



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0034491

(51)¹⁹ C08G 63/181; C08G 63/78

(13) B

(21) 1-2019-07367

(22) 06/07/2017

(86) PCT/EP2017/067034 06/07/2017

(87) WO2019/007523 10/01/2019

(45) 25/01/2023 418

(43) 25/06/2020 387ASC

(73) TECHNIP ZIMMER GMBH (DE)

Friesstraße 20, 60388 Frankfurt am Main, Germany

(72) REISEN Michael (DE); LINKE Rainer (DE); SEIDEL Eckhard (DE); SARBANDI Reza (DE).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ POLYESTE DỄ PHÂN HỦY SINH HỌC

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế polyeste dễ phân hủy sinh học từ axit dicarboxylic thơm, axit dicarboxylic béo và diol, trong đó trong bước phản ứng thứ nhất axit thơm được este hóa bằng diol, và trong bước phản ứng thứ hai axit béo được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng. Hơn nữa, sáng chế cũng đề cập đến thiết bị để thực hiện quy trình này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế polyeste dễ phân hủy sinh học và thiết bị mà nhờ đó quy trình này có thể được thực hiện.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyeste dễ phân hủy sinh học dựa trên quá trình este hóa và phản ứng đa trùng ngưng sau đó của axit dicarboxylic béo hoặc hỗn hợp của axit béo và axit dicarboxylic thơm với diol.

Các ví dụ thương mại là polybutylen-suxinat (PBS), trên cơ sở axit suxinic và butandiol, hoặc polybutylen-adi-pat-terephthalat (PBAT), trên cơ sở axit adipic, axit terephthalic và butandiol.

Trong quá trình este hóa thông thường của axit béo và axit thơm, như được mô tả trong EP2268702, EP1882712 hoặc EP2725048, thường là phản ứng của axit béo được ưu tiên do nhiệt độ nóng chảy thấp hơn và độ hòa tan tốt hơn. Phản ứng của axit thơm thường chỉ bắt đầu ở nhiệt độ cao hơn. Việc nạp từng giọt axit thơm vào sản phẩm este hóa của axit béo, như được mô tả trong EP 2881415, khó thực hiện trong quy trình liên tục và đòi hỏi nỗ lực cao để kiểm soát và định lượng hỗn hợp của diol và axit thơm thường được tạo ra dưới dạng huyền phù đặc của axit rắn trong diol. Quy trình điều chế hai sản phẩm este hóa hoặc thậm chí hai sản phẩm đa trùng ngưng sơ bộ như trong CN102443149 bằng cách cho phản ứng riêng biệt axit thơm với diol và axit béo với diol có thể làm giảm mức tạo ra ete hoặc THF nhưng cần ít nhất hai thiết bị phản ứng được trang bị đầy đủ để este hóa.

Dựa trên độ hòa tan thấp hơn của hợp chất thơm, axit tồn tại lâu hơn trong sản phẩm este hóa và có thể dẫn đến phản ứng phụ khi tạo ra ete hoặc THF (tetrahydrofuran). Để cải thiện tốc độ phản ứng, nhiệt độ hoặc mức dư thừa diol có thể gia tăng, nhưng điều này cũng dẫn đến phản ứng phụ cao hơn và nhiệt độ cao hơn có thể dẫn đến sự phân hủy thành phần béo cũng như hàm lượng oligome cao hơn trong hơi nước thoát ra khỏi thiết bị phản ứng do điểm sôi thấp hơn của thành phần béo. Mức dư thừa của diol cao hơn cũng đòi hỏi đầu vào có năng lượng cao hơn để làm bay hơi

cuối cùng mức dư thừa này. Các phản ứng phụ có thể dẫn đến sự mất màu của sản phẩm cuối.

