



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106977492 A

(43)申请公布日 2017. 07. 25

(21)申请号 201710402721.9

(22)申请日 2013.10.17

(30)优先权数据

12197885.2 2012.12.18 EP

(62)分案原申请数据

201380062630.5 2013.10.17

(71)申请人 伍德-伊文达-菲瑟股份有限公司

地址 德国柏林

(72)发明人 赖纳·哈根 乌多·米尔鲍尔

(74)专利代理机构 北京中博世达专利商标代理有限公司 11274

代理人 申健

(51)Int.Cl.

G07D 319/12(2006.01)

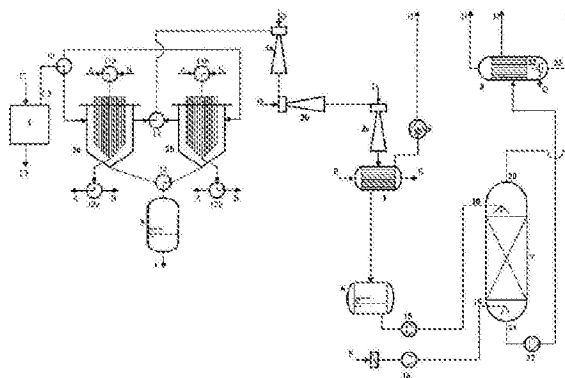
权利要求书3页 说明书15页 附图2页

(54)发明名称

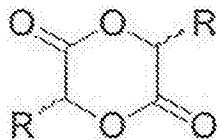
用于从聚合物熔体中分离环二酯的装置及方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于从聚合物熔体中去除并回收环二酯的装置及方法,所述环二酯尤其为丙交酯或乙交酯,所述环二酯作为杂质包含于聚合物熔体中。根据本发明所述的装置及方法允许以高产量同时以高纯度回收环二酯。



1. 用于从包含有通式I的二酯的聚合物熔体中分离和回收通式I的环二酯的装置，



通式 I

R选自氢、或具有1-6个碳原子的直链型或支链型脂肪族基团，所述装置包括：

a) 至少一个脱单体装置 (1)，所述脱单体装置用于从所述聚合物熔体中以气相聚集态去除通式I的二酯；

b) 至少一个分离装置 (2a, 2b)，所述至少一个分离装置连接在所述至少一个脱单体装置 (1) 之后，且与所述至少一个脱单体装置 (1) 流体连接，用于分离通式I的二酯，在所述至少一个分离装置中，通式I的二酯历经固相而转变为液相聚集态，其中所述至少一个分离装置 (2a, 2b) 被设计为通过下述方式实现对通式I的二酯的分离，将温度冷却至低于三相点温度、

i、在压力高于通式I的二酯的三相点压力下、在至少一个分离装置 (2a, 2b) 的表面上、所述表面的温度控制为低于三相点温度，其中，所述至少一个脱单体装置 (1) 中的压力设置为1.4-100mbar，并且在转变为固相聚集态期间所述至少一个分离装置 (2a, 2b) 中的压力设置为1.4-100mbar；或者，

ii、在压力低于通式I的二酯的三相点压力下、在至少一个分离装置 (2a, 2b) 的表面上、所述表面的温度控制为低于三相点温度，然后因此转变为固相聚集态，其中，所述至少一个脱单体装置 (1) 中的压力设置为至多1.4mbar、优选0.01-1.4mbar、尤其优选0.1-1.4mbar，并且在凝华期间所述至少一个分离装置 (2a, 2b) 中的压力设置为至多1.4mbar、优选0.01-1.4mbar、尤其优选0.1-1.4mbar；和，

c) 至少一个用于产生真空的装置 (3a, 3b, 3c)，所述至少一个用于产生真空的装置连接在所述至少一个分离装置 (2a, 2b) 之后，且与所述至少一个分离装置 (2a, 2b) 流体连接，

其中，所述至少一个分离装置 (2a, 2b) 包括至少一个底侧出口，在所述底侧出口之后连接有至少一个收集罐 (9)，用于收集通式I的二酯，并且，

在所述至少一个用于产生真空的装置 (3a, 3b, 3c) 之前，连接有至少一个用于产生初始真空的装置 (5)，所述至少一个用于产生初始真空的装置 (5) 与所述至少一个用于产生真空的装置 (3a, 3b, 3c) 流体连接。

2. 根据权利要求1所述的装置，其特征在于，包括至少两个分离装置 (2a, 2b)，所述至少两个分离装置能够交替运行，并通过三向阀 (10) 与所述脱单体装置 (1) 流体连接，并通过三向阀 (13) 与所述至少一个用于产生真空的装置 (3a, 3b, 3c) 流体连接。

3. 根据权利要求1或2所述的装置，其特征在于，所述至少一个用于产生真空的装置 (3a, 3b, 3c) 为尤其是蒸汽喷射泵的喷射泵；或者为串联的至少两个、优选三个尤其是蒸汽喷射泵的喷射泵，优选的，串联的至少两个喷射泵设计为没有中间冷凝。

4. 根据前述任一权利要求所述的装置，其特征在于，在所述至少一个用于产生真空的装置 (3a, 3b, 3c) 之后连接有至少一个冷凝器 (4)，所述至少一个冷凝器尤其是表面冷凝器，所述至少一个冷凝器与所述至少一个用于产生真空的装置 (3a, 3b, 3c) 的出口流体连接。

5. 根据权利要求4所述的装置, 其特征在于, 在所述至少一个冷凝器(4)之后连接有至少一个冷凝物收集器(6), 所述至少一个冷凝物收集器与所述至少一个冷凝器(4)流体连接。

6. 根据前述任一权利要求所述的装置, 其特征在于, 在所述至少一个冷凝器(4)之前连接有至少一个用于产生初始真空的装置(5), 所述用于产生初始真空的装置尤其是水环泵, 所述至少一个用于产生初始真空的装置与所述至少一个冷凝器(4)流体连接。

7. 根据前述任一权利要求所述的装置, 其特征在于, 在所述至少一个冷凝物收集器(6)、所述至少一个用于产生真空的装置(3a, 3b, 3c)、和/或所述至少一个冷凝器(4)之后, 连接有至少一个纯化柱(7); 所述至少一个纯化柱流体连接到所述至少一个冷凝物收集器(6)、所述至少一个冷凝器(4)、和/或所述至少一个用于产生真空的装置(3a, 3b, 3c)的出口, 并且所述至少一个纯化柱具有顶侧气体出口(20)、底侧液体出口(21)、底侧气体入口(19)和用于冷凝物和/或蒸气的顶侧入口(18); 所述至少一个纯化柱尤其是反萃取柱。

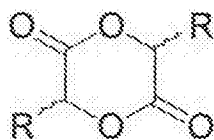
8. 根据前述任一权利要求所述的装置, 其特征在于, 在所述至少一个纯化柱(7)、所述至少一个用于产生真空的装置(3a, 3b, 3c)、所述至少一个冷凝器(4)、和/或所述至少一个冷凝物收集器(6)之后, 连接有至少一个蒸汽生成器(8); 所述至少一个蒸汽生成器具有液体流入口, 所述液体流入口与所述至少一个纯化柱(7)的底侧液体出口(21)、所述至少一个用于产生真空的装置(3a, 3b, 3c)的出口、所述至少一个冷凝器(4)、和/或所述至少一个冷凝物收集器(6)流体连接; 所述至少一个纯化柱(7)为反萃取柱。

9. 根据权利要求7或8所述的装置, 其特征在于, 所述至少一个蒸汽生成器(8)

a) 包括至少一个燃烧器(22), 所述至少一个燃烧器具有至少一条燃料(G)的供应管线以及燃料的气体氧化剂供应管线(23), 所述燃料的气体氧化剂供应管线与所述纯化柱(7)的所述顶侧气体出口(20)流体连接, 所述纯化柱尤其是反萃取柱; 和/或

b) 具有用于所生成的蒸汽(D)的排放口, 所述排放口连接到蒸汽喷射泵或者串联的至少两个、优选三个蒸汽喷射泵, 以便由蒸汽生成器(8)生成的蒸汽(D)能够运行所述蒸汽喷射泵或者串联的至少两个、优选三个蒸汽喷射泵。

10. 用于从包含有通式I的二酯的聚合物熔体中分离和回收通式I的环二酯的方法, 所述方法使用前述任一项权利要求所述的装置,



通式 I

R选自氢、或具有1-6个碳原子的直链型或支链型脂肪族基团; 在所述方法中, 在至少一个脱单体装置(1)中为所述聚合物熔体提供真空, 通式I的二酯通过转变为气相聚集态至少部分地或完全地从所述聚合物熔体中分离, 在至少一个分离装置(2a, 2b)中通过将温度冷却至低于三相点温度, 被去除的通式I的气态二酯

a) 在压力高于通式I的二酯的三相点压力下, 在至少一个分离装置(2a, 2b)的表面上被转变为固相聚集态, 所述表面的温度控制为低于三相点温度; 优选的, 所述至少一个脱单体装置(1)中的压力设置为1.4-100mbar; 并且在转变为固相聚集态期间所述至少一个分离装

