



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I687452 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：104118813

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 10 日

(51)Int. Cl. : C08G63/183 (2006.01)

C08J3/12 (2006.01)

B29B9/16 (2006.01)

(30)優先權：2014/07/22 德國

102014110337.8

(71)申請人：德商德希尼布吉瑪公司 (德國) TECHNIP ZIMMER GMBH (DE)

德國

(72)發明人：柏爾曼 安德烈斯 BORMANN, ANDREAS (DE)；克里斯西 傑洛德 KRIESCHE, GERALD (DE)；雷森 麥克 REISEN, MICHAEL (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1753938A

CN 100543062C

CN 102408548A

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 16 頁

(54)名稱

製造 P E T 顆粒之方法及系統

(57)摘要

本發明係關於一種藉由對苯二甲酸二甲酯與乙二醇之轉酯化或藉由(纖維級)純化之對苯二甲酸與乙二醇之酯化來製造聚對苯二甲酸乙二酯(PET)顆粒之方法及系統，該等顆粒適合進一步加工以得到包裝箔及瓶，該方法包括以下步驟：縮聚，粒化及潛熱結晶，未完工顆粒之後處理以建立進一步加工所需之聚合物品質值，特定而言固有黏度、乙醛含量及水分含量，其中該後處理係發生於複數個管狀移動床反應器中。

Process and system for the production of polyethylene terephthalate (PET) pellets via transesterification of dimethyl terephthalate with ethylene glycol or via esterification of (fibres-grade) purified terephthalic acid with ethylene glycol, suitable for further processing to give packaging foil and bottles, comprising the steps of polycondensation, pelletization and latent heat crystallization, post-treatment of the unfinished pellets to establish the polymer quality values required for further processing, in particular the intrinsic viscosity, the acetaldehyde content and the moisture content, where the post-treatment takes place in a plurality of tubular moving-bed reactors.

指定代表圖：

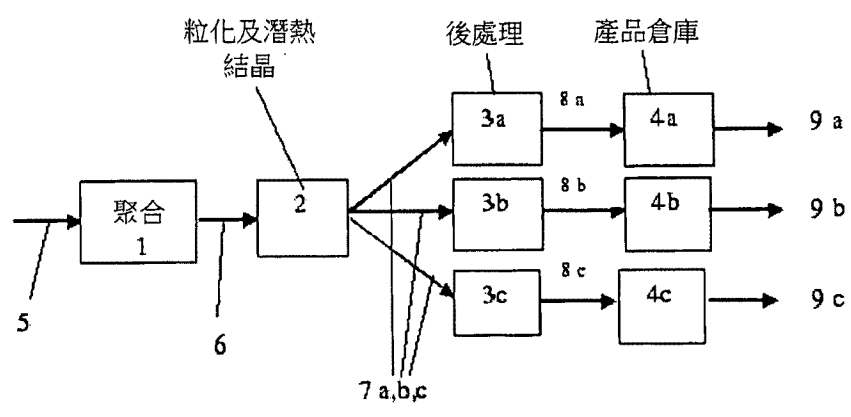


圖2, 本發明

符號簡單說明：

- 1 . . . 聚合系統
- 2 . . . a 及 b，粒化及潛熱結晶系統
- 3 . . . a 至 d，後處理系統
- 4 . . . a 至 d，經後處理之顆粒之倉庫
- 5 . . . PTA/EG 或 DMT/EG
- 6 . . . a 及 b，聚合物熔融物之轉移管線
- 7 . . . a 至 d，顆粒之氣動傳輸
- 8 . . . a 至 d，顆粒傳輸至倉庫
- 9 . . . a 至 d，顆粒傳輸至進一步加工

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

製造PET顆粒之方法及系統

PROCESS AND SYSTEM FOR THE PRODUCTION OF PET
PELLETS

【技術領域】

本發明係關於一種製造聚對苯二甲酸乙二酯(PET)顆粒的方法，該等顆粒適合進一步加工以得到包裝箔及瓶，該方法包括以下步驟：

-在單物流連續聚合系統中藉由對苯二甲酸二甲酯(DMT)與乙二醇(EG)之轉酯化或藉由(纖維級)純化之對苯二甲酸(純化之對苯二甲酸，PTA)與乙二醇之酯化中之一者來製造PET熔融物或PET共聚物熔融物，

