



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115836107 A

(43) 申请公布日 2023.03.21

(21) 申请号 202180043428.2

(22) 申请日 2021.07.01

(30) 优先权数据

20183733.3 2020.07.02 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.12.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/068125 2021.07.01

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2022/003084 EN 2022.01.06

(71) 申请人 CURE科技有限公司

地址 荷兰埃门

(72) 发明人 马可·布朗斯

马库斯·安东·鲁辛克

约翰·阿尔伯特·弗兰斯·库斯特

约翰内斯·格哈德斯·尼尔斯·霍福德

拉约·凡·赫戈尔 迈克·德兰格
布拉姆·沃尔夫冈·施米特

扬·贾格尔

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

专利代理师 戴涛

(51) Int.Cl.

G08J 11/24 (2006.01)

G08L 67/02 (2006.01)

权利要求书3页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

用于使得能够回收聚酯废料的方法及用于应用该方法的系统

(57) 摘要

本发明涉及一种用于使得能够通过醇解使聚酯解聚来回收聚酯废料流的方法,该方法包括至少第一解聚阶段和单独的第二连贯解聚阶段,聚合物废料流以连续的方式经历第一阶段和第二阶段,其中,在两个连贯阶段中的第一阶段,将聚酯废料流连续馈送到在高于聚酯的熔融温度的温度下操作的挤出机,同时将第一醇量共同馈送到挤出机,以便产生包括至少部分解聚的聚酯的熔体的流体混合物,并且其中,在第二阶段,将所述流体混合物连续馈送到在高于聚酯的熔融温度的温度下操作的连续搅拌釜式反应器(CSTR),同时向CSTR共同馈送第二醇量,其中,在CSTR中的滞留时间用于在CSTR的出口处提供解聚成低聚酯的连续聚酯流。本发明还涉及一种用于应用此方法的系统。

1. 一种用于使得能够通过醇解使聚酯解聚来回收聚酯废料流的方法,所述方法包括至少第一解聚阶段和单独的第二连贯解聚阶段,聚合物废料流以连续的方式经历第一阶段和第二阶段,其中,

- 在两个连贯阶段中的第一阶段,将所述聚酯废料流连续馈送到在高于所述聚酯的熔融温度的温度下操作的挤出机,同时将第一醇量共同馈送到所述挤出机,以便产生包括至少部分解聚的聚酯的熔体的流体混合物;

- 在第二阶段,将所述流体混合物连续馈送到在高于所述聚酯的所述熔融温度的温度下操作的连续搅拌釜式反应器(CSTR),同时向所述CSTR共同馈送第二醇量,其中,在所述CSTR中的滞留时间用于在所述CSTR的出口处提供解聚成低聚酯的连续聚酯流。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一醇量和所述第二醇量的总醇量相对于聚酯材料流介于3%w/w与12%w/w之间。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述第一醇量相对于所述聚酯材料流介于1%w/w与5%w/w之间,并且所述第二醇量相对于所述聚酯材料流介于2%w/w与8%w/w之间。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,第一阶段包括第一单独的连贯子阶段和第二单独的连贯子阶段,其中,第一子阶段和第二子阶段中的每个子阶段包括对应的挤出机,每个挤出机在高于所述聚酯的所述熔融温度的温度下操作,同时向每个挤出机共同馈送醇量以产生馈送到所述CSTR的所述流体混合物。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,馈送到第一子阶段的所述挤出机的醇被馈送在挤出机长度的远端20%处、优选地在挤出机长度的远端5%至15%处、优选地在挤出机长度的10%处。

6. 根据权利要求4和5中任一项所述的方法,其特征在于,馈送到第二子阶段的所述挤出机的醇被馈送在挤出机长度的中间30%至70%处、优选地在挤出机长度的中间40%至60%处、优选地在挤出机长度的50%处。

7. 根据权利要求4至6中任一项所述的方法,其特征在于,馈送在第一子阶段的所述挤出机中的醇量相对于聚酯材料流介于0%w/w与2%w/w之间,并且馈送在第二子阶段的所述挤出机中的醇量相对于聚酯材料流介于1%w/w与5%w/w之间。

8. 根据权利要求4至7中任一项所述的方法,其特征在于,第一子阶段的所述挤出机是双螺杆挤出机。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,第一子阶段的所述挤出机是锥形双螺杆挤出机。

10. 根据权利要求4至9中任一项所述的方法,其特征在于,第二子阶段的所述挤出机是单螺杆挤出机。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,在两个连续阶段之前进行这样的步骤,在所述步骤中,所述聚酯废料流经历干燥工艺以将所述流中的水量减少到小于5000ppm。

12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,所述流中的所述水量介于10ppm与1000ppm之间、优选地介于20ppm与100ppm之间、最优选地为大约50ppm。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,在所述方法的第一阶段中馈

送的所述醇量是通过测量馈送到所述CSTR的所述流体混合物的粘度并且调整所述醇量以达到所述粘度的预定值来控制的,所述预定值优选地是介于0.1dl/g与0.2dl/g之间的特性粘度(IV)。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,在所述方法的第二阶段中馈送的所述醇量是通过测量低聚酯流的粘度并且调整所述醇量以达到所述粘度的预定值来控制的,所述预定值优选地是介于0.09与0.1之间的特性粘度(IV)。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,馈送到所述CSTR的所述流体混合物被泵送通过布置在第一阶段与第二阶段之间的第一过滤器,所述过滤器优选地具有介于10 μm 与80 μm 之间、优选地介于30 μm 与50 μm 之间、最优选地为大约40 μm 的网目大小。

16. 根据权利要求4到10中任一项或参考回权利要求4的权利要求11至14中任一项所述的方法,其特征在于,第二过滤器被布置在第一阶段的第一子阶段与第二子阶段之间,所述第二过滤器优选地具有介于40 μm 与120 μm 之间、优选地介于60 μm 与100 μm 之间、最优选地为大约80 μm 的网目大小。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,低聚酯流被泵送通过布置在所述CSTR之后的第三过滤器,所述第三过滤器优选地具有低于20 μm 、更优选地介于5 μm 与10 μm 之间的网目大小。