置中的压力设置为1.4-100mbar,或者

b) 在压力低于通式I的二酯的三相点压力下,在至少一个分离装置(2a,2b)的表面上被凝华,并因此转变为固相聚集态,所述表面的温度控制为低于三相点温度;所述至少一个脱单体装置(1)中的压力设置为至多1.4mbar、优选0.01-1.4mbar、尤其优选0.1-1.4mbar;在凝华期间,所述至少一个分离装置的压力设置为至多1.4mbar、优选0.01-1.4mbar、尤其优选0.1-1.4mbar,

其特征在于,随后发生通式I的二酯的液化、以及通式I的二酯从所述至少一个分离装置(2a,2b)中的排放,其中,通式I的二酯从所述至少一个分离装置(2a,2b)中经过至少一个底侧出口被排放,并被收集在随后的收集罐(9)中,

其中,在通过至少一个用于产生真空的装置(3a,3b,3c)而产生的真空的上游设置初始真空,所述初始真空由至少一个用于产生初始真空的装置(5)产生,所述至少一个用于产生初始真空的装置(5)与所述至少一个用于产生真空的装置(3a,3b,3c)流体连接。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,用于通式I的二酯的凝华或转变为固相凝聚态的所述至少一个分离装置(2a,2b)的构件中交替流通温度控制在低于三相点温度的媒介(A)以及用于转变为液相聚集态的温度控制在高于三相点温度的媒介(B),其中,在通式I的二酯凝华或转变为固相聚集态期间,所述至少一个分离装置(2a,2b)内的压力设定为相对于转变为液相聚集态的压力是降低的压力,在转变为液相聚集态期间的压力设定为至少2.5mbar、进一步优选2.5-1050mbar、尤其优选10-50mbar。

12. 根据权利要求10或11所述的方法,其特征在于,包括至少两个分离装置(2a,2b),所述至少两个分离装置是交替运行的。

13. 根据权利要求10-12任一项所述的方法,其特征在于,从所述至少一个用于产生真空的装置(3a,3b,3c)中出来的蒸汽在至少一个冷凝器(4)中冷凝,并且优选的,被传送到至少一个冷凝物收集器(6)中;所述至少一个用于产生真空的装置优选为尤其是蒸汽喷射泵的喷射泵,或者是串联的至少两个、优选三个尤其是蒸汽喷射泵的喷射泵。

14. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于,

冷凝物从顶侧输入到至少一个纯化柱(7)中、优选地输入到至少一个反萃取柱中,且逆流供应优选为空气的纯化气,其中,优选的,

a) 从所述至少一个纯化柱(7)的底侧(21)、优选从所述至少一个反萃取柱的底侧(21)去除的冷凝物被供应到至少一个蒸发器(8)并在所述蒸发器中蒸发,所产生的蒸汽用于运行蒸汽喷射泵或串联的多个蒸汽喷射泵,和/或

b) 从顶侧气体出口(20)去除的纯化气与燃料(G)的氧化剂一起被输入到至少一个蒸汽生成器(8)的至少一个燃烧器(22)。

15. 根据权利要求10-14任一项所述的方法,其特征在于,所述聚合物熔体为聚酯熔体,所述聚酯尤其是聚丙交酯、聚乙交酯和/或它们的共聚酯,所述通式I的二酯为丙交酯和/或乙交酯。

用于从聚合物熔体中分离环二酯的装置及方法

[0001] 本申请是以下申请的分案申请：申请日，2013年10月17日；申请号，201380062630.5 (PCT/EP2013/071674)；发明名称，“用于从聚合物熔体中分离环二酯的装置及方法”。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种用于从聚合物熔体中分离并回收环二酯的装置及方法，所述环二酯尤其为丙交酯(dilactide)或乙交酯，所述环二酯作为杂质包含于聚合物熔体中。根据本发明所述的装置及方法允许以高产量并同时以高纯度回收环二酯。

[0003] 发明背景

[0004] 在聚丙交酯(poly lactide, PLA)聚合反应期间，由于化学中的环-链平衡，聚合物通常包含一定浓度的丙交酯(lactide)，该丙交酯的浓度取决于聚合温度、并在大约1-5%之间。该丙交酯的浓度值与PLA是由丙交酯通过开环聚合产生、还是由乳酸直接缩聚产生无关。在开环聚合期间，如果反应在达到化学平衡之前被中断，例如通过添加使聚合反应的催化剂失效的物质使反应中断，则丙交酯的浓度还可以假设为更高的值。

[0005] PLA中丙交酯的浓度以重量计超过0.5%会使聚合物不能用于商业目的。在熔融的PLA的处理期间，例如线纺丝、薄膜浇注或注塑成型等处理期间，PLA中的丙交酯会产生使人咳嗽的、污染并腐蚀装置的烟雾。当含丙交酯的PLA颗粒在环境空气中储存时会吸收水分，丙交酯发生水解会形成乳酸直链二聚体。在熔体加工处理期间，由于商业目的所需的高熔点温度 $>170^{\circ}\text{C}$ (PLA的熔点)，这种水解产物会导致PLA链快速分解，以至于使聚合物丢失了技术上的重要性质，例如强度、透明度等，并变得无法使用。

[0006] PLA中丙交酯的残留浓度越低，由此产生的产物越耐用、且在加工处理期间表现越佳。为了这一原因，要以经济合理的开支在脱单体(demonomerised)PLA熔体中探索尽可能低的丙交酯浓度。

[0007] 为了这些原因，当残留浓度以重量计低于0.5%、优选以重量计低于0.2%时，有必要在聚合反应后将丙交酯从PLA中分离出来。在现有技术中，这种分离过程是通过将未转变的单体从熔体中蒸发而发生的。真空或惰性载气能促进蒸发，这两种方式通常同时使用。

[0008] 众所周知，真空度越高，挥发性成分从聚合物熔体中的分离发生地越彻底。另一方面，高真空度使得蒸汽流中丙交酯的分解变得困难。在现有技术中，因此，一般在脱单体期间选择真空，以便可能形成液态形式的冷凝物。然而，这将可应用的真空度限制在显著高于丙交酯的三相点压力的压力处。因此同样限制了熔体中可达到的丙交酯浓度。

[0009] DE19630121A1 (岛津(Shimadzu))描述了借助于薄膜蒸发器或卧式单轴反应器或卧式双轴反应器在真空下从PLA熔体中分离单体。在单体返回至聚合反应之前通过冷凝为液态形式实现单体的分离。

[0010] 在EP0499747A2 (诺瓦托化工(Novacor Chemicals))中，提出用落条式脱气器(falling strand degasifiers)、排气挤出机或薄膜蒸发器分离单体。脱气中的蒸气在一个或多个串联连接的冷凝器中冷凝。至于真空的产生，使用单级或多级组件可产生高达

0.002atm(=2mbar)的真空,本文不再详细描述单级或多级组件。为了降低待分离丙交酯的局部压力、并为了由此促进蒸发以及为了降低聚合物中残留单体浓度,添加载体试剂作为一种可能性被提及,所述载体试剂例如氮气、甲苯、乙苯。尽管没有明确提及,术语“冷凝器”的使用使得蒸气冷凝为液态形式成为显然。没有提及固态形式的分离。

[0011] W098/36012(耐斯特(Neste))优选了用于真空蒸发的落条式脱气装置,聚合物熔体在容器中以线条(thread)形式下落,该容器显然没有处于真空条件下。向脱气装置中吹入热的惰性气体,例如氮气或干燥空气,以便促进下落线条表面的丙交酯蒸发。含丙交酯的热气在离开脱气装置之后迅速冷却至20-40℃,丙交酯沉淀为结晶粉末。优选地,该过程通过与冷空气混合发生在“结晶室”中。未施加真空,丙交酯分离期间的压力远高于三相点。这一方法的不利之处在于:丙交酯与大量的惰性气体混合,这使得难以彻底回收丙交酯、且需要额外的复杂性以用于从丙交酯粉末中分离出气体(旋风分离器、气体过滤器)。

[0012] 在EP2055730A2(日立(Hitachi))中,PLA脱单体装置中的蒸气进入容器中用于回收,该容器已用真空泵排空。该容器用“已知的方式”冷却,以便使丙交酯(例如以粉末形式)能够被分离、并被再利用为生产PLA的原料。没有提供与容器的技术设计相关以及与分离期间的压力条件及温度条件相关的数据。同样地,也没有与真空泵的技术设计相关的数据。没有解决在真空下将粉末从容器中去除的问题。在已知丙交酯相对于空气湿度的高敏感情况中,由于粉末的大比表面积,难以实施用于返回至聚合过程的粉末的去除和传送。

[0013] US2009/0299018A1(日立)描述了一种在PLA脱单体期间产生真空的方法及装置。来自脱单体过程的丙交酯蒸气在冷凝器中与液体直接接触而冷凝,所述液体包括作为主要组分的丙交酯。液体随后流入大气浸渍(atmospherically dipped)的收集器并从那里返回至冷凝器中。从收集器中去除部分流量以便从循环中去除冷凝的丙交酯。为了预防由丙交酯共聚而引起的冷凝器的堵塞,来自随后真空步骤的冷凝物的乳酸水溶液被供应至循环中。