-將該PET熔融物例如透過管道運送至粒化，

-在冷卻下粒化該熔融物以得到未完工顆粒，其中在釋放該聚合物之部分結晶熱下發生該聚合物之部分結晶(潛熱結晶)，

-後處理該等未完工顆粒以建立進一步加工所需之聚合物品質值，特定而言固有黏度、乙醛含量及水分含量。

本發明亦係關於一種用於實施該方法之系統。

【先前技術】

原理上已知用於製造PET顆粒的方法，該等顆粒適合進一步加工以得到包裝箔及瓶。可用於第一步驟(其中自原料DMT/EG或PTA/EG製造聚合物熔融物)之方法係描述於例如Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry，第6版，第28卷，第238至240頁中。對於本文包裝箔應用及飲料瓶應用而言，所得熔融物之期望固有黏度係0.75至

0.84 dl/g。經常藉由使用由0至15%之間苯二甲酸及/或0至2%之二乙二醇(DEG)及/或0至5%之1,4-環己烷二甲醇(CHDM)，以及PTA及單乙二醇(MEG)構成之共聚酯建立特定性質。將此熔融物經由管道自縮聚反應系統傳輸至PET顆粒製造及處理系統。於此系統中，將熔融物經由複數個模孔擠出，用水冷卻，及用刀片直接於模具板上旋轉粉碎，以得到顆粒。然後繼而以足夠快速的速率自顆粒去除水，僅使顆粒晶粒之淺周邊區淬火，且該等晶粒之核心保持來自熔融狀態之足夠熱量以提供聚合物之部分結晶。此過程常被稱為潛熱結晶過程。其係描述於例如EP 1 608 696 B1中。

然後將部分結晶之顆粒加入容器，在該容器中顆粒之溫度通常仍然超過160℃。將顆粒自容器傳輸至管狀移動床反應器進行後處理。出於此目的，使用氣動傳輸系統已證明成功。為了避免顆粒冷卻，使用經適當加熱的空氣或經加熱的惰性氣體來傳輸材料。

理想的是，當顆粒到達用於後處理之管狀移動床反應器時，其溫度為至少160℃。該後處理用於建立聚合物之固有黏度及/或降低聚合物之乙醛含量，及/或建立限定之水分含量，如由預期進一步使用聚合物所需。用於進一步處理已證明成功的製程係連續製程，其中處理氣體以逆流流經管狀移動床反應器中之顆粒。

為了保證利用此方法之生產系統係成本有效的，其有必要設計該系統以最大化生產能力。其結果係於各情況下僅生產一種產物品質，且需要分開生產運行以允許供應不同產物品質給使用者。此繼而要求最終產物之大儲存容量，及導致於產物品質轉換期間生產大量廢物。

【發明內容】

根據獨立技術方案1及9之特徵之方法及系統避免先前技術中所描述之劣勢。

本發明方法：

用於製造聚對苯二甲酸乙二酯(PET)顆粒之方法，該顆粒適合進一步加工以得到包裝箔及瓶，該方法包括以下步驟：

a)在單物流連續聚合系統中藉由對苯二甲酸二甲酯(DMT)與乙二醇(EG)之轉酯化或藉由對苯二甲酸(PTA)與乙二醇之酯化中之一者製造PET熔融物或PET共聚物熔融物，

b)將該熔融物較佳經由管道運送至步驟c)中進一步處理，

c)在冷卻下粒化該熔融物以得到未完工顆粒，其中在釋放聚合物之部分結晶熱下發生該聚合物之部分結晶(潛熱結晶)，

d)後處理該等未完工顆粒以建立進一步加工所需之聚物品質值，特定而言固有黏度、乙醛含量及水分含量，其特徵在於該後處理發生於複數個並聯操作之管狀移動床反應器中，其中針對每個反應器個別地建立顆粒於反應器中之滯留時間、處理氣體之性質及化學組成、以及其進入反應器時之溫度及露點。

本發明系統：

1.本發明系統包括以下系統組件：

- 用於自原料DMT/EG或PTA/EG製造PET熔融物之系統組件，
- 用於運送所得PET熔融物至用於製造部分結晶之PET顆粒之系統的傳輸裝置，
- 用於製造部分結晶之PET顆粒之系統組件，
- 用於部分結晶之聚合物顆粒的傳輸裝置，
- 至少兩個用於後處理該等顆粒之系統組件，其分別包括管狀移動床管狀反應器及用於傳輸、引入及排出處理氣體之裝置。

