173] 热交换器80可被有利地配置为多个阶段,以便控制不同容量所需的热量的不同引入。在这种情况下,每个阶段可具有不同的几何形状、加热温度和加热面积,因此可单独加热。有利地,在这种情况下,在阶段3之后的第一内部热交换器阶段具有最高的加热温度,并且在适当的情况下具有最大的加热面积,并且在阶段5之前的最后一个内部热交换器阶段具有最低的加热温度。

[0174] 如果在阶段2中使用rPET-聚酯解聚物射流混合器131,则粗过滤器140可装配在热交换器80的下游。在这种情况下,过滤细度140必须比所使用的喷嘴的狭缝宽度更细。

[0175] 阶段5包括容器(聚酯解聚物储存容器60),其中将rPET和聚酯解聚物的熔融混合物加热至约270℃,当其来自热交换器80时减压,并且以最短的停留时间暂时储存。从聚酯解聚物储存容器60中,使用常规用于此目的的输送泵120供应阶段2。该泵120的输送体积基于最小所需混合比、根据体积所需比率、相对于固化温度的安全裕度和rPET的形式/稠度来确定/控制所供应的rPET的最大允许量。

[0176] 由于rPET的熔融而形成的并且从在连续操作中在解聚物储存容器中的水平的稳定升高而显而易见的聚酯解聚物过量物经由切换点30和取出管线40分离,并且用另外的泵120输送到可选地附接的PET设备。在这种情况下,可将另外的过滤阶段或纯化阶段140(诸如精细过滤器)插入工艺流中。该泵120可有利地设置在解聚单元中的最低点处,从而允许在低点处排空该单元,并且在关闭该单元时排空残留材料。将聚酯解聚物过量物进料到所附接的PET设备的对应于所达到的聚合度的阶段中(例如,直接进料到PP阶段中)。

[0177] 给予定期的采样,采样位点允许迅速地目视或通过光学测量方法检测对产品质量造成风险的污染。在这种情况下,可为整个解聚单元提供排空设施。例如,排空可发生在具有大约1m^{3}容量的废物卡车中,在填充之前将约200L的水引入其中。产生的水蒸汽通过抽吸排出并进入开放空气中。然后,聚酯解聚物必须在废物卡车中冷却以进一步使用。解聚单元的低停留时间和因此聚酯解聚物体积将废物的量限制到最小。因此,具有更大容量和更长停留时间的可能地附接的PET生产设备在很大程度上被保护免受污染。另外,在这种情况下,在恢复正常操作之前,需要从rPET供应筒仓90中去除有缺陷的批次。

[0178] 聚酯解聚物储存容器60也可特别用于设备的启动。可从可选地附接的PET设备中取出热的液体单体或预聚物,直到解聚单元充满并且可开始循环过程。然后开始添加rPET,产生聚酯解聚物,并将过量的聚酯解聚物送入PET设备。

[0179] 阶段5优选地连接到可选地附接的PET设备的后酯化阶段的真空阶段。这允许在单体储存容器中产生轻微降低的压力,并且允许将任何剩余的低沸点物或少量释放的乙二醇抽出并处理。阶段5可以有利地配备有观察镜和检修孔,并且还配备有液位、温度和压力测量装置以及配备有氮气惰性化。

[0180] 所使用的分析方法

[0181] 数均摩尔质量Mn的测定:

[0182] 凝胶渗透色谱法(GPC)允许溶解的化合物的分子基于它们的流体动力学体积被分离。通过比较未知摩尔质量的分子的保留时间或洗脱体积,可以通过与已知摩尔质量的分子的保留时间/洗脱体积比较来确定未知的摩尔质量和摩尔质量分布。根据洗脱曲线,在适当校准之后,获得摩尔质量的分布曲线,并且还能够计算不同加权的平均摩尔质量。Mn在此

表示数均摩尔质量并显示聚合物样品的平均摩尔质量。如果Mn除以聚合物的单体基本单元的摩尔重量,则获得单体基本单元的平均数量,其也称为聚合度(Pn)。

[0183] GPC方法:

[0184] 在用聚甲基丙烯酸甲酯标准品(PMMA)校准之后,根据DIN 55672-1(2007),通过GPC测定摩尔质量。

[0185] 分析条件:

[0186] 洗脱液:六氟异丙醇(HFIP)/0.05M三氟乙酸钾(KTFAC)

[0187] 柱:PSS PFG,7μm,100 Å,ID 8.0mm×300mm,PSS PFG,7μm,100 Å,ID 8.0mm×300mm,PSS PFG,7μm,300 Å,ID 8.0mm×300mm。

[0188] 将泵调节至1.0mL/分钟的流速;50μL注射体积,样品浓度为3.0g/L。用差示折光计(RID)检测,用WinGPC软件评价。

[0189] 摩尔质量平均值和它们的分布基于PMMA校准曲线通过带方法(strip method)在计算机协助下计算。此处所测定的摩尔质量不是绝对摩尔质量,而是PMMA-当量摩尔质量。

[0190] 特性粘度(IV)的测定

[0191] 特性粘度的测定也称为相对溶液粘度的测定,并且是PET生产背景中质量控制中的标准方法。所确定的特性粘度与聚合度和平均分子量相关。

[0192] 根据ASTM 4603-03(2003),通过在DIN 1a型(毛细管直径0.95mm)的Ubbelohde毛细管粘度计中在30℃下测定溶剂混合物和溶液的通过时间来测定在六质量分数的苯酚和四质量分数的1,1,2,2-四氯乙烷的混合物中的0.5重量%的样品溶液的特性粘度。

[0193] 以下等式给出了样品的相对粘度η_{rel}:

[0194] $$\eta_{rel}=\frac{t-\Delta t}{t_0-\Delta t_0}$$

[0195] t:样品通过时间[s]

[0196] Δt:样品的Hagenbach校正时间[s]

[0197] t_0:溶剂混合物通过时间[s]

[0198] Δt_0:溶剂混合物的Hagenbach校正时间[s]

[0199] 样品的特性粘度由以下等式给出:

[0200] $$I.V.=\frac{0.25*(\eta_{rel}-1+3*\ln\eta_{rel})}{c}$$

[0201] c:样品浓度[g/dl]

[0202] COOH端基的测定

[0203] COOH端基的测定也称为羧基端基的测定,并且是PET生产背景中质量控制中的标准方法。

[0204] 根据ASTM D7409-15,通过在80℃下将0.25-0.5g聚酯溶解在15mL邻甲酚中,接着用60mL二氯甲烷稀释,用0.01当量在甲醇中的KOH溶液滴定,通过使用具有附接的光学传感器的自动滴定器测定添加的四溴酚蓝指示剂的转变点来测定COOH端基。

[0205] 羧基基团(COOH)的量的测定根据以下等式给出:

[0206] COOH=(Vs-Vb)*1000*M*f/W[mmol/kg]

[0207] Vs:滴定样品所需的KOH溶液的体积

[0208] Vb:滴定溶剂混合物所需的KOH溶液的体积(空白值)

[0209] M:在甲醇中的KOH溶液的摩尔浓度

[0210] F:在甲醇中的KOH溶液的因数

[0211] W:称出样品的质量

[0212] 用于实施例的实验设备

[0213] 所提供的实验设备是具有搅拌器的可加热的5L高压釜。加热用4kW加热功率的有机传热油(Marlotherm SH)操作。高压釜中可装入氮气。搅拌器专门设计用于低粘度和高粘度PET产品,并且通过高效表面更新,能够在合适的真空和温度条件下产生至多1500Pa·s动态粘度的PET粘度,近似地对应于在275℃下0.85dl/g的IV。两个冷凝器串联附接到高压釜。第一冷凝器用作混合物的简单分离阶段,以便例如将乙二醇保持在反应器中并允许形成的水逸出。然后第二冷凝器根据所使用的冷却介质温度冷凝所有抽出的气体。在冷凝器的下游可存在真空泵,以实现单体缩聚成聚合物所需的真空。为了提高真空泵的真空性能,可在泵的前面另外设置用低温液氮操作的冷阱。位于高压釜盖中的是M36取样螺杆,其也使得反应器中的事件能够被目视观察到。