18. 根据权利要求17所述的方法,其特征在于,将活性炭添加到所述CSTR,所述活性炭在所述酯已经离开所述CSTR之后从所述低聚酯中除去。

19. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述醇包括二醇、优选地为选自以下的组的至少一种二醇:乙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇、环己烷二甲醇和新戊二醇。

20. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),其特征在于,在所述CSTR中的滞留时间使得超过50%w/w、优选地超过60%w/w、70%w/w、80%w/w或者甚至90%w/w的所述低聚酯包括由4个至16个对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(BHET)单元、优选地6个至14个(BHET)单元、最优选地8个至10个BHET单元组成的低聚物。

21. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,连续的低聚酯流被加热到高于所述聚酯的所述熔融温度的升高温度,同时所述连续的低聚酯流经历低于10mbar、优选地低于5mbar、优选地介于0.5mbar与2mbar之间、最优选地为大约1mbar的真空以诱导再聚合,从而达到优选地具有在0.4至0.6之间的IV的经再聚合的无定形聚酯。

22. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于,所述经再聚合的聚酯被加热到低于所述聚酯的所述熔融温度的升高温度,同时所述经再聚合的聚酯经历真空或惰性气体,以诱导额外的再聚合,优选地达到高于0.6的IV。

23. 根据权利要求22所述的方法,其特征在于,在额外的再聚合步骤之前进行固态结晶步骤,所述固体结晶步骤包括:将所述经再聚合的无定形聚酯冷却到介于130 $^{\circ}\text{C}$ 与180 $^{\circ}\text{C}$ 之间的温度以达到固体无定形聚酯,并且将所述固体无定形聚酯保持在所述温度下,直到所述聚酯已经至少部分地结晶。

24. 一种用于使得能够通过醇解使聚酯解聚来回收聚酯废料流的系统,所述系统包括三个连贯反应器的直线式布置,以用于执行诱导所述聚酯进行醇解的连续工艺,其中,第一反应器是具有用于将醇馈送在双螺杆挤出机长度的远端20%处的馈送入口的双螺杆挤出机,第二反应器是具有用于将醇馈送在单螺杆挤出机长度的中间30%至70%处的馈送入口

的单螺杆挤出机,并且第三反应器是具有用于馈送醇的馈送入口的连续搅拌釜式反应器。

用于使得能够回收聚酯废料的方法及用于应用该方法的系统

技术领域

[0001] 本发明涉及回收聚酯废料,特别是包括如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等半结晶聚酯的材料的领域,并且涉及用于应用回收方法的系统。

背景技术

[0002] 聚酯,比如通常用于汽水瓶的PET和用于生产纺织品的纱线材料,通常会被回收。消费后聚酯回收工业是由于环境压力而开始的,以改善废物管理。用作聚酯回收工业的驱动力的其他方面是聚酯产品具有很慢的自然分解速率。许多聚酯在正常条件下是不可降解的塑料,因为没有已知的有机体可以消耗其相对较大的分子。为了使聚酯生物降解,需要操作复杂且昂贵的程序。

[0003] 世界上对聚酯废料(即,消费后的聚酯物品或材料)进行的第一次回收努力是在20世纪70年代,但是充足的回收方法的发展很快。例如,2000年澳大利亚PET的总消费量为88,258吨,其中,回收了28,113吨,这表明回收率为约32%。许多研究人员报告说,为了实现成功的PET回收,PET薄片应该满足某些最低要求。影响消费后PET薄片回收的适用性的主要因素是薄片中存在的污染物的水平和性质。最大限度地减少这些污染物的量会导致更好的rPET(即,经回收的PET)质量。PET受许多物质污染,比如产酸污染物、水、着色污染物、乙醛和其它污染物,比如洗涤剂、燃料、杀虫剂等,这是因为使用PET瓶来储存这些物质。

[0004] 为了回收聚酯废料,已经应用了各种不同类型的方法,每种方法都有其优点和缺点。

[0005] 用于回收聚酯废料的第一类方法是所谓的高能回收,比如热解和碳化。聚酯废物的热解在20世纪80年代早期首次被描述。聚酯废物的热解是PET在填埋场中处置的替代方案。通常,聚酯废物是在没有对塑料废物进行进一步纯化的情况下被热解的。大多数热解的执行是为了产生脂族烃和芳烃作为化石燃料的替代物或作为化学物质的来源。碳化是热解聚酯废料的第二种方法。

[0006] 用于回收聚酯废料的第二类方法是仅对聚酯废料进行分选,然后将经分选的材料用作沥青玛蹄脂碎石混合料、胶结材料、砂浆或混凝土复合材料中的添加剂。由于聚酯废物可能与其他聚合物混合供应,因此在再加工之前,聚酯材料必须与这些聚合物分开。因此,开发了若干方法,包括泡沫浮选、湿摇床、溶胀或热机械程序。

[0007] 除此之外,还有一类基于(热)机械方法的用于回收聚酯废料的方法。最简单的热机械回收方式是将经分选的聚酯废物再熔融。此方法适用于例如瓶到瓶技术,在该技术中,经分选的PET瓶被再熔融成粉碎的形状,并且然后再加工成作为饮料包装的瓶子。已经对热再加工PET执行了若干研究。在此方法期间,聚合物暴露于高温、剪切力和压力下。因此,发生PET热降解。因此,通常会发生再加工材料的热性质和机械性质降低。因此,聚酯废物的重复热再加工会导致材料的降级回收。经回收的聚酯材料不希望的着色问题通常通过使用添加剂来克服。由于对聚酯废物的收集通常需要不同颜色的聚酯材料的混合物,因此这种热再加工材料导致经回收的聚酯不希望的着色。因此,向聚酯废物添加互补色已被应用于掩

盖变色。尽管这是经批准的程序,但是此方法严重限制了经回收的聚酯的使用,特别是作为食品包装材料。

[0008] 用于回收聚酯废物的第四类方法是所谓的化学回收(化学分解)方法,其中,聚酯废料的回收是通过解聚成单体和/或低聚物来实现的。根据用于化学分解的反应物的类型,此类可以被分为许多子类。