本發明之較佳實施例可參見附屬技術方案2至7。

本發明允許將技術方案1之步驟a)所需之連續生產聚合系統(一種需要特別高資本支出之系統)設計為具有大生產能力之單物流系統，

舉例言之，其量達至每24個操作小時600 t或甚至1500 t聚合物。此類型之聚合系統通常採用具有4或5個反應器之反應器級聯形式。

此步驟製造可用於後處理以製造習知出售之各種最終品質的基礎品質聚合物。

將來自聚合系統之最後一個反應器之聚合物熔融物轉移至利用潛熱結晶過程之粒化及結晶系統。

由於此等系統之生產性能未達大聚合系統之生產性能，所以經常並聯操作多於一個粒化及結晶系統。此等系統將自複數個模孔中擠出之聚合物熔融物轉化為部分結晶之聚合物顆粒。

對於後處理而言，將該等部分結晶之顆粒轉移至容器，藉由氣動傳輸系統自該容器將其等轉移至並聯安裝之垂直軸固定床反應器。

在本發明之一特定實施例中，步驟a)中之PET之聚合繼續直至已建立0.70至0.80 dl/g範圍內之固有黏度。因此針對該聚合物所建立之基礎品質允許後處理以製造習知上針對飲料容器應用及包裝箔出售之大多數最終品質。

在本發明之另一特定實施例中，在根據技術方案1之步驟c)之粒化及結晶中存在多於一個物流，其中將意欲影響聚物品質之添加劑或回收物流饋入每個物流。舉例言之，本文添加劑可加入至合適管道。此方法同樣可用於計量回收物流至材料，以獲得來自生產殘留物或經去污染、粉碎及融化之PET瓶廢料的價值。此處添加劑可直接或在包埋入聚合物基質之後引入至PET物流中。合適添加劑之實例係顏色附加物(例如調藍色劑)、抑制PET黃化之磷穩定劑、共聚單體、及/或乙醛清除劑。該添加劑直接或在包埋入聚合物基質之後引入至PET物流中。此方法允許以低技術成本生產複數種基礎品質聚合物。

在本發明之另一特定實施例中，其中於技術方案1之步驟d)中，於至少一個管狀移動床反應器中，該後處理該等未完工顆粒係以減少

該等顆粒中之乙醛含量為目的，其中將空氣作為處理氣體引入至反應器中，其進入溫度係 160°C 至 200°C ，較佳為 180°C 至 190°C 。由於當顆粒到達管狀移動床反應器時潛熱結晶之顆粒之溫度係約 160°C ，此為顆粒自潛熱結晶程序保持之溫度，對於此後處理，該等顆粒僅需要加熱幾 $^{\circ}\text{C}$ 即可。本文處理氣體的露點係以於該後處理期間保持聚合物之固有黏度恆定的方式經設定及控制。

在本發明之另一特定實施例中，其中於技術方案1之步驟d)中，於至少一個管狀移動床反應器中，該後處理該未完工顆粒係以增加固有黏度至多 0.1 dl/g 為目的，其中使用空氣作為處理氣體，其進入該反應器之進入溫度為 160°C 至 190°C ，且經調節之露點低於 -15°C 。

在本發明之另一特定實施例中，其中於技術方案1之步驟d)中，於至少一個管狀移動床反應器中，該後處理該未完工顆粒係以增加固有黏度超過 0.1 dl/g 為目的，其中使用惰性氣體(較佳氮氣)作為處理氣體，其進入反應器之進入溫度為 150°C 至 230°C ，且露點低於 -15°C 。因為在 190°C 以上之高處理氣體溫度，建議使用無氧氣之處理氣體，以避免氧化降解及與此相關聯之聚合物黃化。此方法亦經常被稱為固相縮合。

【圖式簡單說明】

將參考附圖更詳細地解釋本發明。

圖1係根據先前技術之用於製造經後處理之PET顆粒之系統及方法的方框圖，及

圖2及圖3各係本發明方法及本發明系統的方框圖。

【實施方式】

本發明之其他特徵、優勢及可能之應用將自下列本發明實例及附圖之描述變得顯而易見。所有本文描述或/及描繪之特徵的本身或其任何期望組合係由本發明提供，而不論其等是否於申請專利範圍或