[0214] 实施例1

[0215] 在165℃的加热温度下在高压釜中干燥来自切碎的瓶废物的1000g标准商业rPET薄片过夜并装入氮气。搅拌器在20rpm下运行,波动扭矩为2-8Nm。为了由薄片产生解聚物,将100g乙二醇引入高压釜中。用N_2将高压釜中的压力调节至4.0巴(绝对值)。将第一冷凝器设定在200℃,使得基本上只有水可以蒸发,而乙二醇冷凝并滴回到高压釜中。用约10℃的冷却水操作第二冷凝器。

[0216] 然后,将加热(高压釜壁)从165℃调节至300℃的目标温度。仅10分钟后,扭矩从2-8Nm至9.4-10.5Nm,指示薄片开始熔融。10分钟之后,加热温度为262℃,产物温度(熔融的和未溶解的薄片的混合物)仅为196℃。

[0217] 20分钟后,加热温度已经升高至300℃,并且在254℃下的产物温度已经高于245℃-251℃的典型薄片熔融范围。此时薄片已经非常大量地熔融的事实也由50rpm下的扭矩指示,该扭矩已经急剧下降至0.2-0.3Nm。

[0218] 50分钟之后,在268℃的产物温度下降低压力并从高压釜中取出样品。实验室分析得到0.142dl/g的粘度。

[0219] 然后,在1分钟内将另外500g薄片添加到解聚薄片中。在这种情况下,扭矩没有变化。然而,持续6分钟,添加导致产物温度降低至257℃,并且同时加热温度从298℃降至297℃。在这种情况下的工艺方案是等温的;通过进一步加热来补偿热损失。6分钟之后,然后所有薄片都已经熔融,因为产物温度和加热温度都开始再次上升。添加500g薄片20分钟之后,从高压釜中取出样品。实验室分析得到0.158dl/g的粘度。通过GPC测量,发现该样品的平均摩尔质量(Mn)为1290g/mol,对应于约7的平均Pn。

[0220] 然后,使所获得的解聚物在高压釜中在约270℃和0.7毫巴下经受缩聚。不添加额外的催化剂或其他另外的添加剂或助剂。随着粘度增加,搅拌器的速度从150rpm降低至50rpm至10rpm。在1.75小时的过程中,粘度以明显线性的方式从0.158至0.492增加到0.626至0.918dl/g。

[0221] 实施例2

[0222] 对于实施例2,使用具有16mg平均粒料重量和0.84dl/g粘度的标准商业MTR®球形PET粒料。

[0223] 向空高压釜中装入1000g粒料和100g乙二醇。此后,搅拌器的扭矩在100rpm下为约0.7Nm。用N2将高压釜中的压力调节至4.0巴(绝对值)。将第一冷凝器设定在200℃,使得基本上只有水可以蒸发,而乙二醇冷凝并滴回到高压釜中。用约10℃的冷却水操作第二冷凝器。

[0224] 然后将加热从约25℃调节至290℃的目标温度。加热温度达到250℃仅需20分钟。此时,作为初始熔融过程的结果,扭矩从大约0.7Nm增加至4Nm。另外10分钟之后,扭矩的增加是过度的,并且对于约260℃的产物温度实现了0.3Nm的低的、稳定的显示。

[0225] 然后降低压力,并打开高压釜取样。可以看出粒料已经完全熔融。解聚物的实验室分析给出0.082dl/g特性粘度和25mmol/kg COOH端基。

[0226] 然后停止加热以达到绝热状态,并通过打开的取样孔添加另外的500g粒料。在添加之后,取样孔保持打开,从而允许目视观察进一步的熔融程序。

[0227] 在262℃下将粒料添加到热解聚物中之后,可以清楚地看到粒状粒料漂浮在透明熔体中,并且在第一分钟内也变得明显更小。随着粒料开始添加,产物温度连续降低。当产物温度下降到低于约245℃时,粒状粒料的尺寸不再有任何变化。添加之后15分钟,产物温度下降至约200℃,并且单体和粒状粒料的混合物变得浑浊。添加之后20分钟,温度达到183℃,并且直至该点显示稳定的0.35Nm的扭矩突然稳定地上升至1.2Nm。此时,再次加热并在176℃下添加之后25分钟停止温度下降。添加之后40分钟,产物温度再次达到260℃,粒状粒料全部溶解,并且熔体再次澄清。从高压釜中取出样品。实验室分析给出解聚物的0.087dl/g特性粘度和25mmol/kg COOH端基。

