



(19) **UA** (11) **77 603** (13) **C2**
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: а200507651, 06.02.2004

(24) Дата начала действия патента: 15.12.2006

(30) Приоритет: 02.04.2003 DE 103 14 991.0

(46) Дата публикации: 15.12.2006C08G 63/00
20060101AFI20051008RMUA

(86) Заявка PCT:
PCT/EP2004/001110, 20040206

(72) Изобретатель:

Кирстен Клаус, DE,
Штер Михаэль, DE

(73) Патентовладелец:

ЦИММЕР АГ, DE

(54) СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРНОГО ГРАНУЛЯТА И СПОСОБ
ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА

(57) Реферат:

Изобретение касается способа увеличения молекулярной массы полимерного гранулята, который выходит из поликонденсационной установки, который по крайней мере частично кристаллизуют и на стадии пост-конденсации приводят в прямой контакт с азотсодержащим обрабатывающим газом, и направляют в циркуляционную систему, причем температуру полимерного гранулята на стадии пост-конденсации увеличивают до 175-250 °C по сравнению с гранулятом, который выходит из поликонденсационной установки. Несгоревший газ

с высоким содержанием азота, полученный из воздуха физическими методами, с высоким содержанием азота и остаточным содержанием кислорода 0,1-5 объемн. % добавляют вместе с углеводородами к обрабатываемому газу перед тем, как он будет проходить стадию окисления и потом следовать на стадию пост-конденсации.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2006, N 12, 15.12.2006. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **77 603** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: a200507651, 06.02.2004

(24) Effective date for property rights: 15.12.2006

(30) Priority: 02.04.2003 DE 103 14 991.0

(46) Publication date: 15.12.2006C08G 63/00
20060101AFI20051008RMUA

(86) PCT application:
PCT/EP2004/001110, 20040206

(72) Inventor:

Kirsten Klaus, DE,
Stoehr Michael, DE

(73) Proprietor:

ZIMMER AG, DE

(54) a method for increasing the molecular weight of a polymer granulate and a method for producing gas with high conTent of nitrogen

(57) Abstract:

The invention relates to a method for increasing the molecular weight of a polymer granulate from a polycondensation system. Said polymer granulate is at least partially crystallised and is brought into direct contact with nitrogen-containing treatment gas which is guided in a circuit in a post condensation stage. The temperature of the polymer granulate in the post condensation stage is increased to between 175-250°C with respect to the granulate from the polymer condensation system. A nitrogen rich

unburnt gas which is obtained from air by means of physical methods and which has a residual oxygen content of between 0.1 5 vol. % and which also contains hydrocarbons is added to the treatment gas before it is directed via an oxidation stage and subsequently, to the post condensation stage.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2006, N 12, 15.12.2006. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **77 603** (13) **C2**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
a200507651, 06.02.2004

(24) Дата набуття чинності: 15.12.2006

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 02.04.2003 DE 103 14 991.0

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.12.2006C08G 63/00
20060101AFI20051008RUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору PCT:
PCT/EP2004/001110, 20040206

(72) Винахідник(и):
Кірстен Клаус , DE,
Штер Міхаель , DE

(73) Власник(и):
ЦІММЕР АГ, DE

(54) СПОСІБ ЗБІЛЬШЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ПОЛІМЕРНОГО ГРАНУЛЯТА ТА СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ
ГАЗУ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ АЗОТУ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу збільшення
молекулярної маси полімерного гранулята, який
виходить з поліконденсаційної установки, який
принаймні частково кристалізують і на стадії
пост-конденсації приводять у прямий контакт з
азотовмісним обробним газом, і направляють в
циркуляційну систему, причому температуру
полімерного гранулята на стадії пост-конденсації

збільшують до 175-250 °C порівняно з гранулятом,
що виходить з поліконденсаційної установки.
Незгорілий газ з високим вмістом азоту, одержаний
з повітря фізичними методами, з високим вмістом
азоту та залишковим вмістом кисню 0,1-5 об'ємн. %
додають разом з вуглеводнями до обробного газу
перед тим, як він проходить стадію окислення і
потім прямує на стадію пост-конденсації.