其中之附屬項中組合。

圖1顯示，根據先前技術，如何將起始材料5(PTA/EG或DMT/EG)引入至單物流、連續生產之縮聚系統1中，且轉化為PET熔融物6。系統1之生產能力係600 t PET熔融物/天。該圖未顯示此處使用添加劑，例如於熔融物6中產生基礎聚物品質所需要之間苯二甲酸及觸媒如錫，該基礎聚物品質使該聚合物適合生產飲料容器及包裝箔。適合此目的之熔融物6之IV(固有黏度)值為0.75 dl/g。

此處及下文之術語「品質」不欲解釋為「良好」或「不良」之意，而是意指「等級」或「類型」。

將熔融物6藉助泵經由管道轉移至粒化及潛熱結晶系統2。該圖未顯示此系統包括兩個並聯之粒化及潛熱結晶生產裝置。於此系統中，將PET熔融物轉化為部分結晶之PET顆粒。顆粒在此冷卻至160℃至180℃範圍內之溫度。將該兩個裝置中生產之顆粒轉移至共用容器(未顯示)，且藉由氣動傳輸系統7自其傳輸至後處理系統3。

為了避免顆粒之溫度損失，該氣動傳輸系統使用適當溫度控制之氣體。

根據先前技術，在包含管狀移動床反應器之單物流連續操作系統中以長期運行實施後處理3。

一種經常使用之後處理方法係脫乙醛化，其用於實質上去除聚合物中之乙醛。由於乙醛會不利地影響飲料之口味，當該聚合物係待加工得到飲料瓶時，許多情況中需要此方法。於該後處理過程中，顆粒於管狀移動床反應器中之滯留時間為8至15小時，於許多情況下為12小時。流經該移動床之處理氣體之設定溫度係使得顆粒之溫度為160℃至190℃。於此溫度範圍內，空氣經常被用作處理氣體。

另一種常用的後處理方法係建立特定固有黏度。該聚合物之固有黏度於此類型之處理中之變化受到處理氣體之水分含量影響。表1

顯示例如一種溫度及滯留時間之關係。恆定固有黏度係脫乙醛化程序所需，且相應地建立處理氣體之露點。

如果固有黏度之非常小增加(即至多0.1 dl/g)係後處理之重要目的，則使用相同程序。建立處理氣體之適當較低之露點。

經常期望經由後處理達成聚合物之固有黏度增加多至0.95 dl/g。在此等情況下，有利的是建立於200℃至230℃之範圍內之顆粒溫度，以使顆粒於反應器中之滯留時間保持於限值內。於此溫度範圍內使用惰性氣體(例如氮氣)作為處理氣體已經證明成功。該處理氣體之露點設定為與表1類比之適當低之水準。

表1：對於滯留時間12小時且顆粒溫度180℃而言，PET之固有黏度變化ΔIV成處理氣體之露點的函數關係。

Δ IV (dl/g)	露點(℃)
0.08	- 40
0.05	- 30
0.03	- 20
0.00	- 15
-0.05	0
-0.09	10
-0.1	20

將經後處理之PET顆粒傳輸(8)至產品倉庫4中。所生產之不同聚合物品質(4a、4b、4c)予以分別儲存。後處理方法至不同聚合物品質之轉換產生大量品質不符合規格(被稱為不合格品質)之顆粒，及因此此等轉換必須盡可能避免。不合格品質之顆粒僅具有非常低之市場價值，且因此導致製造成本增加。不合格顆粒13大多數直接自後處理反應器取出至運送容器(例如散裝袋)，及運走供進一步處理。