[0228] 随后使所获得的解聚物在高压釜中在约270℃和0.7毫巴下经受缩聚。不添加额外的催化剂或其他另外的添加剂或助剂。随着粘度增加,搅拌器的速度从150rpm降低至50rpm至10rpm。在1.5小时的过程中,特性粘度从0.087至0.203至0.407至0.570至0.672至0.787至0.886dl/g增加。

[0229] 实施例3

[0230] 对于实施例3,使用具有16mg平均粒料重量和0.84dl/g粘度的标准商业MTR®球形PET粒料。

[0231] 向加热至290℃的空高压釜中装入1000g温度为约25℃的未干燥的粒料。在添加粒料之后,添加孔保持打开,从而允许目视观察进一步的熔融程序。

[0232] 在仅5分钟之后,第一粒状粒料经历显著的部分熔融,从而导致短时间内达到高达25Nm的非常高的扭矩。添加后10分钟,在247℃的产物温度下,大部分粒状粒料已经经历了相当大的熔融,并且扭矩下降至2Nm。添加后15分钟,所有粒料已经熔融,产物温度为261℃,并且扭矩为0.7Nm。

[0233] 从高压釜中取出样品。实验室分析给出0.26dl/g特性粘度和41mmol/kg COOH端基。

[0234] 与先前的两个实验不同,该实验清楚地表明rPET在热单体中的溶解速率主要取决于所使用的温度,并且该温度在每种情况下必须高于所使用的rPET的熔融范围。在高于熔点的温度下和在压力(EG在所使用的熔融温度下的蒸气压力)下,少量添加的EG可在几分钟

内转化成rPET的额外断链,其中粘度进一步降低并且COOH端基降低。EG的添加还降低了rPET/单体混合物在熔融期间的内摩擦,这在实验中从当rPET在压力下与少量EG一起熔融时出现的较低扭矩显而易见。

[0235] 实施例4

[0236] 对于实施例4,将标准商业PTA和标准商业EG用于PET生产,首先生产约1000g对应于解聚合物的低分子量PET,接着在290℃下将rPET薄片溶解在其中,随后通过降低加热来测定该混合物的固化点。

[0237] 在室温下向高压釜中装入778g PTA和422g EG,将它们以100rpm混合以形成糊剂。不添加额外的催化剂或其他另外的添加剂或助剂。然后用N_2将反应器中的压力调节至2.6巴绝对值,并且以290℃的目标温度开始加热。将第一冷凝器设定在160℃,使得可以排出在2.6巴下形成的水,而蒸发的乙二醇能够非常大量地再次冷凝回反应器中。用温度为约10℃的冷却水操作第二冷凝器。

[0238] 开始加热后30分钟,加热温度恒定在290℃,产物温度为223℃,并且第一馏出物从冷凝器1滴回,指示酯化反应开始。110分钟后,来自冷凝器2的馏出物的产出停止,酯化反应结束,并且产物温度为264℃。然后将加热温度调节至325℃并将冷凝器1调节至210℃。15分钟后,加热温度为325℃,产物温度为295℃,并且冷凝器2的温度为210℃。然后将高压釜中的压力降低至大气条件,并通过取样孔打开高压釜。从高压釜中取出样品。实验室分析给出0.078dl/g特性粘度和82mmol/kg COOH端基。

[0239] 接着在大气条件下在1分钟内添加500g薄片;通过取样可观察到熔融操作。形成的水蒸汽通过稍微降低的压力排出。薄片在5分钟内完全溶解,从而导致产物温度下降至279℃,然后在接下来的5分钟内再次上升回至287℃。从高压釜中取出样品。实验室分析给出0.103dl/g特性粘度和100mmol/kg COOH端基。

[0240] 然后将加热温度调节至设定点200℃,并且加热温度和产物温度两者开始稳定地下降。40分钟后,加热温度下降至202℃,产物温度下降至194℃。此时,熔体变得浑浊,并且搅拌器的扭矩开始升高,先前始终显示恒定的0.4Nm。另外6分钟后,在184℃的产物温度下,解聚物作为整体已经固化并通过搅拌器以凝块形式循环。这是可能的,因为搅拌器是大动力的并且固化的解聚物容易散开。