[0014] 用一连串3个喷射泵和未详细描述的真​​空泵产生所需的真空。这些喷射泵中的每一个都安装有喷射冷凝器,该喷射冷凝器被连接至大气浸渍的冷凝物收集器。主要由水构成的冷凝物通过进入蒸汽生成器中而被引入循环,所述蒸汽生成器为各自的喷射泵提供了运行蒸汽。所述方法具有的缺点为:冷凝的丙交酯出现在与乳酸水溶液的混合物中。由于丙交酯的水解敏感性,丙交酯不能以纯净形式从混合物中分离,因此不能被用作开环聚合的原料。丙交酯与水与乳酸迅速反应以形成直链型乳酸低聚物,所述直链型乳酸低聚物由于其过高的端基含量,不能用于开环聚合。

[0015] 在丙交酯的冷凝期间,乳酸水溶液的存在不允许压力被设定为低于液体混合物的蒸气压。因此可得到的真空度受限且因此限制了脱单体的PLA中的丙交酯的残留浓度。

[0016] 然而,所有上述方法的缺点是:来自脱单体单元的丙交酯不能以能够将其返回再次直接用于PLA聚合反应的高纯度被回收。现有技术中已知的只是以固态、压缩形式(即不是以粉末形式)从气相中分离丙交酯,并在真空下从容器中将其去除。此外,现有技术中仍不知道的是,在这种脱单体期间进行压力比的优化,这种压力比的优化使得同时以尽可能高的产量并在另一方面以尽可能高的纯度回收丙交酯成为可能。

发明内容

[0017] 基于经济效益的原因,本发明的目标是以尽可能纯的形式和尽可能最大的产量回收这种分离的丙交酯,并将其再用于聚合反应。如果丙交酯以纯净形式被回收,则倾向于将该丙交酯直接加入至开环聚合情况中的聚合反应原料中。在乳酸的直接聚合反应情况中,这种丙交酯倾向于在添加水之后通过水解转变为乳酸,然后被直接加入至聚合反应的原料中。

[0018] 因此在聚合反应中产生的PLA的挥发性分解产物导致了需要解决的难题。这些挥发性分解产物在真空脱单体装置中与丙交酯一起蒸发且应该尽可能地不与丙交酯一起冷凝。这会由此涉及乳酸和乳酸的直链型低聚物、PLA热分解的主要成分,PLA热分解的主要成分包括一氧化碳、二氧化碳、水和乙醛、以及痕量的高级醛(例如丙醛、丁醛、巴豆醛和异戊醛)、还有戊二烯、各种呋喃(例如2,5-二甲基呋喃)、羧酸(尤其低浓度的乙酸和丙酸)。在聚合反应结束之前或之后添加的催化剂、稳定剂和其他添加剂可以产生更多的副产物。这些副产物中的一些将通过使丙交酯染色、破坏味道或化学改变开环而污染被分离的丙交酯。这样,丙交酯只能在纯化后,例如再结晶或精馏后,才能返回至聚合反应的原料中。在丙交酯水解的情况下,产生的乳酸只有在纯化后才能返回至聚合反应中。这导致技术支出和经济支出增加。因此,本发明的进一步目标是避免由副产物引起的被分离的丙交酯的这种污染。

[0019] 为脱单体装置产生的真空由此引起了进一步需要解决的难题。在本发明中,为了在脱单体的PLA中获得特别低的丙交酯浓度、并为了以固相形式分离蒸发的丙交酯,需要很高的真空度。本领域技术人员已知的是,在冷凝或凝华期间,选择的真空度越高,由于蒸气压的原因残留在气流中的挥发性成分(例如丙交酯)残留量越大。此外,本发明人已经发现:很难在不残留小剩余量的情况下去冷凝或凝华丙交酯蒸气,因为固体或液体气溶胶与不可避免的漏气一起到达真空泵并在那里沉积。但由于丙交酯的腐蚀性和磨损性,即使这些残留量非常小,也足够在短期时间内损坏普通的机械真空泵(例如罗茨泵、转子泵、滑阀泵、螺杆泵)。因此,进一步的目标存在于寻找相对于固体形式和液体形式的丙交酯不敏感、且不需要昂贵的保护措施(例如由耐腐蚀和耐磨材料生产的)的真空装置。

[0020] 适用真空泵的一个额外需求是对于大设备容量的可扩展性,尤其是避免多股、并行设计。多股、并行设计将使得真空泵的数量与设备容量成比例增加,并由此阻碍了大设备容量情况下所需的成本递减。

[0021] 在本发明说明书的范围内,对后续定义进行引用,这些定义在用于本发明描述的技术术语的范围内通常应该以标准方式理解。

[0022] 凝华:在低于三相点的压力和温度下,物质由蒸气状态直接转变为固体状态,例如不通过二者之间的液体状态。是升华的相反过程。

[0023] 分离装置或丙交酯分离器:应该理解的是,在后续过程中是一种化学工程装置,蒸气二酯(例如丙交酯)能够在冷却的表面上以固体形式从该装置中分离、并且通过在高于三相点的压力和温度下将该二酯熔化能够将其从该装置中回收。

[0024] 三相点:纯物质的压力-温度图中三种状态(固态、液态、气态)共存的一点,固/液、液/气、固/气的相界线在三相点相交。对于纯的L-丙交酯,这一点在96.9°C和1.4mbar处。在本发明范围内,这一数值仅作为一个示例,它取决于在当前方法中被分离的丙交酯的组成。丙交酯中立体异构体L-丙交酯、消旋丙交酯和D-丙交酯的含量、以及在脱单体装置中与丙

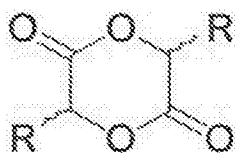
交酯一起蒸发或升华的PLA聚合反应副产物均对三相点有影响。在这里,应该提及的是乳酸和PLA的其他环型或直链型低聚物以及已经在说明书已提及的PLA聚合反应的分解产物。纯物质中的杂质,例如L-丙交酯,一般都降低纯物质的熔点。由于宽范围压力与熔点无关,这也应用到三相点。丙交酯中的杂质相应地将图2中的三相点移动到左侧,在蒸气压曲线a的假设延长线上,与纯L-丙交酯相比位于较低的温度和压力处。

[0025] 脱气、脱气器:通过蒸发或挥发,也就是在熔体的沸点之下并且在纯挥发性物质的沸点之上或之下,从熔体中分离挥发性物质的分离过程或分离装置。这里所用的脱气和脱气器与蒸发和蒸发器同义。

[0026] 落条式脱气器:一种连续的脱气器,在该脱气器中,聚合物熔体流被大量的喷嘴孔分成无数条(或线),这些条(或线)垂直落下,穿过被排空的容器内部。在熔体离开喷嘴孔到碰撞容器底部的下落时间内,其内含有的任何单体都会被蒸发。熔体在容器底部被连续去除并排出。

[0027] 大气浸渍装置(Atmospheric dipping):本领域技术人员已知的、用于从真空状态的系统中将液体连续引出和排出到大气压力下的、不需要泵的装置。在液体为水的情况下,真空状态的容器被置于高于所谓的浸渍容器多于10m(图1,编号4和6)处,所谓的浸渍容器中含有水且在大气压力下。管线从真空状态的容器中向下伸向浸渍容器中,并在浸渍容器中位于水面之下。由于真空的结果,管中的水会被吸上去直到水柱的流体静力学水位抵消两个容器之间的压力差。在水的情况下,这一流体静力学水平为至多在浸渍容器的水平线之上10m。在没有阻碍的情况下,水因此在大气压下能够从真空中流出。对于密度高于水的液体,例如丙交酯,在较低的流体静力学水位下已经可以实现这个目标。

[0028] 根据本发明,描述了一种用于从包含有通式I的二酯的聚合物熔体中分离和回收通式I的环二酯的装置,



[0029]

通式 I

[0030] R选自氢、或具有1-6个碳原子的直链型或支链型脂肪族基团,所述装置包括:

[0031] a) 至少一个脱单体装置,所述脱单体装置用于从所述聚合物熔体中以气相聚集态去除通式I的二酯;

[0032] b) 至少一个分离装置,所述至少一个分离装置连接在所述至少一个脱单体装置之后,且例如通过管线与所述至少一个脱单体装置流体连接,用于分离通式I的二酯,在所述至少一个分离装置中,通式I的二酯历经固相或压缩聚集态而转变为液相聚集态;和

[0033] c) 至少一个用于产生真空的装置,所述至少一个用于产生真空的装置连接在所述至少一个分离装置之后,且与所述至少一个分离装置流体连接。

[0034] 根据本发明的装置由此包括至少三种必需组件,即脱单体装置、分离装置和用于产生真空的装置。这些装置相继串联连接,以便通过由用于产生真空的装置所产生的低压,气体或蒸气可以经由分离装置被传输出脱单体装置。在分离装置中,通式I的二酯在适当冷却的表面上以固相聚集态实现凝华或分离。因此,分离温度不限定在丙交酯的熔点之下。然