為了最小化後處理方法之轉換之頻率，生產運行長度必須最大

化，其需要具有大持有容量之產品倉庫。因此亦增加製造成本。

圖2解釋根據本發明如何可能實質上消除製造不合格顆粒，及此類方法及此類系統如何可以更小產品儲存容量操作。

圖2顯示後處理係於並聯操作之多於一個後處理系統中，此實例中於3個後處理系統3a、3b、3c中進行。系統3a至3c可彼此獨立地以允許自一種基礎品質7a、7b、7c同時製造三種不同聚合物品質8a、8b、8c的方式操作。聚合物品質8a至8c係單獨儲存4a、4b、4c及如由物流9a、9b、9c所示，係自各自倉庫運送供進一步加工。產品倉庫可設計為比根據圖1之方法更小，因為製造運行長度不再對儲藏容量起決定重要性；代之以唯一決定重要性因素係運送顆粒離開以進一步加工之邏輯。

圖3顯示本發明之一變型之一實例，其中產品品質不僅可經由後處理程序改變，而且亦可藉由饋入添加劑至自縮聚系統通往至粒化系統之聚合物管線6a、6b中，且因此混合該添加劑至聚合物熔融物中改變。僅藉由引入添加劑物流12a、12b至聚合物物流6a、6b中即可達成混合至該材料中，或可藉由安裝於聚合物管線6a、6b中之混合器協助該混合。

自計量系統11a、11b藉由管線12a、12b之途徑饋入至聚合物管線或聚合物物流6a、6b中之所用添加劑可係例如顏色附加物(例如，彼等已知為調藍色劑者)、穩定劑(例如磷化合物)、二乙二醇、IPA或其他共聚單體、醛清除劑及回收物，即，例如自用過瓶子製得之經粉碎聚聚合物材料。

【符號說明】

- 1 聚合系統
- 2 a及b，粒化及潛熱結晶系統
- 3 a至d，後處理系統

- 4 a至d，經後處理之顆粒之倉庫
- 5 PTA/EG或DMT/EG
- 6 a及b，聚合物熔融物之轉移管線
- 7 a至d，顆粒之氣動傳輸
- 8 a至d，顆粒傳輸至倉庫
- 9 a至d，顆粒傳輸至進一步加工
- 10 a及b，添加劑
- 11 a及b，計量添加劑系統
- 12 a及b，用於饋入添加劑至轉移管線之管道
- 13 不合格顆粒

I687452

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】

製造PET顆粒之方法及系統

PROCESS AND SYSTEM FOR THE PRODUCTION OF PET
PELLETS

【中文】

本發明係關於一種藉由對苯二甲酸二甲酯與乙二醇之轉酯化或藉由(纖維級)純化之對苯二甲酸與乙二醇之酯化來製造聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)顆粒之方法及系統，該等顆粒適合進一步加工以得到包裝箔及瓶，該方法包括以下步驟：縮聚，粒化及潛熱結晶，未完工顆粒之後處理以建立進一步加工所需之聚合物品質值，特定而言固有黏度、乙醛含量及水分含量，其中該後處理係發生於複數個管狀移動床反應器中。

【英文】

Process and system for the production of polyethylene terephthalate (PET) pellets via transesterification of dimethyl terephthalate with ethylene glycol or via esterification of (fibres-grade) purified terephthalic acid with ethylene glycol, suitable for further processing to give packaging foil and bottles, comprising the steps of polycondensation, pelletization and latent heat crystallization, post-treatment of the unfinished pellets to establish the polymer quality values required for further processing, in particular the intrinsic viscosity, the acetaldehyde content and the moisture content, where the post-treatment takes place in a plurality of tubular moving-bed reactors.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：(2)。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 聚合系統
- 2 a及b，粒化及潛熱結晶系統
- 3 a至d，後處理系統
- 4 a至d，經後處理之顆粒之倉庫
- 5 PTA/EG或DMT/EG
- 6 a及b，聚合物熔融物之轉移管線
- 7 a至d，顆粒之氣動傳輸
- 8 a至d，顆粒傳輸至倉庫
- 9 a至d，顆粒傳輸至進一步加工