Do đó, vấn đề kỹ thuật của sáng chế là nhằm đề xuất quy trình và thiết bị để điều chế polyeste dễ phân hủy sinh học tránh được các vấn đề nêu trên. Đặc biệt, có thể đạt được ít phản ứng phụ, kiểm soát quá trình tốt hơn, chất lượng polyeste thu được tốt hơn và tiêu thụ năng lượng thấp hơn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích này đã đạt được bằng quy trình theo sáng chế nhằm điều chế polyeste dễ phân hủy sinh học từ axit dicarboxylic thơm, axit dicarboxylic béo và diol, trong đó:

trong bước phản ứng thứ nhất axit thơm được este hóa bằng diol, và

trong bước phản ứng thứ hai axit béo tùy ý cùng với diol khác nữa được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig. 1 thể hiện thiết bị thích hợp để thực hiện quy trình điều chế polyeste dễ phân hủy sinh học.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo sáng chế, phản ứng được thực hiện bằng bước phản ứng thứ nhất và bước phản ứng thứ hai. Điều đó có nghĩa là bước phản ứng thứ nhất và bước thứ hai có thể khác biệt nhau, ví dụ, trong đó phản ứng được thực hiện trong các thiết bị phản ứng khác nhau và/hoặc trong đó các điều kiện phản ứng là khác nhau.

Trong bước phản ứng thứ nhất, tỷ lệ mol giữa diol và axit thơm là 1,1 – 3,0. Trong bước phản ứng thứ hai, tỷ lệ mol giữa diol và axit béo là 0,9 – 2,5.

Các ví dụ về axit dicarboxylic béo là các axit mạch thẳng có công thức phân tử $C_nH_{2(n-1)}O_4$ với n bằng hoặc nhỏ hơn 40 như axit oxalic-, malonic-, succinic-, glutaric-, adipinic-, hoặc pimelic, nhưng cả axit nhị trùng hoặc axit dicarboxylic có nhân vòng như axit xyclohexan dicarboxylic. Ngoài ra, các este (đặc biệt là metyl-, etyl-, propyl- or butylic) este của các axit này cũng như các anhydrua của axit (ví dụ, axit succinic anhydrua) có thể được sử dụng. Các axit này có thể được sử dụng dưới dạng một hợp chất duy nhất hoặc dưới dạng hỗn hợp của hai hoặc nhiều hợp chất.

Khi axit thơm có thể được sử dụng, ví dụ, axit terephthalic, axit isophthalic, 2,6-axit naphthalendicarboxylic nhưng cả các axit có vòng furan, ví dụ, axit furandicarboxylic cũng như các este tương ứng của chúng (đặc biệt là metyl-, etyl-, propyl- hoặc butylic). Các axit này có thể được sử dụng dưới dạng một hợp chất duy nhất hoặc dưới dạng hỗn hợp của hai hoặc nhiều hợp chất.

Khi diol béo hoặc các hợp chất vòng no có hai nhóm -OH có thể được sử dụng. Tốt hơn là, diol béo với 2 - 10 nguyên tử cacbon, ví dụ, etylenglycol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, neopentylglycol, 1,6-hexametylglycol hoặc 1,4-cyclohexandimetanol. Các diol này có thể được sử dụng dưới dạng một hợp chất duy nhất hoặc dưới dạng hỗn hợp của hai hoặc nhiều diol.

Chất xúc tác có thể được sử dụng trong cả hai bước của phương pháp theo sáng chế.

Đối với chất xúc tác, các kim loại và hợp chất kim loại hữu cơ đã biết có thể được sử dụng. Ưu tiên là chất xúc tác titan hoặc hợp chất titan kim loại hữu cơ (ví dụ, tetrabutyl-titanat).

Để cải thiện tính chất đàn hồi của polyme polyol như, ví dụ, polyetylen glycol, polypropylen glycol hoặc polytetrametylen ete glycol có khối lượng phân tử là 250 — 4000 g/mol có thể được bổ sung ở nồng độ là 0,01 — 40% mol (đặc biệt là 0,01 — 5% mol) tính theo tổng lượng của axit và diol.

Để cải thiện hoặc cải biến các tính chất cơ học của polyeste thu được, chất phân nhánh có thể được sử dụng. Ví dụ về chất phân nhánh này là rượu hóa trị ba hoặc hóa trị cao hơn (ví dụ, glyxerol, pentaerythrit) hoặc một axit hóa trị ba thích hợp (ví dụ, axit propan-1,2,3-tricarboxylic) và/hoặc axit anhydrua (ví dụ, anhydrua của axit trimelitic) hoặc axit oxocarboxylic hóa trị ba hoặc cao hơn (như axit malic, axit xitric, hydroxyaxit isophthalic).