而以液相聚集态实现了这种从分离装置中分离的丙交酯的排放。

[0035] 根据本发明的装置能够有效分离环二酯,即可以通过以固相聚集态凝华或分离,在分离装置中回收大量的气态的分离后的环二酯。此外,根据本发明的装置同样有可能以高纯度回收环二酯,以便环二酯能够适用于例如直接进一步使用,尤其用于开环聚合。

[0036] 优选实施例提供的至少一个分离装置具有可冷却和/或可加热表面的构件,尤其是管、管束、板、套板和/或侧壁,在所述表面上实现了通式I的二酯的凝华或分离。

[0037] 所述至少一个分离装置,尤其是具有可冷却或可加热表面的构件的分离装置,通过主动供应相应的冷媒介或热媒介能够为其带来各自的操作温度。如果在所述至少一个分离装置之前,连接至少一个三向阀,该三向阀尤其为具有可冷却或可加热表面的构件供应冷媒介或热媒介;和/或随后连接至少一个三向阀,该三向阀用于去除冷媒介或热媒介,这将是有益的。根据这一实施例,因此能够选择地为各个分离装置供应冷媒介或热媒介以便有可能相应地交替操作分离装置。

[0038] 尤其优选的是,根据本发明的装置包括至少两个分离装置,所述至少两个分离装置能够交替操作,并通过三向阀与脱单体装置流体连接,并通过三向阀与至少一个用于产生真空的装置流体连接。这一实施例示例性提供了,在至少两个分离装置的情况下,为一个分离装置供应冷媒介,这样可用于分离环二酯。另一个分离装置例如通过向该分离装置中供应热媒介可以被再生,并且被分离的环二酯在这里被解冻或熔化并由此转变为液相聚集态。多个分离装置,尤其是两个分离装置,能够通过常规的流体连接分别连接至脱单体装置、且分别连接至用于产生真空的装置,以便例如使该装置(在该装置中精确实施环二酯的分离)通过两组结点可连接至脱单体装置和用于产生真空的装置。

[0039] 有利地,所述至少一个分离装置具有至少一个底侧出口,在所述至少一个底侧出口之后连接有至少一个用于收集通式I的二酯的收集罐。在分离装置的再生期间,即在加热并由此熔化先前被分离的、固相聚集态的环二酯期间,通过底侧出口,累积在分离装置中的二酯能够在底部被排出且被供应至收集罐中。

[0040] 收集罐例如能够用作丙交酯的暂时储存,考虑到以下情况这同样是可能的:收集罐直接被连接至聚合装置且所收集的环二酯能够通过该收集罐被供应至这一聚合装置中。

[0041] 优选地,所述至少一个用于产生真空的装置为尤其为蒸汽喷射泵的喷射泵,或者为串联的至少两个、优选至少三个尤其为蒸汽喷射泵的喷射泵。特别地,多个喷射泵形成的串联构造能够产生低压,该低压能够从聚合物熔体中有效分离环二酯。因此尤其有利地是,串联的至少2个喷射泵被设计为没有中间冷凝。至于具有中间冷凝的类似串联,引用了US2009/0299018,该专利尤其在图2和相关的说明书中表明了一种相应的串联。在根据如图1所示的本发明的装置中,也使用了没有中间冷凝的类似串联。这一串联在那里用附图标记3a、3b、3c表示。中间冷凝代表了额外的复杂性,该额外的复杂性通常是必需的,从而限定喷射泵的功率不要太高或限定推进燃料的消耗。已发现的是,在现有例子中,在没有中间冷凝的情况下可以操作多达3个喷射泵,其功率和推进燃料消耗是可以接受的。

[0042] 优选地,脱单体装置由此选自自由降膜式蒸发器、落条式蒸发器、回转挤出机、真空捏合机、蒸汽分离器和/或薄膜蒸发器构成的组。

[0043] 如果在所述至少一个用于产生真空的装置之后连接有至少一个尤其是表面冷凝器的冷凝器,所述至少一个尤其是表面冷凝器的冷凝器与所述至少一个用于产生真空的装

置的出口流体连接,将产生更多的优势。这一实施例提供了:从所述至少一个用于产生真空的装置中出现的工艺蒸气或气体被冷凝,可冷凝成分(例如可能含有的如通式I的环二酯、或形成通式I的环二酯的相应酸)被冷凝出并由此被去除。

[0044] 此外可能的是,在所述至少一个冷凝器之后连接有至少一个冷凝物收集器,所述至少一个冷凝物收集器与所述至少一个冷凝器流体连接,尤其通过管道系统连接。

[0045] 更多的实施例提供了,在所述至少一个冷凝器和/或所述至少一个用于产生真空的装置之前连接有至少一个用于产生初始真空的装置、尤其是至少一个水环泵,所述至少一个用于产生初始真空的装置、尤其是至少一个水环泵与所述至少一个冷凝器和/或所述至少一个用于产生真空的装置流体连接。在真正用于产生真空的装置之前预连接进一步的用于产生初始真空的装置提高了真空的品质和稳定性。通过用于产生初始真空的装置,尤其是水环泵,通常可以产生大约40mbar的压力。通过真正用于产生真空的装置,例如串联的喷射泵,通常可以产生1mbar甚至更小的压力。

[0046] 进一步优选的实施例提供了:根据本发明的装置包括纯化柱,尤其为反萃取柱(stripping column)。这一纯化柱可以连接在所述至少一个冷凝物收集器、至少一个用于产生真空的装置、和/或至少一个冷凝器之后,且分别与之前提及的各组件流体连接。纯化柱因此具有顶侧气体出口、底侧液体出口、底侧气体入口和用于冷凝物的顶侧入口。通过这一纯化柱,这里的可溶挥发性成分、尤其是通式I的环二酯的挥发性分解产物,例如挥发性醛,尤其是乙醛等,能够从冷凝物中分离出来并通过气体出口排出。

[0047] 根据本发明所述装置的进一步实施例提供了,在至少一个尤其是反萃取柱的纯化柱、所述至少一个用于产生真空的装置、所述至少一个冷凝器、和/或所述至少一个冷凝物收集器之后,连接有至少一个蒸汽生成器;所述至少一个蒸汽生成器具有液体流入口,所述液体流入口流体连接至所述至少一个尤其是反萃取柱的纯化柱的底侧液体出口、所述至少一个用于产生真空的装置的出口、所述至少一个冷凝器、和/或所述至少一个冷凝物收集器。所产生的冷凝物由此可以被供应至蒸汽生成器并被再次蒸发。当用于产生真空的装置为蒸汽喷射泵时尤其优选这一实施例。在这方面,用于驱动蒸汽喷射泵的、以蒸汽形式使用的水处于一个循环中。因此极大地减少了为操作喷射泵所需的新鲜水,同样地,也极大地减少了废水的产生,废水的产生会增加喷射泵操作的经济花费。

[0048] 进一步优选地是,所述至少一个蒸汽生成器:

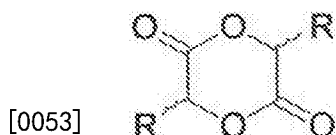
[0049] a) 包括至少一个燃烧器,所述至少一个燃烧器具有至少一条燃料的供应管线以及燃料的气体氧化剂供应管线,所述燃料的气体氧化剂供应管线与所述尤其是反萃取柱的纯化柱的顶侧气体出口流体连接;和/或

[0050] b) 具有用于所生成的蒸汽的排放口,所述排放口连接到至蒸汽喷射泵,或连接到至串联的至少两个、优选三个蒸汽喷射泵,以便由蒸汽生成器所生成的蒸汽能够运行所述蒸汽喷射泵、或者运行所述串联的至少两个、优选三个蒸汽喷射泵。

[0051] 通过这种蒸汽生成器,例如从聚酯熔体中分离的挥发性成分能够直接被供应至燃烧器并在那里被氧化或燃烧,从而被处理掉。由此产生的额外废热能够用于产生蒸汽。在用于产生真空的装置涉及蒸汽喷射泵的例子中,从蒸汽喷射泵产生的蒸汽能够直接用于运行这些装置。

[0052] 同样地,本发明涉及一种用于从包含有通式I的二酯的聚合物熔体中分离和回收

通式I的环二酯的方法,所述方法使用了根据本发明的装置,



通式 I

[0054] R选自氢、或具有1-6个碳原子的直链型或支链型脂肪族基团;在所述方法中,在至少一个脱单体装置中为聚合物熔体提供真空,通式I的二酯通过转变为气相聚集态至少部分地或全部地从聚合物熔体中分离出来,在至少一个分离装置中通过将温度冷却至低于三相点温度,被去除的通式I的气态二酯