Опис винаходу

Винахід відноситься до способу збільшення молекулярної маси полімерного гранулята, одержуваного на поліконденсаційній установці, який принаймні частково кристалізований і який на пост-конденсаційній стадії приводять у прямий контакт з обробним газом, що містить азот, і направляють у ланцюг, причому температуру полімерного гранулята на пост-конденсаційній стадії збільшують до 175-250°C відносно гранулята, що виходить з поліконденсаційної установи. На пост-конденсаційній стадії обробний газ забезпечує постійний і рівномірний розподіл температури та видалення вторинних продуктів, що виникають у перебігу хімічних реакцій.

Як полімери розглядають полієфіри, такі, як, наприклад, поліетилентерефталат (PETP), полібутилентерефталат (PBTP) або сополімери полієфірів і поліамідів (PA).

Ці полімери використовують у чистому вигляді або з присадками для виробництва пакувальних матеріалів, таких, як, наприклад, плівки та пляшки, або для виробництва пряжі та волокон, які добре витягуються.

Поліконденсація більшості мономерів і збільшення молекулярної маси за допомогою пост-конденсації вже відомі. У деталях вони описані, [наприклад, у EP 0685 502 B1, у Rompp, "Chemie-Lexikon" (Хімічний словник), 10-та редакція, стор.1316, та у Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie" (Методи органічної хімії), 4-та редакція, том E20, частина 1, "Festphasen-Polykondensation (Nachreaktion in fester Phase)" (Поліконденсація твердої фази (вторинна реакція у твердій фазі))].

Поліконденсаційні установи описані [у Ullmann's "Encyclopadie der technischen Chemie" (Енциклопедія технічної хімії), 4-та редакція, том 19, стор.117-119].

[З DE 100 43 277 відомий спосіб, у якому газ, що відходить, з поліконденсаційної установи, який містить азот і, необов'язково, вуглеводні, додають до обробного газу в об'ємному відношенні 1:1-1:1000 до переходу у пост-конденсаційну стадію. Вуглеводні вилучають на стадії окислення, що передуює пост-конденсації, причому, якщо необхідно, додають кисень. При використанні цього способу додання чистого, який не містить кисню, азоту ззовні для компенсації витоку може бути скорочене або взагалі припинене.

Однак цей спосіб може бути використаний лише тоді, коли пост-конденсаційна установка розташована поблизу поліконденсаційної установи, щоб забезпечити постачання газу, що відходить, який містить вуглеводні. Іншим недоліком є те, що регулювання процесу у пост-конденсаційній установці залежить від робочого стану поліконденсаційної установи. Збої у роботі або відмови у поліконденсаційній установці призводять до аналогічних збоїв або відмов у пов'язаній з нею пост-конденсаційній установці. Настроювання існуючих виробничих комплексів для роботи за методом [відповідно до DE 100 43 277] потребує великих витрат і у деяких випадках взагалі не може бути здійснене з економічних міркувань.

Для виробництва азоту з повітря використовують різні способи. Для одержання технічно чистого азоту звичайно використовують абсорбційний процес з перемінним тиском, у якому застосовують молекулярні сита. Переважно використовують спосіб Лінде зрідження повітря з подальшим поділом на фракції, при якому відбирають особливо чистий азот і одночасно інертні гази, які містяться у повітрі. Азот можна також виробляти з повітря із використанням способу мембранної сепарації. Відомо також, що кисень можна видаляти з технічного азоту доданням горючих газів, таких, як водень, аміак та ін., та каталітичним окисленням газової суміші.

Всі способи описані, [наприклад, в "Ullmann's "Encyclopaedia of Industrial Chemistry" (Енциклопедія промислової хімії), 6-та редакція].

Таким чином, метою цього винаходу є подальше удосконалювання поліконденсаційного способу, згаданого спочатку, та створення економічного і в той же час роботоспроможного рішення.