Theo phương pháp theo sáng chế, chất ổn định có thể được sử dụng. Đối với chất ổn định, hợp chất phospho có thể được sử dụng. Ví dụ là axit phosphoric (H_3PO_4), triethylphosphonoacetat (TEPA), axit tris-tri-etylen glycol phosphoric (TEGPA) hoặc axit 3-phosphonopropionic (CEPA).

Như được đề cập ở trên, trước tiên, axit thơm phản ứng với diol đối với sản phẩm este hóa và sau đó sẽ được trộn với axit béo và một lượng bổ sung cần thiết của diol. Điều này cho phép phản ứng nhanh thành phần thơm trong điều kiện tối ưu hóa. Việc bổ sung axit béo cũng cho phép phản ứng nhanh thành phần béo trong điều kiện phản ứng được tối ưu hóa cho bước phản ứng này.

Theo một phương án, axit béo được bổ sung ở trạng thái nóng chảy và/hoặc hòa tan trong diol để bắt đầu phản ứng este hóa mà không bị cản trở bởi độ hòa tan và ở nhiệt độ phản ứng có thể thấp hơn.

Theo một phương án, việc điều chế polyeste để phân hủy sinh học có thể theo mẻ hoặc liên tục. Việc điều chế theo mẻ thích hợp đối với công suất nhỏ; sự chuyển hóa nhanh của công thức pha chế cho phép tạo ra nhiều chất. Việc điều chế liên tục cho phép điều chế tiết kiệm với công suất lớn polyme tiêu chuẩn cơ bản phù hợp cho các ứng dụng riêng lẻ bằng phương pháp ép đùn.

Sau đây, quy trình điều chế liên tục và quy trình điều chế theo mẻ được mô tả chi tiết.

Điều chế liên tục:

Nhiều axit dicarboxylic thơm có điểm nóng chảy cao và thường có sẵn dưới dạng bột tinh thể rắn. Thường thì bột này sẽ được trộn với diol để tạo ra huyền phù đặc có khả năng bơm (hoặc dán) và sẽ được nạp dưới dạng huyền phù đặc vào giai đoạn phản ứng thứ nhất.

Axit dicarboxylic béo thường có điểm nóng chảy thấp hơn và có thể được nạp vào thiết bị phản ứng trực tiếp dưới dạng nóng chảy hoặc dưới dạng hỗn hợp lỏng hòa tan hoặc nóng chảy với diol. Điều này có lợi là việc làm nóng chảy/hòa tan axit có thể được thực hiện, ví dụ, bằng hơi nước thay vì năng lượng tổn kém hơn từ dầu nhiệt.

Việc bổ sung axit béo vào thành phần thơm đã được este hóa có thể được thực hiện ở áp suất và/hoặc nhiệt độ khác so với giai đoạn phản ứng thứ nhất. Tốt hơn là, giữ áp suất bằng hoặc thấp hơn so với áp suất trong giai đoạn phản ứng thứ nhất để tránh phải lắp đặt máy bơm. Tốt hơn là, áp suất được giữ bằng nhau. Theo cách này, giai đoạn phản ứng có thể được chia thành hai ngăn được trang bị phương tiện để truyền nhiệt cần thiết, được ngăn cách bởi một vách phân vùng, trong đó sản phẩm có thể chảy

từ ngăn thứ nhất (bước 1, bước este hóa thơm) vào ngăn thứ hai (bước 2, bước este hóa béo) có thể được thực hiện bằng cách chảy tràn (mức cố định trong giai đoạn thứ nhất) hoặc lỗ thoát nước (kiểm soát mức thông thường). Nhiệt độ trong cả hai ngăn cũng như sự hồi lưu của diol vào mỗi ngăn có thể được kiểm soát riêng biệt dựa trên các yêu cầu của phản ứng.