[0055] a) 在压力高于通式I的二酯的三相点压力下,在至少一个分离装置的表面上被转变为固相聚集态,所述表面的温度控制为低于三相点温度,或者

[0056] b) 在压力低于通式I的二酯的三相点压力的压力下,在至少一个分离装置的表面上被凝华,所述表面的温度控制为低于三相点温度。

[0057] 因此本发明涉及两种可替换方案。一方面,可以在低于二酯的三相点压力(且同时低于通式I的二酯的三相点温度)下实现通式I的二酯的分离,在这个例子中,在分离装置的冷构件上面实现通式I的二酯的凝华。通式I的二酯以类似于白霜的结构冷凝到分离装置的冷却的表面上。

[0058] 优选地,然而也可以在高于通式I的二酯的三相点压力下实现分离,不过温度因此也低于通式I的二酯的三相点温度。在这个例子中,首先实现冷凝以形成细小的液滴(雾),这些细小的液滴(雾)随后在分离装置的冷构件上凝固以形成压缩层。

[0059] 在二酯熔化后,实现从所述至少一个分离装置中排出分离的二酯。

[0060] 根据本发明所述方法出人意料地能够以高产量同时以高纯度分离通式I的二酯。此外,本方法实现了在分离装置中以固态形式得到的二酯的简单富集。在将容器中的压力增加至高于所分离的二酯的三相点时,所分离的二酯可以以简单方式熔化以液态形式从分离装置中去除。

[0061] 本发明的优选实施例提供了,通式I的二酯在以固相聚集态凝华或分离后转变为液相聚集态,并在所述至少一个分离装置的底侧被收集,且随后从所述至少一个分离装置中排出。所获得的二酯具有高纯度并能够例如直接传送到缩聚反应中用于由二酯生产聚合物,例如通过开环聚合。可能地,二酯还能够在排出后传送至收集罐中并暂时储存在那里。

[0062] 用于通式I的二酯的凝华或转变为固相聚集态的所述至少一个分离装置的构件中优选交替流通温度控制在低于三相点温度的媒介以及用于转变为液相聚集态的温度控制在高于三相点温度的媒介。根据这一实施例,可交替运行的分离装置是可能的,以便在以冷媒介流通分离装置的循环周期期间,在相应的条件下分离二酯是可能的。当经过分离装置被加热的循环后,二酯能够被熔化且被聚集在分离装置的底部,有可能通过出口从分离装置的底部排出。

[0063] 此外,如果在通式I的二酯的凝华或转变为固相聚集态期间,所述至少一个分离装置内的压力设定为相对于通式I的二酯转变为液相聚集态的压力是降低的压力,在转变为液相聚集态期间的压力优选设定为至少2.5mbar,进一步优选为2.5-1050mbar,尤其优选为

10-50mbar,这将是优选的。

[0064] 还能够在与分离期间相同的压力下实现所分离的二酯的熔化。在这一例子中,压力至少为2.4mbar,优选2.5-50,尤其优选为2.5-10mbar。

[0065] 此外,如果包括至少两个分离装置,它们可交替地运行,这将是优选的。这一方法实施允许从聚合物熔体中准连续地分离二酯。

[0066] 在实施通式I的二酯的凝华(即运行发生在低于三相点压力的压力下)的例子中,有必要的是,因为流动方向中压力损失,脱单体装置中的压力优选自然地高于分离器中的压力0.01mbar-1mbar,至少二者是相同的。尤其是,所述至少一个脱单体装置中的压力设定为至多1.4mbar,优选0.01-1.4mbar,尤其优选0.1-1.4mbar;在凝华期间,至少一个分离装置的压力设置为至多1.4mbar、优选为0.01-1.4mbar、尤其优选为0.1-1.4mbar。

[0067] 另一方面,二酯在高于通式I的二酯的三相点时转变为固相聚集态是同样可能的。因此所述至少一个脱单体装置中的压力至多为1050mbar,优选1.4-1050mbar,尤其优选1.4-100mbar,且在转变为固相聚集态期间至少一个分离装置中的压力设定为至多1050mbar,优选1.4-1050mbar,尤其优选1.4-100mbar。

[0068] 因此,之前提及的、表示绝对压力的实施例尤其对于如通式I的二酯的丙交酯(即R=甲基)是有利的。

[0069] 绝对认为的是,根据本发明所述方法因此在0.01mbar-1050mbar、优选0.1mbar-100mbar的操作范围内运行,附带条件是,在分离过程期间,分离装置的冷却构件被冷却至能够实现丙交酯凝固的温度。

[0070] 来自喷射泵的蒸汽优选被传导至冷凝器。用于运行喷射泵的水蒸汽与脱单体装置中的残留量的环二酯和分解产物一起被冷凝。不能被冷凝的残留气体仍存在,例如过程中的漏气。通过初始真空泵吸走残留气体并输送至环境中或火炉中。

[0071] 进一步优选地是,冷凝物从顶侧输入至至少一个纯化柱中、优选输入至至少一个反萃取柱中,且逆流供应纯化气、优选空气。这一实施例能够从冷凝物中分离溶解的PLA的分解产物,例如醛,尤其是乙醛,因此能够分离并处理PLA的分解产物。

[0072] 此外,如果从所述至少一个纯化柱中去除的冷凝物、优选从所述至少一个反萃取柱的底侧去除的冷凝物被供应至至少一个蒸发器并在所述蒸发器中蒸发,所产生的蒸汽用于运行所述蒸汽喷射泵、或用于运行串联的多个蒸汽喷射泵,则这是有利的。

[0073] 从纯化柱的顶侧气体出口去除的纯化气能够与燃料的氧化剂一起被输入至至少一个蒸汽生成器的至少一个燃烧器,氧化剂优选空气或氧气。

[0074] 尤其是,本方法适用于从聚酯熔体尤其是聚丙交酯或聚乙交酯和/或它们的共聚酯中分离丙交酯或乙交酯。在丙交酯或聚丙交酯的例子中,能够从相应的聚酯熔体中分离丙交酯的任何立体异构体。

[0075] 参考附图和后续实施例将更详尽地描述本发明,但没有将本发明局限为这里所示出的具体参数。

附图说明

[0076] 图1示例性示出了用于实施本发明所述方法的本发明所述装置的构造。

[0077] 图2示出了本发明所使用的二酯的非特定物质的相图。

具体实施方式

[0078] 因此根据本发明所述装置包括脱单体装置1,所述脱单体装置具有聚酯(例如聚丙交酯)的熔体入口C和熔体出口C1。所述脱单体装置1具有连接至三向阀10的气体出口C2。通过三向阀10,可以将来自脱单体装置1的气流可选地提供给分离装置2a或分离装置2b中的一个。每个分离装置2a和分离装置2b因此具有相同的构造并在内部具有冷却的表面。通过开关11a或11b能够向这些表面上供应冷媒介A或热媒介B。在图1中,示出了可交替运行的两个分离装置2a和2b,因此通过开关11a暂时性地向分离装置2a供应冷媒介A,同时通过开关11b暂时性地向分离装置2b供应热媒介B。在媒介A或B通过冷却体之后,通过开关12a或12b将媒介A或B从各自的分离装置2a或2b中排出。在图1的例子中,暂时性地实现了气流从脱单体装置1向分离装置2a中供应。因此实现了包含在气流中的环二酯的分离,例如以固体状态在分离装置2a的冷却的表面的丙交酯。因此沉积凝华装置2a和2b通过开关13连接至串联的蒸汽喷射泵3a、3b和3c。图1中显然的是,只有分离装置2a通过开关13暂时性地被供应真空。在如图1所示的状态中,分离装置2b暂时性地处于再生,其冷却的表面流通有热媒介B。因此任何已经位于正被加热的表面上的任何固态环二酯(例如丙交酯)被加热并在相应的高压和高温下转变为液态。液态环二酯因此从加热的表面上滴落并聚集在分离装置2b的底部,且通过调整开关14可以从那里排出并被供应至收集罐9。收集罐9具有底侧出口I。

[0079] 串联的蒸汽喷射泵3a、3b和3c分别被供应蒸汽D。在蒸汽喷射泵之后,连接冷凝器4,在冷凝器4中能够冷凝从蒸汽喷射泵排出的蒸汽和未在分离装置2a或2b中分离的成分。因此冷凝器4用冷却介质E运行,并且该冷凝器包括置于其内部的冷却的表面,例如管束。在冷凝器4之后,连接水泵5以便产生例如可以为40mbar的初始真空。相应的废气H可以不经进一步纯化排放到环境中或在蒸汽生成器D的炉内燃烧。