Згідно з винаходом цю мету досягають тим, що вхідний газ з високим вмістом азоту, виділений з повітря фізичними або хімічними методами та який має залишковий вміст кисню від 0,1 до 5,0 об'ємн.%, переважно від 1,0 до 3,0 об'ємн.%, та вуглеводні домішують до обробного газу перед тим, як обробний газ проходить стадію окислення, а потім прямує на стадію пост-конденсації.

Вхідний газ з великим вмістом азоту та вуглеводні можна додавати до обробного газу окремо або попередньо змішаними.

Для використання у пост-конденсації обробний газ може містити кисень у кількості максимум 100 частин на мільйон. Тому кількість вуглеводнів, домішаних до обробного газу, повинна бути достатньою для повного видалення, наскільки можливо, залишкового кисню, що приходить з незгорілим вхідним газом з високим вмістом азоту.

Вуглеводні повинні бути вибраними з групи алканів, алкенів та алкінів або їх сумішей. Переважними є пропан, бутан, петролейний ефір, зріджений нафтовий газ або їх суміші. Тут під зрідженим нафтовим газом розуміють зріджений газ, який звичайно використовують для обігрівання житлових приміщень.

Кількість вуглеводнів, що домішують, регулюють залежно від даних вимірювання вмісту оксиду вуглецю, вуглеводнів, кисню або так званого "значення лямбда" (відношення вмісту кисню до вмісту вуглеводнів) обробного газу.

Потім обробний газ проходить на пост-конденсацію майже повністю звільненим від кисню та достатньо висушеним до того, як він переходить на пост-конденсацію.

Шляхи здійснення способу пояснені за допомогою малюнка. На ньому показана можлива схема здійснення запропонованого способу, яка, проте, не обмежує винахід лише цим шляхом.

Полімерний гранулят, одержаний із поліконденсаційної установи (1), пропускають по лінії (2) на кристалізацію для запобігання злипанню. Цю кристалізацію можна здійснювати в один або декілька етапів. Відповідні способи відомі спеціалістові у цій галузі. Далі описана двоетапна кристалізаційна система.

На першому етапі (3) полімерний гранулят зріджується у псевдозрідженому шарі з використанням зріджувального газу з великим вмістом азоту з лінії (4). Температуру гранулята підвищують. Температура у псевдозрідженому шарі знаходиться у межах 100-250 °С, переважно принаймні 150°С. Потім гранулят пропускають по лінії (5) на другий етап (6) кристалізації, на якому використовують, наприклад, лопатну мішалку, і де гранулят непрямо нагрівають.

Двоетапна кристалізація, головним чином з підвищенням температури на кожному етапі, вже призводить до підвищення рівня кристалізації, але не до достатнього збільшення молекулярної маси полімеру. Для подальшого збільшення молекулярної маси, а у зв'язку з цим також його в'язкості, встановлюють пост-конденсаційний реактор (8), в який гранулят постачають по лінії (7). У реактор (8) по лінії (9а) постачають сухий газ, який практично не містить кисню, основним компонентом якого є азот. Обробний газ пропускають вгору крізь ущільнений шар, поміщений у реактор, і у такий спосіб вирівнюють температуру та видаляють продукти реакції. Час витримки гранулята в реакторі знаходиться в межах від 8 до 22 годин. Полімер зі збільшеною молекулярною масою вилучають з реактора по лінії 10 і направляють на етапи охолодження та видалення пилу, які не показані.

Використаний обробний газ виводять з пост-конденсаційного реактора (8) в лінію (11) і змішують з газом у лінії (12). Утворену газову суміш пропускають по лінії 13 для вилучення пилу в циклоні (14), і очищений від пилу газ пропускають по лінії (15) за допомогою нагнітального вентилятора (16) і розподіляють по лініях (17) і (18). По лінії (17) газ повертається на перший етап (3) кристалізації крізь нагрівач (19) і лінію (4).

По лінії (18) потік газу повертається у реактор (8) як обробний газ після глибокого очищення. Спочатку вуглеводні додають до газу в лінії (18) крізь лінію (30а).