Độ bay hơi của axit béo và xu hướng phân hủy của chúng có thể hạn chế bằng cách nào đó các điều kiện phản ứng trong bước este hóa thứ hai, ví dụ, áp suất và nhiệt độ. Thích hợp là giữ áp suất trong cả hai khoang bằng nhau và hạ nhiệt độ thấp hơn cho bước thứ hai.

Để đạt được sự chuyển hóa cần thiết và tách lượng diol dư thừa, có thể cần một bước este hóa tiếp theo ở áp suất giảm và nhiệt độ tăng.

Hơi nước của các giai đoạn este hóa tùy ý cùng với việc tách diol trong quá trình đa trùng ngưng sơ bộ và đa trùng ngưng có thể được tách trong một cột xử lý chung. Diol ra khỏi đáy dưới cột và lượng cần thiết sẽ được đưa trở lại vào các giai đoạn este hóa cho phép cùng với sự điều chỉnh sự tối ưu về mức, nhiệt độ và áp suất trong kiểm soát quá trình liên quan đến sự chuyển hóa và chất lượng. Diol còn lại từ đáy dưới cột có thể được sử dụng để điều chế huyền phù đặc của thành phần thơm. Sản phẩm chưng cất ở đỉnh cột chứa chủ yếu là nước từ quá trình este hóa và/hoặc rượu sôi thấp từ quá trình este hóa chéo cũng như các nôi hơi có điểm sôi thấp khác (ví dụ, axetic aldehyt, tetrahydrofuran).

Polyeste chứa axit dicarboxylic béo thường có điểm nóng chảy thấp hơn so với polyeste thơm tinh khiết. Điều này có thể dẫn đến nhiệt độ xử lý thấp hơn để giảm sự suy biến và phân hủy bằng nhiệt. Nhiệt độ xử lý thấp hơn đòi hỏi áp suất thấp hơn trong quá trình đa trùng ngưng sơ bộ và đa trùng ngưng để tách ra diol. Để đạt được thiết kế tiết kiệm của các giai đoạn của thiết bị phản ứng và hệ thống chân không, áp suất có thể được giảm trong một số bước (ví dụ, ba bước) xuống áp suất cuối.

Bước phản ứng cuối cùng có thể là thiết bị phản ứng để xuất bề mặt polyme cao và thiết bị phục hồi bề mặt hoạt tính để hỗ trợ sự bay hơi hạn chế dịch chuyển khối lượng các sản phẩm đã được tách thành diol và nước. Ví dụ về các thiết bị phản ứng như vậy là thiết bị phản ứng vòng đĩa hoặc thiết bị phản ứng lồng đĩa hoặc các thiết bị phản ứng tương tự (ví dụ, EP1830953 hoặc EP2180987). Để cải thiện thiết bị phục hồi

bề mặt và để lau chùi và làm sạch màng tạo ra các stato đặc hiệu phân tử xoay (ví dụ, EP 1824587) có thể được sử dụng.

Điều chế theo mẻ:

Trong điều chế theo mẻ, thiết bị phản ứng có thể được nạp đầy diol và axit thơm, và huyền phù đặc có thể được làm nóng lên để bắt đầu phản ứng ở áp suất thích hợp. Với sự trợ giúp của bộ phận tách trên đỉnh của thiết bị phản ứng, các sản phẩm tách có điểm sôi thấp của phản ứng este hóa (este hóa chéo) (ví dụ, rượu hoặc nước có điểm sôi thấp) có thể được rút ra trong khi diol được hồi lưu vào thiết bị phản ứng. Trong quá trình phản ứng, nhiệt độ tăng và áp suất sẽ giảm từ từ để tạo điều kiện cho sự bay hơi của nôi hơi có điểm sôi thấp. Sau khi đạt được sự chuyển hóa được xác định trước của thành phần thơm, axit dicarboxylic béo cùng với lượng diol cần thiết có thể được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng, và este hóa của thành phần béo được thực hiện ở cùng nhiệt độ và áp suất hoặc ở nhiệt độ và áp suất giảm. Sau khi đạt được chuyển hóa cần thiết, áp suất có thể được giảm tiếp trong khi vẫn duy trì hoặc tăng nhẹ nhiệt độ và tách diol dư thừa cho đến khi đạt được độ nhớt cuối.