[0241] 实施例5

[0242] 实现与实施例4中一样,但是通过在12分钟的过程中搅拌将2000g薄片掺入到产生的约1000g低分子量PET中,并溶解在其中。

[0243] 从开始添加起,薄片在15分钟内溶解,但扭矩短暂升高至2Nm。当薄片熔融时,重新确立0.35Nm的稳定扭矩。

[0244] 然后将加热温度调节至设定点200℃,并且加热温度和产物温度两者开始稳定地下降。32分钟后,加热温度下降至203℃并且产物温度下降至196℃,并且解聚物作为整体突然固化。

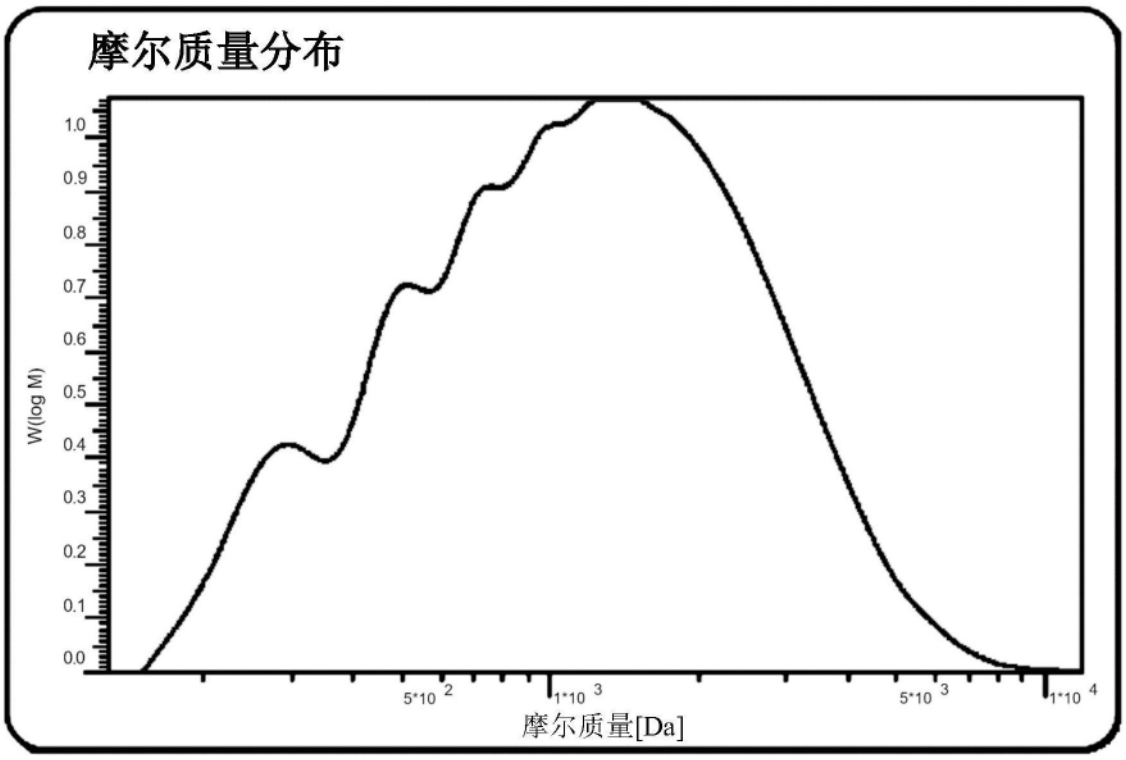

摩尔质量分布
W(log M)
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
5*10 2
1*10 3
5*10 3
1*10 4
摩尔质量[Da]