[0009] 一个实例是在大约2000年首次描述的将离子液体应用于解聚。开发此方法是为了避免其他方法的缺点,像醇解(高压和高温以及非均相反应产物)或酸性和碱性水解(污染问题),从而为聚合物提供生态友好的降解剂并且使得能够在温和的反应条件下降解。然而,迄今为止还没有描述所获得的反应产物的应用。

[0010] 作为替代方案,蓖麻油被应用于解聚。开发此方法是为了为PET解聚提供石化剂的可再生替代品(例如,乙二醇)。解聚后,反应产物的目标是为了制备聚氨酯体系。然而,由于应用了过量的蓖麻油,似乎很难确定特征分子量。而且,即使精确控制反应温度,也会获得反应产物的非均相混合物。

[0011] 20世纪70年代首次描述了使用酶来降解聚酯聚合物。由于使用了离子液体和蓖麻油,因此开发此生物化学方法是为了提供与传统化学回收方法相比生态友好的聚合物回收程序。然而,关于聚酯的完全解聚,效率相当低,并因此不可能定量回收以供再利用的均相反应产物。

[0012] 20世纪90年代早期首次描述了用于PET解聚的醇解。开发此方法是为了避免酸和碱水解的缺点(污染问题),从而为聚合物提供可再生且更生态友好的降解剂。通常,聚酯与过量的醇解聚,以产生对应酸与乙二醇的对应酯。在醇解方法中,与甲醇的反应由于甲醇的低价格和可用性而变得特别重要。而且,乙二醇(一种二醇,其用途有时被单独归类为“糖醇解”,但是糖醇解属于醇解类)主要用于反应性挤出中,以产生低分子量低聚物。然而,由于粗反应产物由单体、低聚物和聚合物的非均相混合物组成,因此这些低聚物必须被分离和纯化以供进一步处理。描述了各种其它有用的醇,比如季戊四醇、1-丁醇、1-戊醇和1-己醇以及2-乙基-1-己醇。在通过醇解使聚酯解聚的技术领域中,还描述了除乙二醇之外的其它二醇,像BHET、新戊二醇(neopentyl glycol, NPG)、四乙二醇(tetraethylene glycol, TEEG)、聚乙二醇、聚四亚甲基氧化物(polytetramethylene oxide)和三聚[聚(氧乙烯)-聚(氧丙烯)-聚(氧乙炔)](terpoly[poly(oxyethylene)-poly-(oxypropylene)-poly(oxyethylene)])。然而,在所有情况下,通常获得未定义的低分子量低聚物的混合物。醇解的另一个严重缺点是需要催化剂。最重要的催化剂是醋酸锌和锰。进一步催化剂是钴和醋酸铅。对此类催化剂的需求阻碍了醇解在回收聚酯废料中的广泛应用。

[0013] 氨基分解和氨解作用被开发用于聚酯回收,因为胺基的反应性高于用于聚酯醇解的羟基或醇。然而,就醇解而言,仍然需要金属催化剂。

[0014] 最后,聚酯的替代性化学回收是通过使用具有限定量的解聚剂的阻断断链来控制聚酯的解聚得到的(参见Geyer等人.《聚物快报(eXPRESS Polymer Letters)》第10卷,第7号(2016) 559-586)。与像醇解的现有化学方法相比,此方法产生的聚酯低聚物具有明确定义的更大范围的分子量。然而,此方法需要必须不含污染物的经分选的聚酯材料。

[0015] 虽然高能 and 热机械回收需要对材料进行降级回收,但是化学回收需要大量的化学物质,并且化学回收的主要缺点是其成本高、最终产品的可变性(其在很大程度上取决于废

料的类型)、需要使用(金属)催化剂以及难以除去着色剂。因此,需要用于使得能够回收聚酯废料的改进方法、系统和方法。

[0016] 发明目的

[0017] 本发明的目的是设计一种方法和系统,该方法和系统使得能够在不需要添加催化剂的情况下通过将聚酯解聚到预定低聚物长度来回收聚酯废料,而不依赖于废料中的聚酯的分子量(并且因此特性粘度,该特性粘度通常在纺织品和托盘材料的0.65dl/g、瓶级产品的0.80dl/g、捆扎带的0.95dl/g和高韧度纱线的1.0dl/g及以上之间变化)并且不依赖于如着色剂、颜料和其它颗粒物质等污染物的量,并且同时,该方法和系统能够对聚酯废料进行纯化,使得聚酯废料适用于再聚合成任何所需分子量的高级聚酯。

发明内容

[0018] 为了满足本发明的目的,开发了一种用于使得能够通过醇解使聚酯解聚来回收聚酯废料流的方法,该方法包括至少第一解聚阶段和单独的第二连贯解聚阶段,聚合物废料流以连续的方式经历第一阶段和第二阶段,其中,在两个连贯阶段中的第一阶段,将聚酯废料流连续馈送到在高于聚酯的熔融温度的温度下操作的挤出机,同时将第一醇量共同馈送到挤出机,以便产生包括至少部分解聚的聚酯的熔体的流体混合物,并且其中,在第二阶段,将所述流体混合物连续馈送到在高于聚酯的熔融温度的温度下操作的连续搅拌釜式反应器(continuously stirred tank reactor,CSTR),同时向CSTR共同馈送第二醇量(该醇不必与在挤出机中馈送的醇相同),其中,在CSTR中的滞留时间用于在CSTR的出口处提供解聚成低聚酯的连续聚酯流。

[0019] 据发现,以此方式,例如PET的聚酯的解聚可以在连续并且因此节能的方法中被准确地控制,而不依赖于起始(废物)材料的IV,使得在不需要添加催化剂的情况下,将聚酯分解成预定低聚物长度、甚至具有非常低的多分散性(通常约为2)的低聚酯,同时,两个阶段之间或在CSTR之后的中间粘度足够低以通过如过滤等简单的方法除去如颜料和填料等任何颗粒物质。这提供了使用解聚材料获得任何所需分子量的高级聚酯的选项。因此,即使不需要添加任何催化剂,在需要少量能量的方法中,任何聚酯废料最终都可以被升级回收为高级聚酯。