Для компенсації втрат газ із високим вмістом азоту, який було одержано з повітря за допомогою фізичних методів, додають крізь лінію 30b. Порядок додавання може бути змінений на зворотний. Можна також змішувати газ, який містить азот, з вуглеводнями, необов'язково після попереднього змішування, крізь лінію (30а).

Перше нагрівання відбувається у непрямому теплообміннику (20). Потім газ проходить по лінії (21) до нагрівача (22) для нагрівання до потрібної вхідної температури для окислювального реактора (23) в лінії (22а). Окислювальний реактор (23) містить, наприклад, ущільнений шар гранульованого каталізатора окислення (наприклад, на основі платини або паладію) для того, щоб видалити вуглеводні за рахунок окислення. Якщо потрібно, кисень, наприклад, з повітрям, постачають по лінії (24).

Газ, що виходить з реактора (23) крізь лінію (25), має підвищену температуру, яка може сягати 400 °С. Газ віддає частину одержаного тепла в теплообміннику (20) і потім проходить по лінії (26) до наступного теплообмінника (27) перш, ніж він потрапляє до осушувача (29) по лінії (28). Осушувач може працювати, наприклад, з абсорбцією відомим у рівні техніки способом. Висушений газ протікає по лінії (9) до теплообмінника (27) та йде по лінії (9а) як обробний газ у реактор (8). Переважно вміст оксиду вуглецю у цьому обробному газі становить від 10 до 500 мг/м³.

Можливе також домішування газу, що відходить з поліконденсаційної установки, який містить азот, до обробного газу в об'ємному відношенні 1:1 до 1:1000 перш, ніж він йде на стадію пост-конденсації. Спосіб домішування газу, що відходить з поліконденсаційної установки, який містить азот, до обробного газу [відомий з DE 100 43 277]. У цьому разі газ, що відходить, який містить азот, вводять у лінію (18) до нагнітального вентилятора (30).

Приклад

У звичайній поліконденсаційній установці (1) поліетилентерефталат (PETP) виготовляють з терефталевої кислоти, ізофталевої кислоти та етиленгліколю, потім поліетилентерефталат піддають подальшій обробці відповідно до малюнка. У Таблиці 1 показана зміна у стані гранулята PETP.

Таблиця I				
Лінія	2	5	7	10
Молекулярна маса (г/мол)	18612	18282	18754	29026
Внутрішня в'язкість (дл/г)	0,625	0,618	0,628	0,825

Процес відбувається у кристалізаторі (3) з псевдозрідженим шаром при 160 °С та у кристалізаторі (6) з лопатною мішалкою при 205°С; період витримки становить 15 хвилин у кристалізаторі з псевдозрідженим шаром і 60 хвилин у кристалізаторі з лопатною мішалкою. У реакторі (8) гранулят розташовують ущільненим шаром. При температурі 205°С час витримки у реакторі (8) становить 11 годин. Крім того, застосовували електричний нагрівач (22) та абсорбційний осушувач (29), що використовує молекулярні сита. 7532кг/год. гранулята PETP подають при 60°С у кристалізатор (3) з ущільненим шаром, а повітря подають по лінії (24). Кількість газу і температури показані у Таблиці II.

Таблиця II							
Лінія	12	30а	30b	4	9а	11	13
Кількість газу (кг/год.)	44100	3	190	43650	7500	6860	50960
Температура (°С)	170	20	20	215	205	205	177

Лінія	17	18	21	22а	25	26	28	9
Кількість газу (кг/год.)	43650	7310	7500	7500	7600	7600	7600	7500
Температура (°С)	180	176	371	380	409	318	187	50

Склад газу наведений у Таблиці III, де ОС = органічний компонент

Таблиця III						
Лінія	12	30а	9а	11	18	30б
H ₂ O (кг/год.)	158	-	-	0,9	26,2	-
N ₂ (кг/год.)	43865	-	7500	6853,4	7271	186,2
ОС (кг/год.)	65,2	3	-	5,7	11	-
O ₂ (кг/год.)	11,8	-	-	-	2	3,8