图1

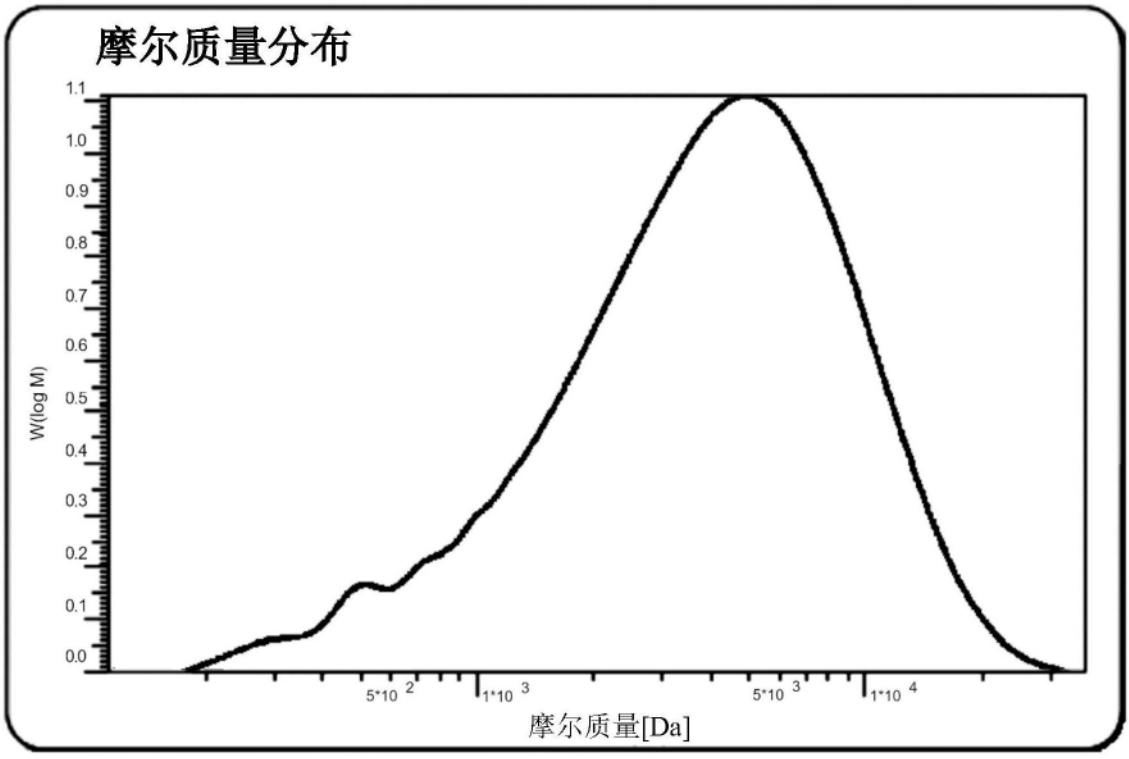

摩尔质量分布
W(log M)
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
5*10 2
1*10 3
5*10 3
1*10 4
摩尔质量[Da]