[0020] 本发明基于一组提供如所描述的有利效果的特征的组合。重要的是,均在醇能够使聚酯解聚的温度下操作的两阶段特征提供了以下选项,即在第一阶段,解聚的量可以调节到起始材料的分子量(并且因此IV)。以此方式,第二阶段的输入变化较少,导致更容易控制输出的低聚酯。除上文外,非常重要的一项是第一阶段包括挤出机,使得可以确保起始材料(在很大程度上独立于其起始组成)可以彻底混合成为允许充分控制解聚的致密均相熔体。申请人认识到,在CSTR中的滞留时间可以用于允许通过固有的酯基转移来达到低的多分散性水平。通过在挤出机中适当的醇供给来控制CSTR的输入,还可以基于温度和滞留时间来充分控制CSTR的输出。另一个重要特征是在两个阶段都使用醇解。尽管在本领域中水解是最常用的,但是据发现,这导致了不太容易再次再聚合的低聚产物。水解固有地引入游离羧基,这似乎不利地干扰了低聚材料的再聚合,至少当与通过使用醇进行解聚得到的低聚产物相比时是如此。令人惊讶的是,该方法可以在不添加催化剂的情况下操作。不受理论的束缚,这可能部分是由于聚酯废料包含痕量金属(催化剂)的事实,以及该方法连续运行的事

实,使得废料连续保持在升高温度下直到充分分解。另一重要的方面是申请人已经认识到解聚不一定需要解聚成单体。尽管单体提供了作为清洁的、明确定义的起始材料的优点,并且因此通常被认为是用于再聚合的理想材料,但是考虑到聚合无论如何都必须发生,申请人认识到这同样适用于明确定义的低聚物。迄今为止遇到的问题始终都是由于(各种)聚合物废料解聚引起的任何低聚产物的非均相性质,并且因此希望解聚成单体。然而,使用本发明的方法可以克服该问题。因此,申请人认识到,只要能够控制聚酯的组成,就足以将聚酯解聚成低聚酯,同时确保两个阶段之间或在CSTR之后的粘度足够低以能够并且应用像过滤的简单技术来除去如颜料和填料等任何颗粒物或在方法中未分解的任何非聚酯聚合物。通过控制在各个阶段的解聚水平,从而控制所获得的粘度,就可以在本发明的连续工艺中应用直线式过滤器来除去任何非聚酯材料,而几乎没有任何另外的高耗能成本。

[0021] 据发现,本发明对于不同类型的聚酯都是有效的。而且,醇的量和类型对于解聚方法本身并不非常重要,这是众所周知的。根据聚酯的类型、醇的类型和量,可以达到不同的聚合水平(当其它条件如滞留时间相同时),或者改变条件以达到预定的解聚水平。这可以通过测量(部分解聚的)聚酯混合物的粘度来控制。对于处于通过特定醇解聚的各个阶段的任何类型的聚酯,可以预先制作限定粘度与解聚之间的关系的参考曲线。

[0022] 应当注意,在本领域中,方法是本发明已知的部分使用特征。例如,CZ 299244(转让给Sirek Milan)公开了一种基于两阶段化学分解的原理将废物PET碱性水解成对苯二甲酸盐和乙二醇的方法,其中,在方法的第一阶段,通过同时运行挤出水解和糖醇解来降解PET废物,并且其中,在第二阶段,PET反应性挤出的所得低聚产物离开第一阶段后的熔体在催化剂的存在下,以连续顺序并且在连续供给碱金属氢氧化物和/或氢氧化铵水溶液下经历碱性水解。

[0023] US 4620032(转让给塞拉尼斯公司(Celanese Corporation))也公开了一种两阶段方法,但是该方法是基于水解的。特别地,在已知方法中,聚酯与解聚剂密切混合,解聚剂是由缩聚物完全水解解聚产生的产物之一或水。解聚剂与聚酯混合足够长的时间,使得在第一阶段的聚酯的分子量降低至少50%。此后,经处理的较低分子量的缩聚物在第二阶段经历中和水解,以实现完全水解解聚成单体材料,该材料可以用于再聚合。

[0024] WO 9720886(转让给伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company))公开了一种单阶段分批方法,其中,消费后的或报废的聚酯与二醇反应,通过聚酯的解聚产生单体或低分子量低聚物。然后使用包括过滤、结晶和任选地吸附处理或蒸发的多个步骤中的一个或多个步骤来纯化单体或低聚物(视情况而定)。

[0025] 本发明还涉及一种用于通过醇解使聚酯解聚来回收聚酯废料流的系统,该系统包括三个连贯反应器的直线式布置,以用于执行诱导该聚酯进行醇解的连续工艺,其中,第一反应器是具有用于将醇馈送在双螺杆挤出机长度的远端20%处的馈送入口的双螺杆挤出机,第二反应器是具有用于将醇馈送在单螺杆挤出机长度的中间30%至70%处的馈送入口的单螺杆挤出机,并且第三反应器是具有用于馈送醇的馈送入口的连续搅拌釜式反应器。

[0026] 定义

[0027] 聚酯是单体单元通过酯基连接在一起的聚合物。聚酯通常由多元醇与多元酸聚合形成,并且主要用于制造树脂、塑料和纺织纤维。众所周知,聚酯可以通过缩聚方法制备,在该缩聚方法中,提供“酸性组分”的单体(包括其成酯衍生物)与提供“羟基组分”的单体反