[0080] 此外,图1描述了在冷凝器之后连接收集器6的实施例,在该收集罐中可以收集并储存相应的气体冷凝物。收集器6通过泵15连接至具有用于冷凝物的顶侧供应管线18的反萃取柱7。供应管线可以具有例如喷头或喷嘴以便使冷凝物均匀地分散在柱的横截面上。此外,反萃取柱具有置于底部附近的气体入口19,通过风扇16可以将气体F、例如空气从气体入口吹入反萃取柱7中。因此,空气直接与从顶部滴落的冷凝物逆流,结果是挥发性成分可以从冷凝物中去除。可以通过顶侧气体出口20从反萃取柱7中排出空气和这些挥发性成分,同时在底部收集纯化的冷凝物并将其在那里通过底侧液体出口21排出反萃取柱7。通过泵17将冷凝物供应至蒸汽生成器8是可能的,在蒸汽生成器中,由冷凝物生成蒸汽D并可以再次用于运行串联的蒸汽喷射泵3a、3b和3c。从反萃取柱7的顶侧气体出口20排出的气体可以被投入至气体燃烧器22的氧化剂23供应中,该气体燃烧器22以燃料G运行。因此,在反萃取柱7中从冷凝物中分离的挥发性成分可以燃烧。蒸汽生成器8的废气H排放到环境中。

[0081] 在下文中示例性给出了用于实施本发明所述方法的优选实施例,所述方法参照从包含丙交酯的聚丙交酯(PLA)熔体中分离丙交酯的实施例解释本发明。

[0082] 在真空状态下通过蒸发以已知方式去除聚合反应后包含单体的PLA熔体中的丙交酯。这可以连续地发生或非连续地发生。实施例为静态方法,例如PLA熔体在真空中在挡板表面自由下落,挡板例如倾斜金属板、静态混合器或物质交换填料或自由下落式熔体薄膜、真空腔室中的条或线;例如在机械驱动(例如回转挤出机、真空捏合机)下熔体移动;或者借

助于机械刮水器(薄膜蒸发器)在加热的表面上以薄膜层状分布。所有这些方法共通的是,这些方法通过真空和/或载气、大面积、热供应和混合来辅助蒸发,从而产生包含丙交酯的蒸气流。

[0083] 在本发明所述方法中,第一批气化丙交酯在被导出脱单体装置之后,通过在真空下冷却从而以固态形式分离。例如在相同的压力下实现丙交酯的脱单体和分离,通过在分离后设置真空系统来维持从脱单体装置至分离装置的小压降梯度,以便通过在这一方向上的气流实现传输。在冷却的表面上实现蒸气的冷却。冷却的表面设置于真空下的容器中,该容器在此处称为丙交酯分离器。

[0084] 避免将冷的惰性气体混合进丙交酯蒸气流中用于冷却目的,因为不凝性气流最终从真空压缩至环境压力从而变得太高且消耗大量的能量。在没有添加惰性气体的情况下,丙交酯易于从气相中分离出来并获得压缩形式(不是粉末)。

[0085] 分离可以在低于丙交酯的三相点压力的压力下发生,即通过凝华发生。通过凝华分离丙交酯产生极其纯的丙交酯,因为丙交酯直接以结晶形式出现,这极大程度去除了杂质。由于其纯度,这种丙交酯可以直接返回至聚合反应过程或在水解后返回至聚合反应过程。上述提及的会导致丙交酯染色或开环的副产物可以被维持在极其低的浓度水平。与冷凝相比,凝华期间较低的分离温度降低了由最终残留的这些副产物导致的丙交酯开环的风险,这些副产物例如乳酸或其直链型二聚体。在冷却的表面上具有局部减小粘附力的松散的、像白霜状层一样的分离是不利的。

[0086] 然而,该方法也在高于三相点压力的压力下实现,分离温度需要低于丙交酯的熔点。应该寻找这一分离温度并将其设定在低于纯L丙交酯的三相点温度,且这一分离温度取决于提及的丙交酯中的杂质。这些杂质使熔点朝着较低值转移。当蒸气在冷却的表面上冷却时,丙交酯首先以液态形式的液滴(雾)冷凝,当该液滴(雾)撞击在丙交酯分离器的冷却的表面上时,形成固体层。

[0087] 这种类型的分离具有的优势是,液滴良好地粘附在冷却的表面上并形成压缩层。与在低于三相点压力之下的分离期间获得的白霜状层相比,这里没有出现由于未分离的气体和蒸气的流动而使丙交酯从固体表面被去除并夹带。结果是,少量夹带的丙交酯粉末到达后续真空单元,丙交酯损失的较少,且同样地真空泵的腐蚀性和磨损性负荷较小。

[0088] 在高于三相点压力的分离期间和低于三相点压力的分离期间,都需要确保的是,冷却的表面的温度要低于丙交酯的熔化温度。

[0089] 不管分离压力是高于还是低于三相点压力,分离温度的选择提供了某些优化可能性:这一温度选择的越低(例如通过使用冷水或冷液体冷却方式降低这一温度),则丙交酯从气相中分离的越彻底。与此同时,然而由于丙交酯的冷凝温度或凝华温度下降了,也提高了分离的丙交酯中副产物的浓度。因此必须找到一个分离温度,使得高纯的丙交酯(在丙交酯分离器的废气中具有可容许的丙交酯损失)成为可能。

[0090] 优选在丙交酯的三相点温度之上通过周期性提高容器的压力以及提高附着有丙交酯的管和板的温度来实现分离的丙交酯从分离器中去除。这导致固态丙交酯从附着的表面开始熔化。因此在容器底部收集液态丙交酯。借助于已知的液体泵,液态丙交酯从真空中运送至环境压力下并中间存储。进一步以实施例更详细地描述该技术设计。

[0091] 在分离期间压力已经高于三相点压力的情况中,为熔化而提高压力在原则上是不

必要的。然而在这种情况下以及在低于三相点压力之下分离丙交酯的情况中,因为容器中温度控制时技术上不可避免的变化,建议在熔化期间提高压力直到丙交酯的熔点与沸点之间的温度范围足够宽以便防止再蒸发。

[0092] 优选地,喷射泵用于产生真空。这些喷射泵不包括任何可移动部件,因此相对于丙交酯以固态或液态形式沉积尤其稳定。喷射泵可以由耐腐蚀材料毫无困难地制造。喷射泵也被证明能够抵抗丙交酯气溶胶的腐蚀。这是本领域技术人员没有预料到的,因为在这些泵中蒸气的流动速率达到了已知的超音速且固体颗粒在高速下是尤其具有腐蚀作用的。因此喷射泵尤其适用于与所述丙交酯分离器组合使用,用于从PLA熔体中去除丙交酯。通过多个喷射泵的串联连接,能够以简单的方式获得低于三相点的压力以及因而PLA中极其低的残留浓度。

[0093] 用蒸汽喷射泵产生真空需要蒸汽作为推进剂。为了降低设备的新鲜水消耗并且减少释放到环境中的废水,有利的是:尽可能彻底地回收喷射泵之后的水并再次用于产生蒸汽。已经发现这种水循环控制遭遇了难题。因此在短时间之后,蒸汽喷射泵不再能保持所提供的真空稳定或者甚至不再能达到真空。为了使利用喷射泵成为可能,必须发现导致该难题的原因以及解决它的适用措施。

[0094] 出人意料地,然而发现的是,尽管在大气侧在喷射泵系列之前连接有水环泵,所述水环泵确保所需的初始真空并从水循环中将挥发性副产物和残留气体一起去除,但显然仍旧未溶解的副产物残留在水中并移动至蒸汽生成器。结果是,蒸汽品质在闭合的水循环中快速受损并且导致所提及的真空难题。通过在蒸汽生成器之前设置反萃取柱可有利地解决这些难题。反萃取柱回收了PLA聚合反应的挥发性副产物,所述PLA聚合反应的挥发性副产物溶解于水中并因此能够借助于空气流在水中富集。水和空气在反萃取柱中逆流引导以便载满副产物的废气从反萃取柱的上端逃逸。在底端,纯化的水聚集并被供应至蒸汽生成器。这一过程对所用的空气的品质没有要求以便能够使用无尘过滤的环境空气。

[0095] 反萃取柱的废气随后被供应到用于锅炉点火系统的燃烧气中,该锅炉点火系统在聚合反应设备中在任何情况下都是需要的。在这种方式中,以无害的且经济的方法去除副产物。这从环境观点来看是有利的,因为一些分解产物是非常恶臭的。

[0096] 图2示出了纯物质的相图,这里纯物质是二酯。P和T为封闭容器中二酯的压力和温度。绘制的曲线(a、b、c)彼此分开形成3个区域—固相、液相和气相(蒸气)。各曲线在所谓的三相点处相交,其中在该三相点处所有3个相态彼此平衡。三相点是所考虑的纯物质的特征。

[0097] “a”为蒸气压曲线,在这条曲线上沸腾的液体与蒸气平衡。“b”为升华压曲线,在这条曲线上固体升华物与蒸气平衡。“c”为熔化压曲线,这条曲线以压力为函数示出了二酯的溶解温度。至于大多数物质,这一依赖性仅是微弱地明显,且在根据本发明所述运行发生的压力下,这一依赖性微不足道的。

[0098] 图2的轴线上未示出压力和温度的刻度,因为本文仅倾向于在原理上解释根据本发明的过程。尤其是,三相点的值和平衡曲线的路线取决于二酯的类型。在丙交酯的例子中,D、L和消旋丙交酯的组成也对精确位置有影响。