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

圖式

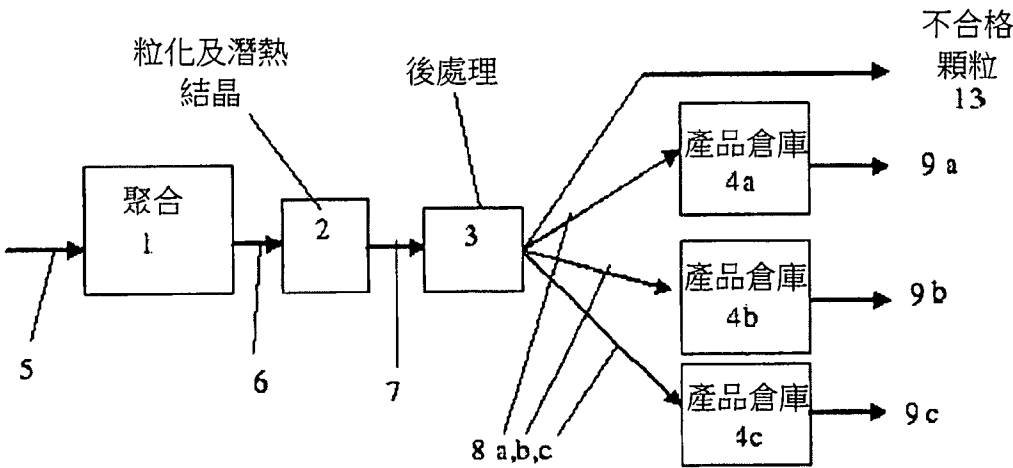


圖1, 先前技術

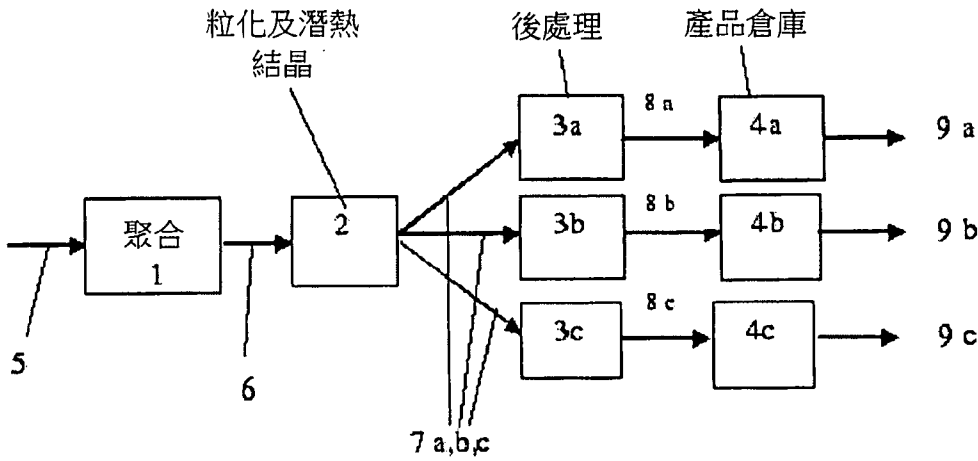


圖2, 本發明

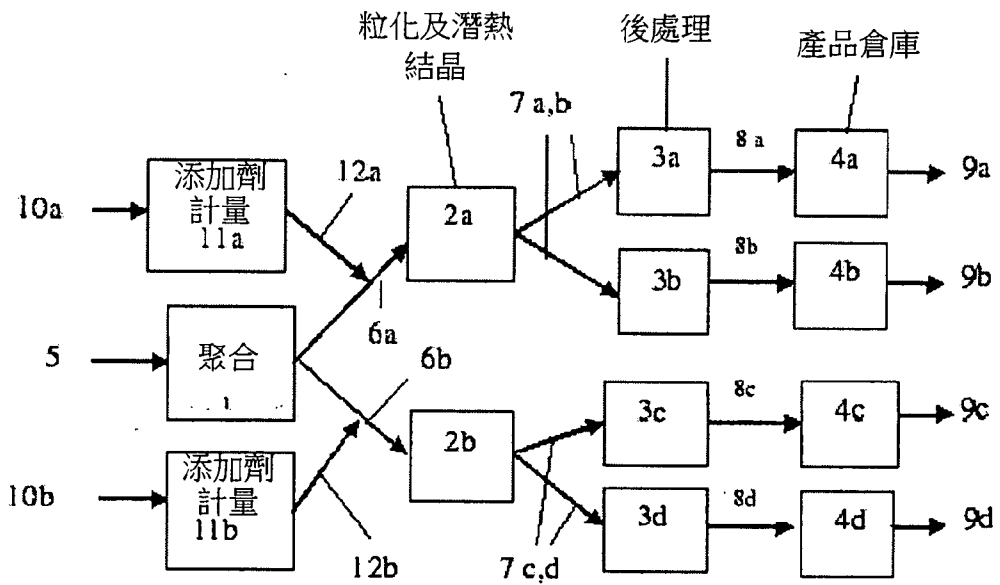


圖3, 本發明

申請專利範圍

1. 一種製造聚對苯二甲酸乙二酯(PET)顆粒之方法，該等顆粒適合進一步加工以得到包裝箔及瓶，該方法包括以下步驟：
 - a)在單物流連續聚合系統中藉由對苯二甲酸二甲酯(DMT)與乙二醇(EG)之轉酯化或藉由對苯二甲酸(PTA)與乙二醇之酯化中之一者製造PET熔融物或PET共聚物熔融物，
 - b)將熔融物物流運送至步驟c)中進一步處理，
 - c)在冷卻下粒化該熔融物以得到未完工聚合物顆粒，其中在釋放聚合物之部分結晶熱下發生該聚合物之部分結晶，
 - d)後處理該等未完工聚合物顆粒以建立進一步加工所需之聚合物品質值，其特徵在於該後處理係發生於複數個並聯操作之管狀移動床反應器中，其中針對每個反應器個別地建立該等聚合物顆粒在該反應器中之滯留時間、處理氣體之性質及化學組成、以及其進入該反應器之溫度及露點。
2. 如請求項1之方法，其中步驟a)中該PET之縮聚反應係發生直至已建立在0.70至0.80 dl/g範圍內之固有黏度。
3. 如請求項1之方法，其中在步驟c)之粒化及結晶中引入多於一個的物流，其中將意欲影響聚合物品質之添加劑或回收物流饋入每個物流中。
4. 如請求項1至3中任一項之方法，其中於步驟b)中引入添加劑至熔融物物流中，其中該添加劑係直接或於包埋入聚合物基質中之後引入至該PET物流中。
5. 如請求項1至3中任一項之方法，其中於步驟b)中引入添加劑至熔融物物流中，其中該添加劑係顏色附加物、抑制PET黃化之磷穩定劑、共聚單體及/或乙醛清除劑。