应。如果需要,聚酯还可以包括其它连接基团,例如一定比例的羰基氨基连接基团 $-C(=O)-NH-$ (即酰胺连接基团)或 $-C(=O)-N-R^2-$ (叔酰胺连接基团)。日常生活中使用的聚酯可以是脂族的、半芳族的或芳族的。典型的实例是聚乙醇酸(PGA)、聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚羟基烷酸酯(PHA)、聚羟基丁酸酯(PHB)、聚己二酸乙二醇酯(PEA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)(PHBV)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和Vectran(4-羟基苯甲酸和6-羟基萘-2-羧酸的缩聚产物)。在这些PET中,也缩写为PETE或废弃的PETP或PET-P,是聚酯家族中最常见的热塑性聚合物树脂,并且纯净物料被认为是过去几十年中最重要的工程聚合物之一。纯净物料被认为是许多应用的卓越材料并且用于服装纤维、液体和食品的容器、制造业的热成型,并且与玻璃纤维结合用于工程树脂。纯净物料也被称为Terylene、Arnite、Eastapac、Mylar、Laysan、Dacron等品牌名称。聚酯可以包含高达50%(w/w)的非聚酯聚合物链(例如0%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%),同时仍然被称为聚酯材料。

[0028] 聚酯的熔融温度是这样的温度,在该温度以上,聚酯具有液体的性质。由于许多聚合物通常不具有非常明确的熔点,因此熔融温度可以是相当宽的温度范围内的最高温度,在该温度范围内,聚合物慢慢变得“坚韧(leathery)”,然后变得“发粘(tacky)”,最后变成液体。

[0029] 聚酯废料是在聚酯的消费寿命(即消费者出于实用或美观目的而使用聚酯的时间)结束时或消费寿命结束后的消费后材料,该消费后材料本质上由聚酯以及高达10%(例如0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10)的像填料(例如纤维状材料或颗粒物质)、稳定剂、着色剂等添加剂组成。

[0030] 解聚意味着通过将原始聚酯分子分解成长度更短分子(例如分解成低聚物)来降低分子量。

[0031] 连续工艺是一种用于在不中断的情况下加工材料的流式生产工艺。在这种工艺中,材料(例如干散货或流体)连续地运动,经历化学反应和/或经历机械或热处理。连续工艺与分批工艺形成对比。

[0032] 醇是当烃中的氢原子被羟基取代时形成的烃类物质或这些物质的混合物。醇可以是一价、二价(即二醇)等。

[0033] 混合意指组合或混合成一团。将两种化合物混合并不排除化合物在混合时反应形成混合物中的其它化合物。

[0034] 特性粘度是溶质对溶液粘度 η 的贡献的度量,参见“《生物物理学与分子生物学进展(Progress in Biophysics and Molecular Biology)》”(Harding 1997)。IV可以根据DIN/ISO1628进行测量。通常,使用浓度为1%的聚合物并且使用间甲酚作为溶剂,其中,IV可以用dl/g表示(通常以没有后一个部分呈现)。用于测定特性粘度的实用方法是通过使用乌别洛特粘度计。

[0035] 两个连贯阶段意指相应的第一阶段和第二阶段以连续的方式跟随,因此没有中断。然而,这并不排除在两个阶段之间发生一个或多个另外的中间方法步骤。

具体实施方式

[0036] 在根据本发明的方法的进一步实施例中,第一醇量和第二醇量的总醇量(因此是两个量加起来)相对于聚酯材料流介于3%w/w与12%w/w之间。据发现,低于3%时,解聚可能达到这样的(低)程度,使得可能无法获得允许低聚材料(例如通过过滤)易于纯化的粘度。高于12%时,存在大量醇可能不反应的风险,这对于再聚合工艺是不利的。而且,在这样高的量下,解聚可能导致大量根本不需要的单体或低水平的低聚物,在分解和再聚合中花费额外的努力。优选地,第一醇量相对于聚酯材料流介于1%w/w与5%w/w之间,并且第二醇量相对于聚酯材料流介于2%w/w与8%w/w之间。据发现,在挤出机中应用较低量的醇是有利的,因为以此方式可以达到第一阶段受控解聚到预定粘度水平的目标,同时避免由于挤出机中的蒸发而导致的醇损失。第二阶段中较高量的醇可以用于对解聚进行微调。与在挤出机中相比,在CSTR中的醇的上限没有那么至关重要。据信,用于使聚酯解聚的醇的优选总量相对于聚酯废料流介于5%w/w与8%w/w之间。

[0037] 在另一实施例中,第一阶段包括第一单独的连贯子阶段和第二单独的连贯子阶段,其中,第一子阶段和第二子阶段中的每个子阶段包括对应的挤出机,每个挤出机在高于聚酯的该熔融温度的温度下操作,同时向每个挤出机共同馈送醇量以产生馈送到CSTR的流体混合物。据发现,使用两个单独的挤出机(成直线放置)是有利的。由于在挤出机中的滞留时间相对较短,并且因此混合挥发性试剂的时间有限,更不用说大量的这种试剂,因此使用两个单独的连贯挤出机似乎是有利的。另外的优点是挤出机中的每个挤出机的功能并且因此操作可以更好地向解聚的(子)阶段调整。第一挤出机被操作为能够并且最佳地将聚合物废料转化成致密熔体,而第二挤出机被操作为能够并且最佳地将解聚向恒定的IV水平控制,而不依赖于起始材料的IV。优选地,馈送到第一子阶段的挤出机的醇被馈送在挤出机长度的远端20%(即从加工方向看,挤出机长度的最后20%)处、优选在挤出机长度的远端5%至15%处、优选地在挤出机长度的大约10%(即介于9%与11%之间)处。这最大程度地减少由于蒸发导致的醇损失的风险,并且确保了至少部分初始解聚,使得第二挤出机更容易被控制。为此,馈送到第二子阶段的挤出机的醇有利地被馈送在挤出机长度的中间30%至70%处、优选地在挤出机长度的中间40%至60%处、优选地在挤出机长度的大约50%处(即介于49%与51%之间)。以此方式,可以容易地使聚合物废料的熔体达到预定的IV。

[0038] 有利地,馈送在第一子阶段的挤出机中的醇量相对于聚酯材料流介于0%w/w与2%w/w之间(即大于零直到2%的量),并且馈送在第二子阶段的挤出机中的醇量相对于聚酯材料流介于1%w/w与5%w/w之间。此比例似乎非常适合于本发明的方法。