Một mục đích khác của quy trình này là điều chế trong cùng một nhà máy copolyeste từ các thành phần thơm và các thành phần béo cũng như cả polyeste thơm hoặc béo để tăng tính linh hoạt sản xuất cho phép phản ứng nhanh đối với tình hình thị trường.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, áp suất cho bước este hóa thứ hai là bằng hoặc thấp hơn so với áp suất cho bước este hóa thứ nhất.

Hơn nữa, theo một phương án của quy trình theo sáng chế, nhiệt độ của bước este hóa thứ hai là bằng hoặc thấp hơn so với nhiệt độ cho bước este hóa thứ nhất.

Theo phương án khác của quy trình theo sáng chế, sản phẩm của bước este hóa thứ hai có thể đi vào bước este bổ sung được vận hành ở áp suất thấp hơn và ở nhiệt độ bằng hoặc cao hơn so với bước trước đó.

Theo phương án khác nữa của quy trình theo sáng chế, sản phẩm có thể đi vào bước đa trùng ngưng sơ bộ được vận hành ở áp suất thấp hơn và ở nhiệt độ bằng hoặc cao hơn so với bước este hóa trước đó.

Theo phương án khác nữa của quy trình theo sáng chế, sản phẩm có thể đi vào bước đa trùng ngưng sơ bộ thứ hai được vận hành ở áp suất thấp hơn và ở nhiệt độ bằng hoặc cao hơn so với bước đa trùng ngưng sơ bộ trước đó.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, sản phẩm có thể đi vào bước đa trùng ngưng được vận hành ở áp suất thấp hơn và ở nhiệt độ bằng hoặc cao hơn so với bước đa trùng ngưng sơ bộ trước đó.

Theo quy trình theo sáng chế, trong bước đa trùng ngưng, thiết bị phản ứng cung cấp bề mặt polyme cao và thiết bị phục hồi bề mặt hoạt tính được sử dụng như, ví dụ, thiết bị phản ứng vòng đĩa hoặc thiết bị phản ứng lồng đĩa.

Hơn nữa, sáng chế đề xuất thiết bị phù hợp để thực hiện quy trình theo sáng chế như được mô tả trên đây một cách chi tiết, trong đó thiết bị này là phù hợp để điều chỉnh áp suất cho cả hai bước phản ứng bằng nhau.

Theo một phương án, thiết bị theo sáng chế có thể được chia thành hai ngăn, trong đó hai ngăn này có thể kiểm soát mức chung và/hoặc có thể được nối bằng lỗ xả nước.

Sau đây, sáng chế sẽ được minh họa và giải thích thêm bằng cách tham khảo hình vẽ và các ví dụ trong đó cần lưu ý rằng các số liệu và ví dụ sẽ không được coi là giới hạn phạm vi của sáng chế.

Fig. 1 thể hiện thiết bị thích hợp để thực hiện quy trình điều chế polyeste dễ phân hủy sinh học.

Như được thể hiện trên Fig. 1, thiết bị 1 để điều chế polyeste dễ phân hủy sinh học bao gồm thiết bị phản ứng 2 được trang bị vách ngăn 3 để chia thiết bị phản ứng 2 trong vùng phản ứng thứ nhất 12 và vùng phản ứng thứ hai 13 để thực hiện lần lượt bước phản ứng thứ nhất và thứ hai riêng biệt. Hơn nữa, ở phần đáy có cung cấp lỗ xả nước 4 tạo ra đường dẫn qua vách ngăn 3 giữa hai vùng phản ứng 12 và 13. Thiết bị 1 được trang bị thêm thanh khuấy 5 được cung cấp trong vùng phản ứng thứ nhất 12 trong đó bước phản ứng thứ nhất được thực hiện. Hơn nữa, có cung cấp cửa nạp cho axit thơm 6, và cửa nạp cho diol 7 để nạp các hợp chất này vào vùng phản ứng thứ nhất 12. Ngoài ra, có cung cấp cửa nạp cho axit béo 8, và cửa nạp cho diol 9 để nạp các hợp chất này vào vùng phản ứng thứ hai 13. Thiết bị 1 cũng được trang bị cửa xả cho hơi

nước 10 được cung cấp trên đầu của thiết bị phản ứng 2 và cửa xả cho sản phẩm este hóa 11, được cung cấp ở phần đáy của thiết bị phản ứng 2.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1 thể hiện quy trình theo sáng chế bằng cách sử dụng thiết bị phản ứng 101 đối với TPA cũng như đối với axit adipic.