6. 如請求項1至3中任一項之方法，其中於請求項1之步驟d)中，於其中至少一個管狀移動床反應器中，該後處理該等未完工聚合物顆粒係以減少該等聚合物顆粒中之乙醛含量為目標，其中將空氣作為處理氣體引入該反應器中，其進入溫度係160℃至200℃。
7. 如請求項1至3中任一項之方法，其中於請求項1之步驟d)中，於其中至少一個管狀移動床反應器中，該後處理該等未完工聚合物顆粒係以增加固有黏度至多0.1 dl/g為目標，其中使用空氣作為處理氣體，其進入該反應器之進入溫度為160℃至190℃，且露點低於-15℃。
8. 如請求項1至3中任一項之方法，其中於請求項1之步驟d)中，於其中至少一個管狀移動床反應器中，該後處理該等未完工聚合物顆粒係以增加固有黏度超過0.1 dl/g為目標，其中使用惰性氣體作為處理氣體，其進入反應器之進入溫度為150℃至230℃，且露點低於-15℃。
9. 如請求項1之方法，其中於步驟b)中，熔融物物流係藉由管道運送至步驟c)中進一步處理。
10. 如請求項1之方法，其中步驟c)係於潛熱結晶過程進行。
11. 如請求項6之方法，其中將空氣作為處理氣體引入該反應器中，其進入溫度係180℃至190℃。
12. 如請求項8之方法，其中該惰性氣體為氮氣。
13. 如請求項5之方法，其中該顏色附加物為調藍色劑。
14. 如請求項1之方法，其中該品質值包含固有黏度、乙醛含量或水分含量。
15. 一種用於實施如請求項1至14中任一項之方法之系統，其包括以下系統組件：

用於自原料DMT/EG或PTA/EG製造PET熔融物之系統組件，
用於運送所得PET熔融物至用於製造部分結晶之PET顆粒之系統之傳輸裝置，
用於製造該等部分結晶之PET顆粒之系統組件，
用於該等部分結晶之聚合物顆粒之傳輸裝置，
至少兩個用於後處理該等顆粒之系統組件，其分別包括管狀移動床管狀反應器及用於傳輸、引入及排出處理氣體之裝置。