[0099] 点W表征来自图1所示脱单体装置1的二酯蒸气在分离器2a的入口处的压力和温度。

[0100] 分离器中冷却的表面具有通过点X表征的温度。点X就压力和温度而言低于二酯的三相点。作为在表面上冷却的结果,蒸气温度下降且到达升华压曲线“b”。在那里,固态二酯沉积在冷却的表面上,一定时间(该时间取决于层厚)之后,所述固态二酯吸收表面的温度(点X)。这一过程一直持续到沉积器2a的可用表面都被这种厚层覆盖即从蒸气至表面的热量转移极大地被减少。结果,出口处的蒸气温度升高了,分离器2a的蒸气供应结束且来自脱单体装置的蒸气传导至分离器2b。

[0101] 对于分离器2a的再生,容器中的压力一直增加至到达点Y,例如通过引入惰性气体增加压力。在点Y,分离的二酯的温度低于三相点温度,但压力高于三相点压力。此时中止供应冷媒介A并转换为供应热媒介B。附着在表面上的固态二酯被加热、熔化,从表面流走并以液态形式聚集在分离器的底部。当二酯从被加热的表面上流走时,二酯提高了这些表面的温度,该温度由点Z表征。

[0102] 当容器9中熔化的二酯已被排出之后,沉积器2a再次被排空至点W处容器2b中主要存在的压力、并被冷却至点X处的温度。一旦分离器2b被附着满,随后,沉积器2a可再次用于负载。

[0103] 从点W到点X的路径示出了在低于三相点压力下分离二酯。

[0104] 根据本发明所述装置和方法还允许在高于三相点下分离二酯。图2中从点W'至X'的路径示出了这一运行模式。

[0105] 点W'表征来自脱单体装置的二酯蒸气在分离器2a的入口处的压力和温度。分离器中冷却的表面具有通过点X'表征的温度。点X'就压力而言高于三相点,但就温度而言低于三相点。

[0106] 作为在分离器中冷却的表面上冷却的结果,蒸气温度以恒压下降且第一次到达液相区域。二酯以细小液滴形式冷凝出,这些细小液滴在冷却的表面上分离、且由于温度的进一步下降而在冷却的表面上冻结。二酯的固体层形成于冷却的表面上,一定时间(该时间取决于层厚)之后,二酯的固体层采用这些表面的温度(点X')。

[0107] 只要来自脱单体装置1的蒸气被供应至分离器2a,这一固体层的厚度就恒定增加。如果固体层的厚度极大地阻碍了热量转移,则蒸气出口处的温度升高。由脱单体装置供应的蒸气被中止且蒸气被传导至第二分离器2b。

[0108] 对于再生,分离器2a的压力以恒定温度增加,直至到达点Y,例如通过引入惰性气体增加压力。更多的过程对应于所述的再生,用于在低于三相点压力下分离二酯。

[0109] 原则上,在高于三相点压力下分离二酯之后的再生在没有压力增加的情况下也是可能的。温度表征为点X'的分离的二酯由此在恒定的压力下通过温度增加至点Z'表征的值而熔化。在去除容器9中的液态二酯之后,分离器可用于新的循环。

[0110] 从图2中可以推导的是,二酯以液态形式存在的温度范围显著小于在增加的压力下的温度范围。结果,由于不精确的温度控制和压力控制使二酯再次蒸发或使其冻结的危险增加了,这样不能得到本发明的目标。

[0111] 作为根据本发明所述方法的可替选方案,可以在高于三相点压力下使用能够连续运行且因此更易于运行的冷凝器。在低于三相点压力下,这一可替选方案是不可用的,因此根据本发明所述方法是唯一一种可能。然而,对于冷凝器,上述提及的限定应用在高于三相点附近,固相与气相之间的温度范围是非常小的,这样在不精确控制温度或压力下,会出现

冷凝器的冻结或者没有冷凝出现。因此在高于三相点附近,冷凝器的不可靠(无干扰)运行是可能的,但尽管间歇运行,根据本发明所述方法是更有利的。

[0112] 实施例1

[0113] 这一实施例示出了所述方法,丙交酯分离发生在低于三相点的压力下。

[0114] 在通过开环聚合生产PLA的设备中,根据图1所示执行脱单体的废气系统。脱单体装置1的废气连接管被连接至两个并联连接的丙交酯分离器2a、2b,其中分别地,一个在运作中而另一个在再生中。运作中的丙交酯分离器2a的出口被连接至一组串联连接的3个蒸汽喷射泵3a、3b、3c。将残留气体压缩至大气压的水环泵5为这一设置产生初始真空。

[0115] 丙交酯分离器2a、2b是真空密封的容器,该容器包括冷却的管和盘。管和盘充满处于真空下的内部,以便使在入口处还是190℃的流动通过的热蒸汽和气体与冷却的表面密切接触,而没有短路流发生。在用水从内侧冷却至40℃的管和盘的外侧,丙交酯以固体形式冷凝并形成层,该层的厚度在运作中逐渐生长。生长的层降低了气体至冷却的表面的热交换,以便使循环中的装置的分离现象减少。在未分离的丙交酯显著量地出现在丙交酯分离器的气体出口之前,在这种情况下通过温度增加可以辨认的是,来自脱单体装置的含丙交酯气流被转向第二丙交酯分离器,该第二丙交酯分离器在此前已被再生并准备就绪。在第一丙交酯分离器中,通过引入氮气使真空升高到20mbar,这样压力高于三相点。将供应的冷却水替换为供应120℃的热压水B。丙交酯层由此从表面熔化掉了,液态丙交酯在丙交酯分离器的底部聚集并排出进入加热供应存储罐。由此开始,丙交酯被供应再次用于聚合反应。熔化过程结束时,装置再次置于总真空下并可用于进一步的凝华循环。

[0116] 从丙交酯分离器排出的残留气体被串联连接的3个喷射泵3a-3c吸走,其中,残留气体由漏气以及PLA的挥发性分解产物组成,所述3个喷射泵3a-3c用绝对压力为3bar的蒸汽作为推进剂来运转。运转喷射泵组以便在丙交酯分离器2a的气体出口处施加绝对压力为0.5mbar的压力。由于在丙交酯分离器中损失,在脱单体装置1的气体出口处,压力为1.5mbar。来自喷射泵的蒸汽在第3步之后在无需中间冷凝的情况下被供应至表面冷凝器4,该表面冷凝器4用冷水维持在24℃。这里的压力为30mbar。水环泵5将在冷凝后仍存在的残留气体压缩至大气压并将其传送到大气中。

[0117] 由于高度差>10m,处于30mbar压力水平下的冷凝的水流入处于大气压下的收集器6中。从该收集器中,冷凝的水被泵入反萃取柱7的顶端,在反萃取柱中,冷凝的水通过填充体包装与从大气中吸入的空气逆流。在反萃取柱的较低端,水一直被纯化直到其能够被供应至生成推进剂蒸汽的蒸汽炉8中。反萃取柱7的废气被引入至锅炉燃烧系统的供应空气中并被燃烧。

[0118] 在熔化且从收集罐9中排出之后,聚集在丙交酯分离器中的丙交酯具有浓度为20mmol/kg的羧基官能团,并形成透明、无色的熔体。无需进一步纯化,这些丙交酯被添加至作为原料在设备中用于开环聚合的新鲜的丙交酯中。再循环不会改变非晶形PLA颗粒的颜色,并通过相对于不在这一循环中的设备运行的特性粘度测定平均摩尔质量。

[0119] 开环聚合后进入脱单体装置的PLA熔体具有的丙交酯浓度为4.5%。来自脱单体装置1的PLA中,这一浓度C1已被降低至丙交酯浓度为0.15%,该丙交酯浓度是在熔体用水冷却并制成颗粒后,通过气相色谱法测定的。在来自容器6的水样中,通过滴定法(分析方法1)测量酸浓度并将其转换为丙交酯浓度。这一丙交酯浓度测定的是从分离器2a和2b中夹带进

真空装置中损失的丙交酯。水中的丙交酯浓度以重量计为1.5%。

[0120] 实施例2

[0121] 这一实施例示出了在高于三相点的压力下分离丙交酯。对应于实施例1,该实施例具有如下差异:

[0122] 在用水从内侧冷却至35℃的管和盘的外侧,丙交酯以固相形式冷凝。运转真空泵组,以便在丙交酯分离器2a的气体出口处有绝对压力为4mbar的压力。作为在丙交酯分离器中损失的结果,在脱单体装置1的气体出口处的压力为5mbar。

[0123] 在熔化且从收集罐9中排出之后,聚集在丙交酯分离器中的丙交酯具有浓度为50mmol/kg的羧基官能团,并形成透明、微黄的熔体。无需进一步纯化,这些丙交酯被添加至作为原料在设备中用于开环聚合的新鲜的丙交酯中。再循环不会改变非晶形PLA颗粒的颜色,并通过相对于不在这一循环中的设备运行的特性粘度测定平均摩尔质量。