Este hóa:

Công thức pha chế:

1385,1 g TPA (Axit terephthalic)

1051,9 g BD (Butandiol, tỷ lệ phân tử mol giữa BD và TPA = 1,4)

1,554 g chất xúc tác Tyzor TnBT (Dorf Ketal) và monome (60 ppm Ti tính theo polyme cuối)

47,4 g polyetylen glycol 400 (PEG 400), (13 kg/to)

2,55 g Pentaerythritol, (0,7 kg/to)

Este hóa TPA

Sau khi nạp monome và chất xúc tác vào thiết bị phản ứng, thiết bị phản ứng được rửa bằng nước. Hỗn hợp phản ứng được làm nóng lên trong điều kiện khuấy liên tục. Khi nhiệt độ sản phẩm đạt 195°C (bắt đầu đo thời gian), áp suất giảm trong vòng 15 phút xuống còn 400 mba (abs) trong khi nhiệt độ sản phẩm tăng tiếp đến 245°C. Quá trình este hóa hoàn thành sau 120 phút.

Điều chế dung dịch axit adipic trong BD

Công thức pha chế:

1319,5 g axit adipic

789,3 g BD (tỷ lệ phân tử mol giữa BD và axit adipic = 0,97; tỷ lệ mol giữa BD và cả hai axit thu được = 1,176)

Điều chế dung dịch

BD được nạp vào bình điều chế và sau đó axit adipic được bổ sung.

Bình điều chế được làm trơ bằng nitơ. Hỗn hợp được làm nóng đến 160°C trong điều kiện quá áp nhẹ và khuấy cho đến khi quá trình este hóa TPA hoàn thành. Trong thời gian này, axit adipic hòa tan trong BD.

Tiếp tục este hóa

Dung dịch axit adipic-BD được nạp vào thiết bị phản ứng este hóa trong khoảng 5 phút.

Nhiệt độ sản phẩm, do việc nạp liệu và giảm nhiệt độ làm nóng, giảm xuống đến 182°C và tăng trong quá trình este hóa đang diễn ra đến 212°C. Hiệu suất sản phẩm ngưng cho thấy sự kết thúc đích của phản ứng este hóa sau tổng 160 phút sau khi bắt đầu đo thời gian (40 phút sau khi bổ sung dung dịch axit adipic).

Bổ sung thành phần phospho

Một lượng 1,583 g triethyl phosphonoacetat (TEPA) (60 ppm P tính theo polyme cuối) được bổ sung và quy trình đa trùng ngưng sơ bộ được bắt đầu.

Đa trùng ngưng sơ bộ

Hệ thống trùng ngưng được chuyển từ bình ngưng este hóa đến bể làm mát đa trùng ngưng sơ bộ và áp suất được giảm xuống 150 mba trong vòng 5 phút và giảm tiếp đến 35 mba trong vòng 5 phút khác nữa. Ở áp suất đích này, phản ứng tiếp tục trong 10 phút. Nhiệt độ nóng chảy đạt trung bình ở 236°C.

Toàn bộ thời gian đa trùng ngưng sơ bộ là 20 phút.

Bổ sung chất xúc tác đa trùng ngưng

Một lượng 2,07 g chất xúc tác Tyzor TnBT (Dorf Ketal), (80 ppm Ti tính theo polyme cuối) được nạp vào sau đó và chung nhanh sau bằng 10 g BD vào thiết bị phản ứng

Đa trùng ngưng

Hệ thống trùng ngưng được chuyển từ bể làm mát đa trùng ngưng sơ bộ đến bể làm mát đa trùng ngưng. Áp suất giảm trong vòng 15 phút xuống <1 mba. Nhiệt độ trong quy trình đa trùng ngưng là 240°C. Tổng thời gian đa trùng ngưng là 380 phút. Sau khi phá vỡ chân không bằng nitơ, polyme được xả ra bằng áp lực và tạo hạt. Độ nhớt thực của sản phẩm polyme cuối là 1,580 dl/g.