[0039] 在进一步的实施例中,第一子阶段的挤出机是双螺杆挤出机。因为一些聚酯(尤其是PET)对剪切敏感,所以通过使用双螺杆挤出机尝试降低剪切量是有利的。进一步有利地,第一子阶段的挤出机是锥形双螺杆挤出机。锥形形状能够更好地吸收聚酯废料的巨大可变性,在许多情况下,聚酯废料是蓬松的或者至少具有低密度。

[0040] 在另一实施例中,第二子阶段的挤出机是单螺杆挤出机。单螺杆挤出机能够更好地获得高压,这有利于以较高的挥发性试剂量混合。第一挤出机已经生产致密熔体的事实使对能够吸收具有不同密度的材料的要求最小化。

[0041] 在又一实施例中,在两个连贯阶段之前进行这样的步骤,在该步骤中,聚酯废料流经历干燥工艺以将流中的水量减少到小于5000ppm,即相对于聚酯废料流小于0.5%w/w的

水。由于水解,在该工艺中水的存在不可避免地导致游离羧基。高水平的游离羧基(即在初始再聚合工艺(即其中低聚酯被再聚合成通常具有介于0.4与0.6之间的IV的无定形聚酯的工艺)结束时高于45mmol/kg)在本发明的方法中是不利的,本发明的方法旨在易于在进一步固态再聚合工艺中再聚合的低聚酯。预干燥工艺的类型并不重要。预干燥可以用不同的方式进行,例如仅通过使120℃的热空气吹过聚酯薄片或团聚体的床,这可能已经足以将水分含量降低到5000ppm以下。然而,由于这仍可能需要挤出机中相当低的真空来除去任何另外的湿气(如果需要的话),因此优选的是使用更有力的方法,像使用150℃的热空气的吸附式空气干燥器,或应用(低)真空的干燥器。有利地,流中的水量位于10ppm与1000ppm之间、优选地介于20ppm与100ppm之间、最优选地为大约50ppm。令人惊讶的是,据发现,对于方便的固态再聚合工艺,非常低水平(即低于10mmol/kg的水平)的游离羧基也会导致聚合速率的降低。因此,已经确定,对于进入第一挤出机的废物流,存在优选的湿度水平范围,即在10ppm与1000ppm之间。五十ppm被认为是最佳水平。

[0042] 在根据本发明的方法的又进一步实施例中,在方法的第一阶段中馈送的醇量是通过测量馈送到CSTR的流体混合物的粘度并且调整醇量以达到所述粘度的预定值来控制的,该预定值优选地是介于0.1dl/g与0.2dl/g之间的特性粘度(IV)。在此实施例中,在方法中引入了所谓的回路控制,以确保馈送到CSTR的材料具有至少在合理可控范围内的预定粘度(解聚)水平。这支持在CSTR中产生在窄粘度/低聚范围内的预定低聚酯。在流体混合物具有过高的粘度水平(并且因此,解聚速率过低)的情况下,在第一阶段馈送更多的醇以提高解聚速率。反过来,当粘度水平过低时,可以减少在第一阶段馈送的醇量。

[0043] 同样,有利地引入回路控制以用于将醇量馈送到CSTR。测量了离开CSTR的低聚酯流的粘度,并且馈送到CSTR的醇量被调整为达到粘度的预定值,该预定值优选地是介于0.08与0.11之间、更优选地介于0.09与0.1之间的特性粘度(IV)。

[0044] 在仍另一实施例中,馈送到CSTR的流体混合物被泵送通过布置在第一阶段与第二阶段之间的第一过滤器,过滤器优选地具有介于10 μ m与80 μ m之间、优选地介于30 μ m与50 μ m之间、最优选地为大约40 μ m的网目大小。这种过滤器可以有利地用于除去任何颗粒物质或非聚酯聚合物(不会通过醇解工艺分解),但同时充当用于使流体混合物均质化的装置。选择这种过滤器是可能的,因为在本发明的方法中,可以监测和控制局部粘度。当第一阶段包括两个单独的连贯挤出机时,第二过滤器被布置在第一阶段的第一子阶段与第二子阶段之间,第二过滤器(在上文提及的第一过滤器的上游)优选地具有介于40 μ m与120 μ m之间、优选地介于60 μ m与100 μ m之间、最优选地为大约80的网目大小,以除去典型的污染性颗粒物质。第二过滤器也充当均质器。如果认为有必要,例如当希望在进入第二挤出机之前引入超过1%的醇时,可以在第二过滤器之前或之后放置静态混合器。

[0045] 同样,低聚酯流被泵送通过布置在CSTR之后的第三过滤器,第三过滤器优选地具有低于20 μ m、更优选地介于5 μ m与10 μ m之间的网目大小。这是为了除去任何残留的细颗粒物质(比如颜料)或任何残留的非低聚聚合物材料。而且,以此方式,可以通过过滤除去为了结合任何着色剂而添加CSTR中的活性炭。考虑到在CSTR中相对长的滞留时间(当与(多个)挤出机相比时),活性炭理想地适用于除去着色剂。

[0046] 醇优选地包括使得低聚酯是羟基化的低聚酯的二醇、优选地为选自以下的组的至少一种二醇:乙二醇、1,3-丙二醇、(1,4-)丁二醇、环己烷二甲醇和新戊二醇。二醇的使用导

致易于使低聚物再聚合。

[0047] 特别地,如果聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),则在CSTR中的滞留时间被选择(控制)成使得超过50%w/w、优选地超过60%w/w、70%w/w、80%w/w或者甚至90%w/w的低聚酯包括由4个至16个对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(BHET)单元、优选地6个至14个(BHET)单元、最优选地8个至10个BHET单元组成的低聚物。此材料是非常明确定义的,具有足够低的粘度以允许通过非常精细的过滤器过滤,并且易于通过在升高温度下施加简单的真空来进行再聚合。