[0124] 开环聚合后进入脱单体装置的PLA熔体具有的丙交酯浓度为4.5%。来自脱单体装置1的PLA中,这一浓度C1已被降低至丙交酯浓度为0.32%(图1),该丙交酯浓度是在熔体用水冷却并制成颗粒后,通过气相色谱法测定的。如同实施例1所述的测定方法,来自容器6的水中的丙交酯浓度以重量计为0.5%。

[0125] 分析方法

[0126] 1、丙交酯中羧基官能团

[0127] 丙交酯样品溶解于甲醇中。随后,以0.1N苯甲醇的KOH溶液滴定该溶液。由电势平衡确定滴定终点。

[0128] 2、PLA中残留丙交酯浓度

[0129] PLA样品溶解于氯仿中并用异丙醇析出。过滤析出的PLA,小分子量成分因此还留在溶液中。在添加五甲基苯作为内标后,溶液分离成溶液中的各种成分,并采用毛细管柱DB-5;15/0.32以气相色谱法进行测定。

[0130] 3、确定特性溶液粘度

[0131] 称出一定量的聚合物溶解于一定体积氯仿中。乌氏毛细管粘度计位于设定为20+/-1℃的热水浴中,在该乌氏毛细管粘度计中测量溶液和纯溶剂的流出时间。二者之商为相对溶液粘度。根据J.Dorgan等,聚合物科学杂志,B辑:聚合物物理学(J.Polym.Sci.:Part B:Polym.Physics),卷43,3100-3111(2005)使用一点法将相对溶液粘度转换为特性粘度(I.V.)。I.V.与聚合物的重均摩尔质量有关,该重均摩尔质量用所谓的马克-豪威克方程式来描述。关于物质对PLA/氯仿,方程式如下(J.Dorgan,loc.sit.):

[0132] $I.V. = K * M_w^a$, 其中 $K = 1.53 * 10^{-4}$, $a = 0.759$

[0133] 与图2相关的图例

[0134]

TP	三相点
a	蒸气压曲线
b	升华压曲线
c	熔化压曲线
W→X	在低于三相点的压力下分离(凝华)
W'→X'	在高于三相点的压力下分离

$X/X' \rightarrow Y$	在分离阶段完成后压力增加
$Y \rightarrow Z$	二酯开始熔化
$X' \rightarrow Z'$	在压力未增加的情况下二酯开始熔化
$Z/Z' \rightarrow X/X'$	在熔化和排空分离器后抽空和冷却

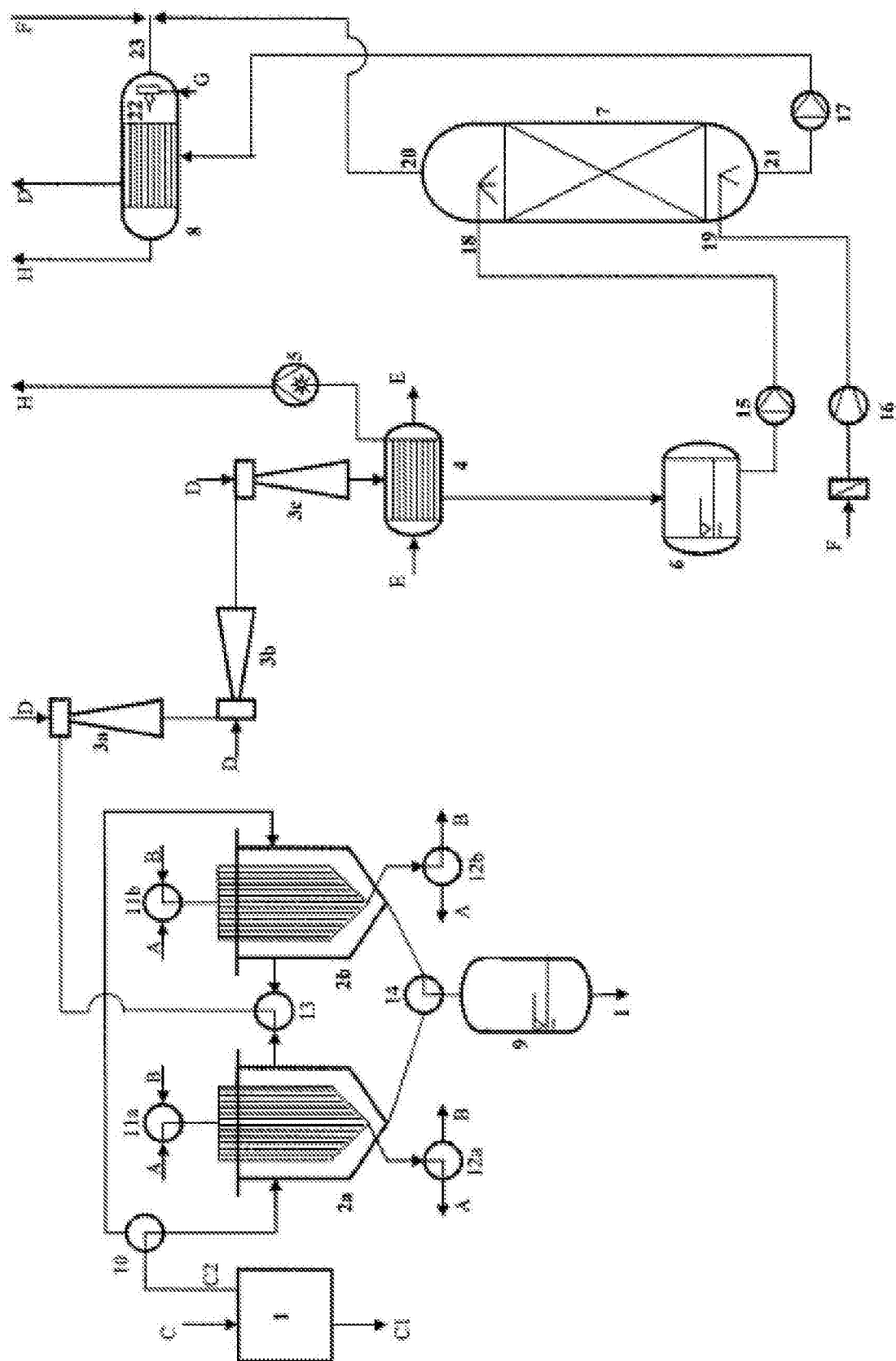


图 1

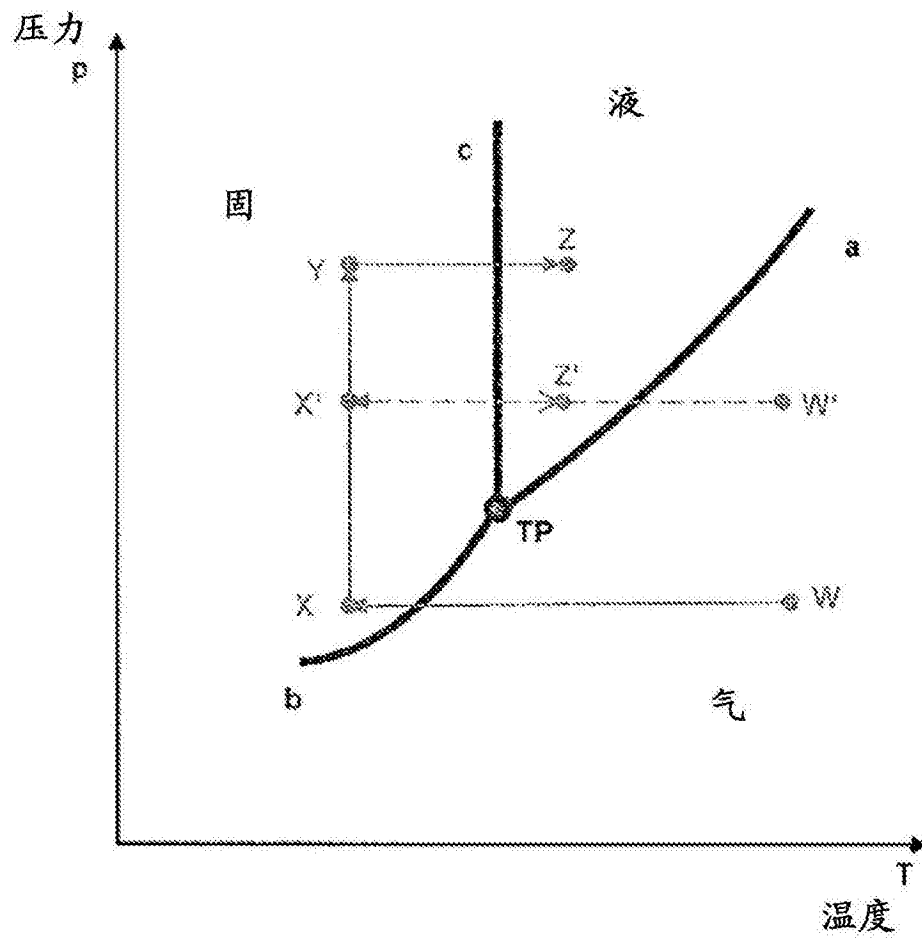


图2