Ví dụ 2 thể hiện quy trình theo sáng chế bằng cách sử dụng thiết bị phản ứng 101 đối với TPA cũng như đối với axit adipic.

Este hóa:

Công thức pha chế:

1385,1 g TPA

1051,9 g BD (tỷ lệ phân tử gam giữa BD và TPA = 1,4)

1,554 g chất xúc tác Tyzor TnBT (Dorf Ketal) và monome (60 ppm Ti tính theo polyme cuối)

47,4 g Polyetylen glycol 400 (PEG 400), (13 kg/to)

2,55 g Pentaerythritol, (0,7 kg/to)

Este hóa PTA

Sau khi nạp monome và chất xúc tác vào thiết bị phản ứng, thiết bị phản ứng được rửa bằng nitơ. Hỗn hợp phản ứng được làm nóng lên trong điều kiện khuấy liên tục. Khi nhiệt độ sản phẩm đạt 195°C (bắt đầu đo thời gian), áp suất giảm trong vòng 15 phút xuống 400 mba (abs) trong khi nhiệt độ sản phẩm tăng tiếp đến 245°C. Quá trình este hóa hoàn thành sau 120 phút.

Điều chế dung dịch axit adipic trong BD

Công thức pha chế:

1319,5 g axit adipic

764,9 g BD (tỷ lệ phân tử gam giữa BD và axit adipic = 0,94)

Tỷ lệ phân tử gam thu được giữa cả hai axit và BD: 1,161

Điều chế dung dịch

BD được nạp vào bình điều chế và sau đó axit adipic được bổ sung.

Bình điều chế được làm trơ bằng nitơ. Hỗn hợp được làm nóng lên đến 160°C trong điều kiện quá áp nhẹ và khuấy cho đến khi quy trình este hóa TPA hoàn thành. Trong thời gian này, axit adipic hòa tan trong BD.

Tiếp tục este hóa

Dung dịch axit adipic-BD được nạp vào thiết bị phản ứng este hóa trong khoảng 10 phút.

Nhiệt độ sản phẩm, do việc nạp liệu và giảm nhiệt độ làm nóng, giảm xuống 185°C và tăng trong quy trình este hóa đang diễn ra đến 210°C . Hiệu suất sản phẩm trùng ngưng chỉ ra kết thúc đích của phản ứng este hóa sau tổng 170 phút sau khi bắt đầu đo thời gian (50 phút sau khi bổ sung dung dịch axit adipic).

Đa trùng ngưng sơ bộ

Hệ thống trùng ngưng được chuyển từ bình ngưng este hóa đến đa trùng ngưng sơ bộ khoảng làm mát và áp suất được giảm xuống 150 mba trong vòng 5 phút và tiếp đến 35 mba trong vòng 5 phút khác nữa. Ở áp suất đích này, phản ứng tiếp tục trong 10 phút. Nhiệt độ nóng chảy đạt trung bình ở 236°C .

Toàn bộ thời gian đa trùng ngưng sơ bộ là 20 phút.

Bổ sung chất xúc tác đa trùng ngưng

Một lượng 2,07 g chất xúc tác Tyzor TnBT (Dorf Ketel), (80 ppm Ti tính theo polyme cuối) được nạp vào sau đó và chung nhanh sau bằng 10 g BD vào thiết bị phản ứng.