[0048] 对于初始的再聚合步骤,连续的低聚酯流被加热(或者作为连续工艺中的进一步步骤或者分批进行)至高于聚酯的熔融温度的升高温度(通常高于240°C,或者甚至高于250°C),同时连续的低聚酯流经历低于10mbar、优选地低于5mbar、优选地介于0.5mbar与2mbar之间、最优选地为大约1mbar的真空,以通过除去醇(这使平衡移向聚合物)来诱导再聚合,从而达到优选地具有0.4至0.6的IV的经再聚合的无定形聚酯。高真空的另一个优点是同时除去任何可能存在的挥发性污染物(比如苯和双酚A)。为了能够并且达到大约1mbar的低压,可能需要两个缩合反应器的组合(主要取决于低聚材料中存在的挥发性物质的量)。在任何情况下,所得材料都是稳定的、高纯度的、明确定义的,并且因此可以易于升级为具有任何IV的高级聚酯。为此,经再聚合的聚酯可以被加热至低于聚酯的熔融温度的升高温度(即低于250°C,或甚至低于240°C、230°C或220°C,通常为大约210°C),同时经历真空(即压力低于0.5bar,优选低于0.1bar,或甚至低于50mbar、40mbar、30mbar、20mbar或10mbar)或惰性气体,以诱导附加的再聚合,优选地达到高于0.6的IV。优选地,在附加的再聚合步骤之前进行固态结晶步骤,所述固体结晶步骤包括:将经再聚合的无定形聚酯冷却到介于130°C与180°C之间的温度以达到固体无定形聚酯,并且将固体无定形聚酯保持在温度下,直到聚酯已经至少部分地结晶。

[0049] 上述内容不排除该工艺步骤或附加工艺步骤中的任何变体。例如,可以增加另外的纯化/过滤步骤。而且,本发明并不局限于特定类型的过滤器,但是据信,换网型过滤器理想地适用于所要求保护的连续工艺,因为根据聚酯废料中存在的颗粒物质量,过滤器可能需要每隔几小时更换一次。而且,当应用过滤器时,这很可能是两个、三个或更多个网目大小递减的单独的连贯过滤器的级联,以承受过滤器上的压力差。除此之外,为了能够并且完全除去所有着色剂和模具,熔融材料可以有利地被泵送通过填充有(活性)碳颗粒、SiO₂颗粒或任何其他小分子吸收性材料的床。

[0050] 还可以预见在再聚合步骤中的一个或多个再聚合步骤(通常是初始的再聚合步骤)中引入共聚。例如,可以制备纯二酸和纯二醇的浆料,和/或可以形成可以被添加到初始缩聚反应器的其它单体,向该初始缩聚反应器添加如利用本发明的方法获得的纯化酯低聚物。当二酸和/或二醇不同于聚酯废料中存在的单体时,就产生了共聚物。这些单体例如可以是生物基的,以进一步减少CO₂足迹,或者可以是例如间苯二甲酸、琥珀酸、新戊二醇,以获得要产生的最终聚酯的适应于预期应用的其它产品特性。

[0051] 任何上述进一步的实施例也可以在本发明的系统中体现。

[0052] 现在将使用以下非限制性附图和实施例进一步说明本发明。

[0053] 实例

[0054] 图1示意性地描绘了根据本发明的方法的概述。

[0055] 图2示意性地描绘了以供在单螺杆反应性挤出方法中使用的螺杆。

[0056] 实例1提供了单独在单螺杆挤出机中的各种实验。

[0057] 实例2提供了包括根据本发明的两阶段解聚工艺的各种实验。

[0058] 图1

[0059] 图1示意性地描绘了根据本发明的方法的概述。在所示的方法中，PET在通过步骤1至步骤8在连续工艺中解聚和再聚合。步骤9是包括固态聚合的附加的再聚合步骤，以达到高于0.6的所需IV。

[0060] 该方法是基于PET在基于单乙二醇 (MEG) 的醇解中的公知的平衡反应：

[0061] $\text{BHET} \leftrightarrow [\text{PET}]_x + \frac{1}{2} x \text{ MEG}$

[0062] 通过向聚酯熔体添加MEG，平衡向左移动，导致更短的聚合物链，最终是低聚物 (小于100个重复的BHET单元，特别是小于50个、40个、30个、20个或甚至10个单元) 和降低的粘度。通过 (例如通过使用真空或氮气来) 除去MEG，短链彼此反应以再次形成聚酯。通过控制解聚速率，从而控制低聚物长度，控制材料的粘度。

[0063] 在步骤1中，将包括 (纯) PET地毯碎片和PET瓶薄片的聚酯废料干燥至50ppm的水分含量。然后，在步骤2中，将经干燥的废料流馈送到锥形同向旋转双螺杆挤出机。由于挤出机的锥形形状，用于馈送材料的开口比传统双螺杆挤出机的开口更大，因此馈送更容易，并且由于更温和的自然压缩对聚合物的热损伤更小，因此该挤出机产生更小的剪切。热降解产生不希望的副反应和端基的形成，从而使最终产品质量变差。挤出机在280°C下操作以使聚酯完全熔融。在锥形双螺杆挤出机的端部 (在锥形双螺杆挤出机长度的10%处) 附近设置有用用于供给MEG的注射点 (如箭头50所示)，以获得解聚的第一步，从而降低粘度。为此，供给约1%的MEG (w/w)。IV的降低也有助于最大程度减少第一过滤步骤3中的压力差，使得能够用80微米的网目大小进行过滤。过滤器还用作静态混合器，以使混合物均质化，并且分布添加的二醇与熔融聚合物，从而与较短的聚合物链完全反应，结果是得到处于平衡的分子量分布 (分散等级为约2)。工艺参数被选择为使得MEG (几乎) 完全反应并且不再有 (几乎没有任何) 游离MEG存在。

[0064] 在步骤4中，向单螺杆挤出机馈送部分解聚和经过滤的材料。图2中示意性地描绘了螺杆设计。此设计旨在最大程度地增加可以供给的乙二醇百分比 (从而防止熔体变得不均匀)。通过调整像螺杆速度、压力增加等常用工艺参数来增加此最大值。通常，在此挤出机中供给约3%至4%的MEG (由箭头50'表示)。在挤出机的端部处，测量熔体的粘度。粘度水平是由在单螺杆挤出机中控制供给MEG的水平自动控制回路 (图1中未示出) 控制的。此自动控制回路产生通常IV介于0.1与0.2之间的一致粘度，而不依赖于起始材料的IV。由于在挤出机中发生的固有的酯基转移反应，多分散性可以保持很低、优选地大约为2-3，这主要取决于挤出机中的滞留时间 (在该方法中，滞留时间可以通过控制初始馈送和挤出机速度来调整)。