Формула винаходу

1. Спосіб збільшення молекулярної маси полімерного гранулята, який виходить з поліконденсаційної установки, який принаймні частково кристалізують і на стадії пост-конденсації приводять у прямий контакт з азотовмісним обробним газом, причому температуру полімерного гранулята на стадії пост-конденсації збільшують до 175-250 °С порівняно з гранулятом, що виходить з поліконденсаційної установки, який відрізняється тим, що додатковий газ з високим вмістом азоту, одержаний з повітря за допомогою фізичних методів і який має залишковий вміст кисню 0,1-5 об'ємн. % та вуглеводні змішують з обробним газом перед тим, як його направляють на стадію окислення і потім на стадію пост-конденсації.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що кількість доданих вуглеводнів є достатньою для видалення на стадії окислення того кисню, який був внесений додатковим газом з високим вмістом азоту, одержаним з повітря.

3. Спосіб за пп. 1 або 2, який відрізняється тим, що вуглеводні вибирають з групи алканів, алкенів та алкінів або їх сумішей.

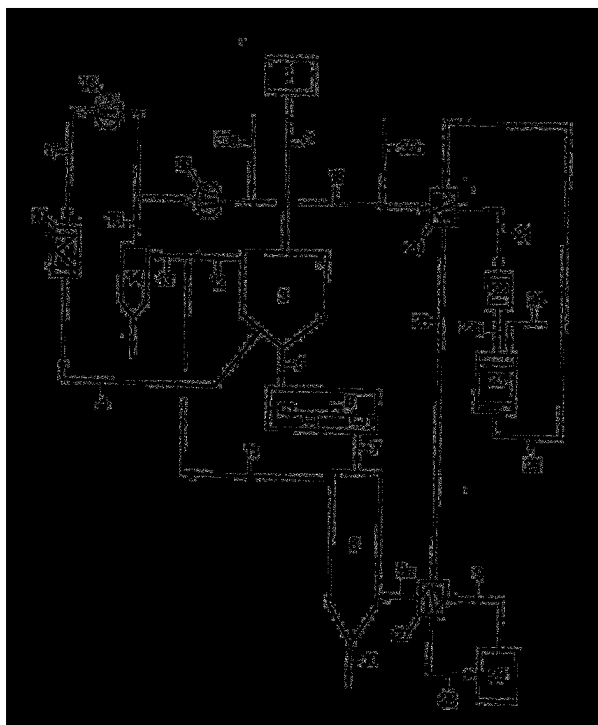
4. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що вуглеводні вибирають з групи, яка містить пропан, бутан, зріджений нафтовий газ або їх суміші.

5. Спосіб за пп. 1-4, який відрізняється тим, що кількість доданих вуглеводнів регулюють на основі вимірювання вмісту оксиду вуглецю, вуглеводнів, кисню або відношення вмісту кисню до вмісту вуглеводнів в обробному газі після стадії окислення.

6. Спосіб за пп. 1-5, який відрізняється тим, що додатково азотовмісний газ, що відходить з поліконденсаційної установки, змішують з обробним газом в об'ємному співвідношенні 1:1-1:1000 перед тим, як його направляють на стадію пост-конденсації.

7. Спосіб одержання газу з високим вмістом азоту для використання при збільшенні молекулярної маси полімерного гранулята, який виходить з поліконденсаційної установки, в якому інертний газ з високим вмістом азоту вводять принаймні в один реактор, вказаний полімерний гранулят принаймні частково кристалізують і на стадії пост-конденсації приводять у прямий контакт з азотовмісним обробним газом, причому температуру полімерного гранулята на пост-конденсаційній стадії збільшують до 175-250 °С порівняно з гранулятом, що виходить з поліконденсаційної установки, який відрізняється тим, що додатковий газ з високим вмістом азоту, одержаний з повітря за допомогою фізичних методів і який має залишковий вміст кисню 0,1-5 об'ємн. % та вуглеводні змішують з обробним газом перед тим, як його направляють на стадію окислення і потім на стадію пост-конденсації.

UA 77603 C2



Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2006, N 12, 15.12.2006. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

UA 77603 C2