Đa trùng ngưng

Hệ thống trùng ngưng được chuyển từ đa trùng ngưng sơ bộ khoảng làm mát đến khoảng làm mát đa trùng ngưng. Áp suất giảm trong vòng 15 phút xuống <1 mba. Nhiệt độ trong đa trùng ngưng là 240°C . Thời gian đa trùng ngưng là 350 phút. Sau khi phá vỡ chân không bằng nitơ, polyme được thải ra bằng áp suất và tạo hạt. Độ nhớt thực của sản phẩm polyme cuối là 1,665 dl/g.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế polyeste dễ phân hủy sinh học từ axit dicarboxylic thơm, axit dicarboxylic béo và diol, trong đó:

trong bước phản ứng thứ nhất, axit thơm được este hóa bằng diol, và

trong bước phản ứng thứ hai axit béo được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng, trong đó trong bước phản ứng thứ hai axit béo được bổ sung cùng với diol khác nữa vào hỗn hợp phản ứng này.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó axit béo được bổ sung ở trạng thái nóng chảy hoặc dưới dạng bột nhão hoặc dưới dạng este của diol.

3. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó áp suất cho bước thứ hai bằng hoặc thấp hơn áp suất cho bước thứ nhất.

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nhiệt độ cho bước thứ hai bằng hoặc thấp hơn nhiệt độ cho bước thứ nhất.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó quy trình này là quy trình kiểu từng mẻ hoặc quy trình liên tục.

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó sản phẩm thu được trong bước thứ hai chuyển vào bước este hóa bổ sung được vận hành ở áp suất thấp hơn và nhiệt độ bằng hoặc cao hơn so với bước thứ hai.

7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó sản phẩm thu được trong các bước trước chuyển vào bước đa trùng ngưng sơ bộ được vận hành ở áp suất thấp hơn và nhiệt độ bằng hoặc cao hơn so với bước trước đó.

8. Quy trình theo điểm 7, trong đó sản phẩm thu được trong các bước trước chuyển vào bước đa trùng ngưng sơ bộ thứ hai được vận hành ở áp suất thấp hơn và nhiệt độ bằng hoặc cao hơn so với bước trước đó.

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 tới 8, trong đó sản phẩm thu được trong các bước trước chuyển vào bước đa trùng ngưng được vận hành ở áp suất thấp hơn và nhiệt độ bằng hoặc cao hơn so với bước trước đó.

10. Quy trình theo điểm 9, trong đó trong bước đa trùng ngưng, thiết bị phản ứng cung cấp bề mặt polyme cao và/hoặc thiết bị phục hồi bề mặt hoạt tính được sử dụng, đặc biệt là thiết bị phản ứng kiểu vòng đĩa hoặc thiết bị phản ứng kiểu lồng đĩa.

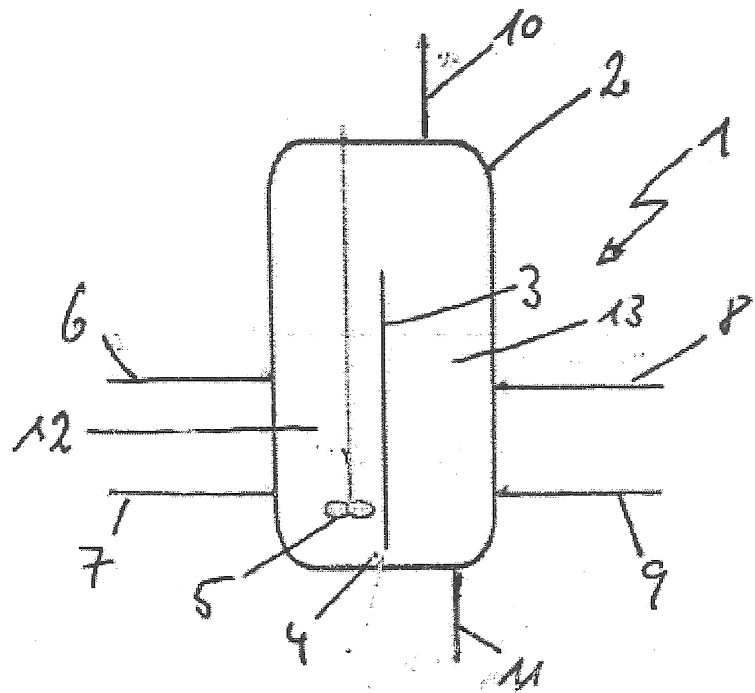


Fig. 1