图2

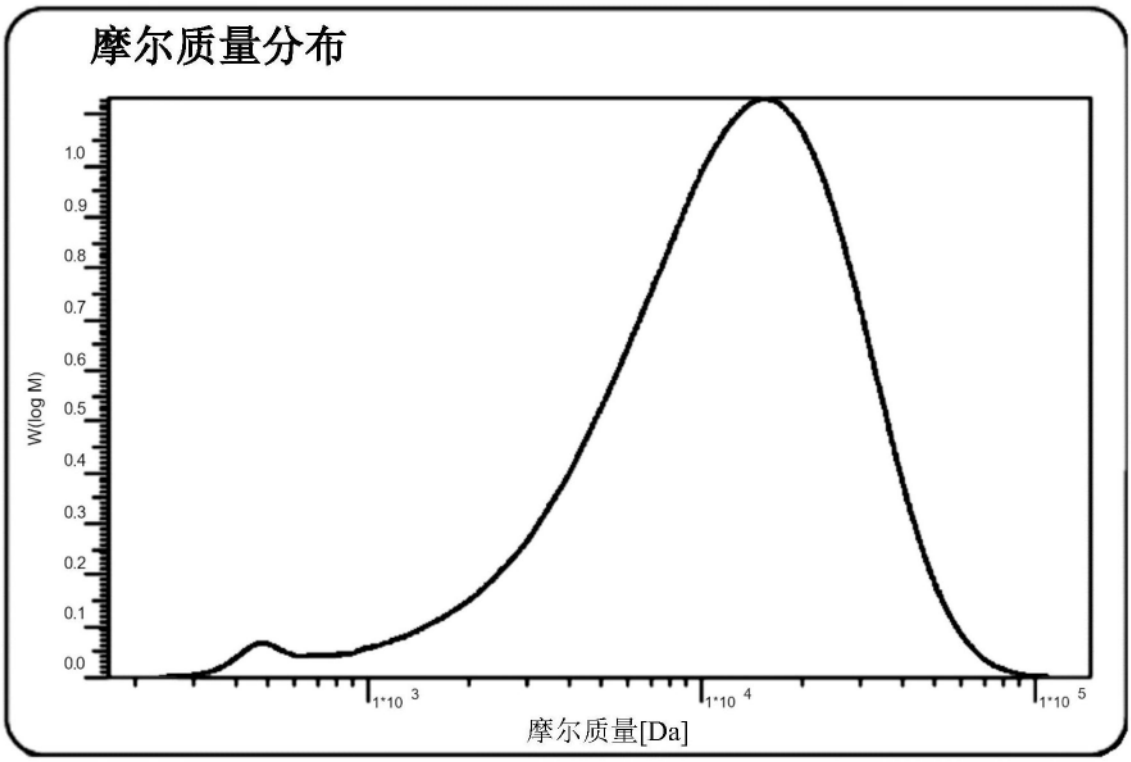

摩尔质量分布
W(log M)
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
1*10 3
1*10 4
1*10 5
摩尔质量[Da]

图3

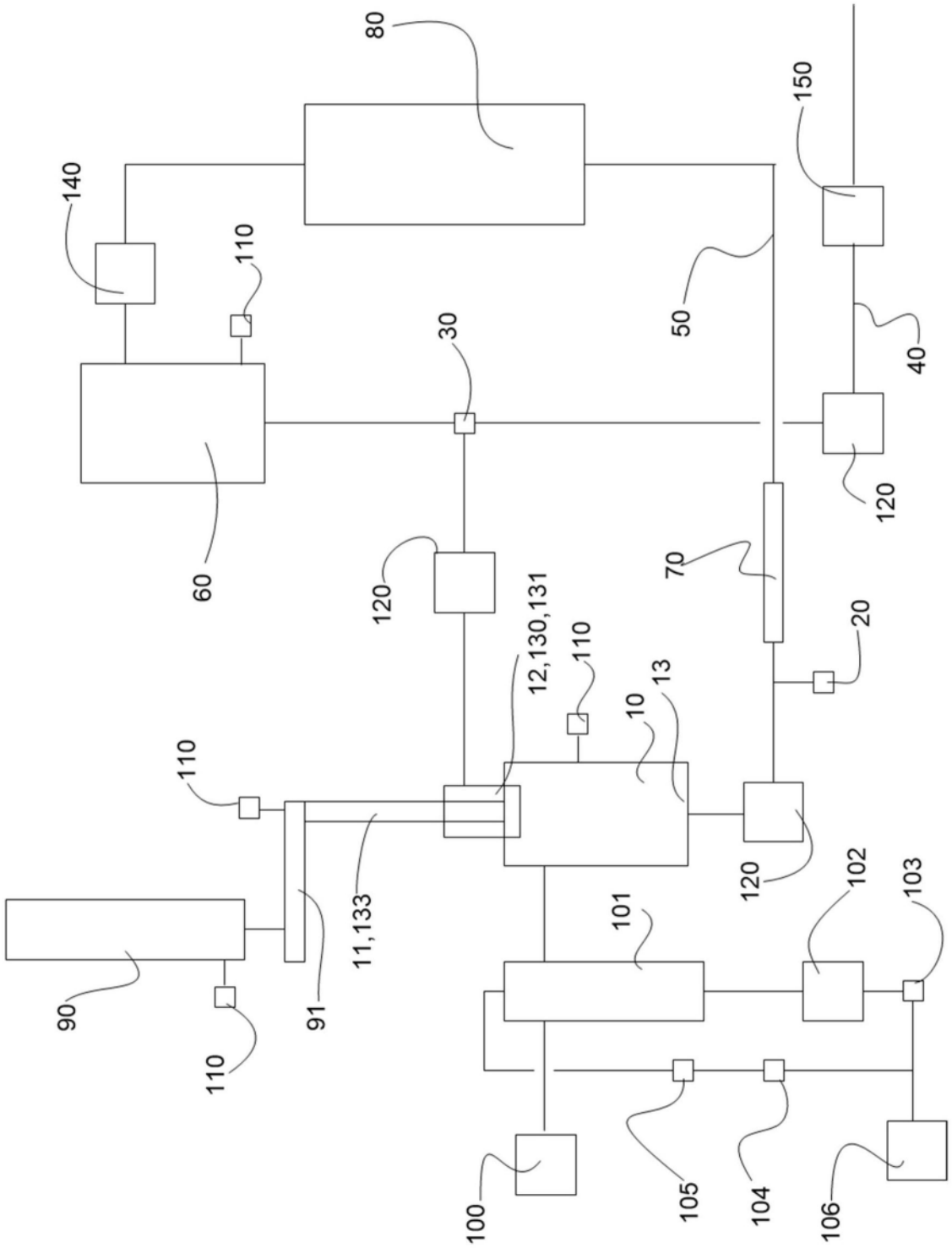

80
150
140
110
50
40
30
60
120
120
70
20
12,130,131
110
13
10
110
120
102
103
11,133
101
90
91
110
100
105
104
106

图4

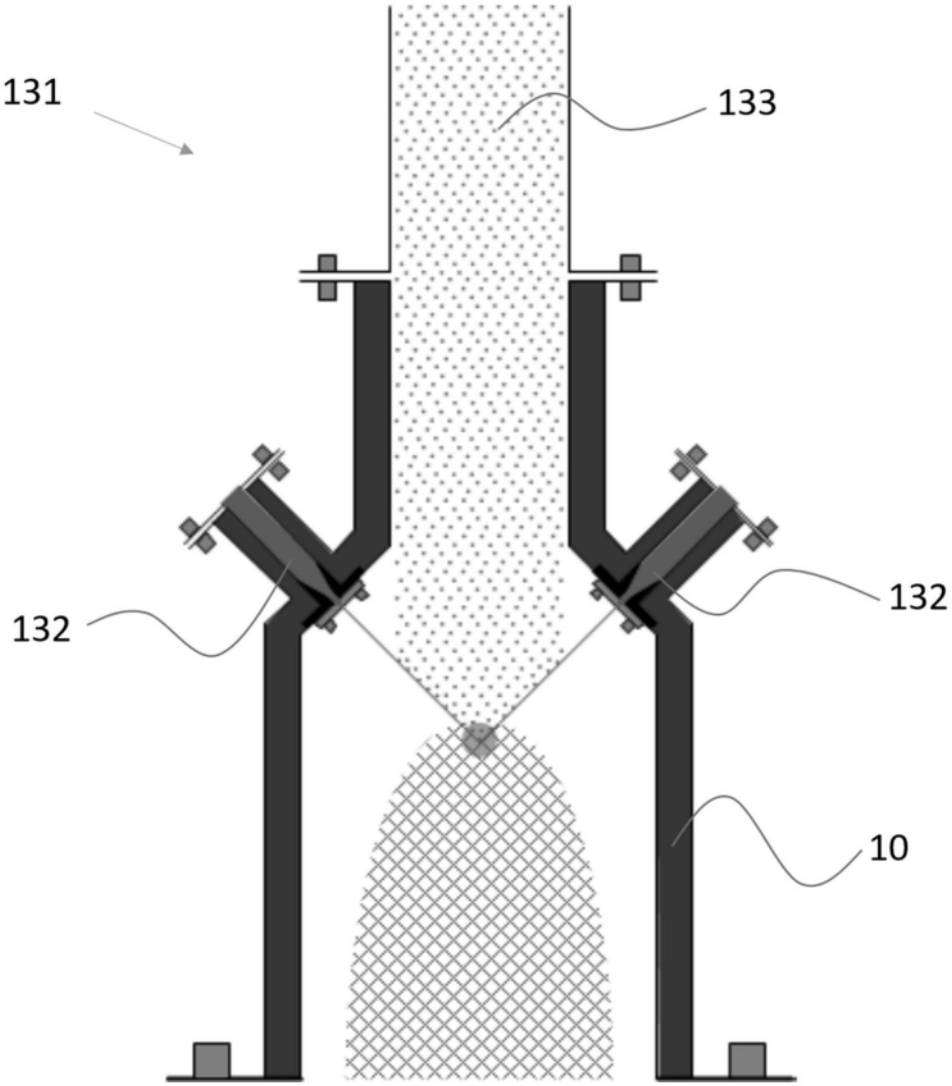


图5