[0065] 解聚的材料在步骤5中第二次过滤。由于约0.15的IV，与第一过滤器相比，过滤大小可以减小，优选地为40微米，而过滤器上的压力差不会过高。

[0066] 在步骤6中，向CSTR连续添加IV为约0.15 (0.1-0.2) 的材料。在此CSTR中，还添加了MEG (由箭头50''表示) 以进一步将材料解聚至所需的粘度/低聚物长度。由于材料在进入时已经具有很低的 (受控的) 粘度，因此与添加的MEG的粘度差异不会太大，以至于均质混合是

至关重要的。4%至6%的MEG可以很容易地混合均匀。在CSTR中的滞留时间足够长(通常25至45分钟)以将材料解聚至所需的低聚物长度,但也有足够的时间进行酯基转移反应以获得的多分散性为2。在反应器的端部处,测量了粘度,并且用自动控制回路来控制反应器中MEG的添加。这导致极其稳定的连续工艺,几乎不依赖于起始材料的类型(IV)。

[0067] 在CSTR中,通过添加活性炭进行脱色(由箭头60所示)。可以针对最佳性能来预先选择活性炭,以吸收聚酯废物中存在的着色剂。在CSTR之后,低粘度低聚物/活性炭混合物被泵送通过三步微过滤(20微米/10微米/5微米)步骤7,以从低聚物中除去负载有着色剂的碳颗粒。安装了三个过滤器的并联组,使得在过滤器上的压力差过高的情况下,熔体可以被泵送通过并联组,同时可以清洁第一过滤器组。

[0068] 过滤后,当熔体仍处于约250°C的升高温度时,将熔体泵送到在1mbar的真空和约260°C的温度下操作的缩聚反应器(步骤8),以除去MEG,结果是,BHET/PET平衡的平衡向右移动,从而形成PET聚合物。在此反应器中,还进行了重要的纯化步骤,因为从材料中除去了沸点高达250°C至260°C的任何挥发物(例如苯和双酚A)。由于所述加工条件,可以获得IV在0.4与0.6之间的聚酯。聚合物从反应器中除去并且被泵送通过设置有孔的模板,从而产生聚合物股线。将这些股线冷却并切割成无定形颗粒。

[0069] 通过使颗粒经历会导致结晶工艺的130°C至180°C的温度,无定形颗粒经历离线结晶工艺。部分结晶的颗粒经历固态聚合工艺,其中,聚酯被加热到低于此聚酯的熔融温度的升高温度,同时经历真空或惰性气体。以此方式,诱导固态的附加再聚合,以达到高于0.6的IV。所获得的IV可以通过加工参数来调整,其方式为使得IV与预期应用所需的IV相匹配,通常具有在0.65与1.0之间的任何值。

[0070] 图2

[0071] 图2示意性地描绘了以供在单螺杆反应性挤出方法中使用的螺杆10。螺杆的基本设计是标准的,但是螺杆具有四个非标准区域,这四个非标准区域被设计用于优化聚酯/低聚物和挥发性反应物。在螺杆的中间部分(此处供给醇反应物),螺杆设置有双螺杆设计(用11表示)。在下游方向上,此区域之后是区域12,在区域12中,螺杆也设置有双螺杆设计,但是在该区域中,螺杆被部分碾磨通过(本身是用于改善混合的已知设置)。在进一步的下游方向上,有能量转移混合区域13。远端区域14最后是所谓的萨克斯顿(Saxton)类型的。

[0072] 实例1

[0073] 实例1提供了单独在单螺杆挤出机中的各种实验。已经在10kg/h至20kg/h的范围内进行通过反应性挤出利用单乙二醇(MEG)将PET解聚成低聚物。据发现,可以在具有标准螺杆设计(不是被优化为供给MEG)的单螺杆挤出机中适当地供给高达3%的MEG。通过预干燥和向挤出机应用真空脱气来实现对PET薄片的水分含量的控制。这限制了PET在熔融工艺期间的水解,其中,端羧基增加了7mmol/kg。

[0074] 结果列于表1中。在挤出机中用于解聚的MEG的量尤其取决于挤出机的容量及其螺杆设计。这与在挤出机中的滞留时间以及MEG与PET混合的有效性有关。如果PET过于潮湿也可以看到此效果。水解解聚的增加意味着减少可以添加的MEG的量。此现象是由挤出机中过低的压力引起的,过低的压力使MEG的蒸气压力和低聚物的低粘度将低聚物推出挤出机,并且导致不稳定的解聚工艺。增加挤出机中的压力将积极地促进解聚工艺的稳定性并且有助于可以添加的MEG的量,同时仍然达到均相混合物。

[0075] 表1 PET供给的影响

	% MEG	10kg PET/h	15kg PET/h	20kg PET/h
		IV	IV	IV
	0.0	0.76	0.76	0.76
	0.7	未确定	0.276	未确定
	1.1	未确定	0.233	未确定
	1.2	0.209	未确定	未确定
	1.3	未确定	未确定	0.234
	1.4	未确定	0.207	0.198
[0076]	1.7	未确定	未确定	0.174
	1.8	0.173	未确定	未确定
	2.0	0.176	0.175	未确定
	2.2	0.157	未确定	0.165
	2.4	0.161	未确定	未确定
	2.5	0.157	未确定	未确定
	2.6	0.153	未确定	未确定
	2.7	未确定	0.153	未确定
	2.8	0.145	未确定	未确定
[0077]	3.0	0.124	未确定	未确定

[0078] 挤出机螺杆的速度有助于MEG与PET的混合。表2显示了在10kg/h和15kg/h下的这种情况。在更高的容量(20kg/h)和相同的MEG百分比下,看到相反的效果。据信,较高的螺杆速度(导致更多的运输)导致在挤出机中的滞留时间对于完全解聚来说过短。螺杆的混合效果特别是在低于<70rpm的速度下可见(结果未示出)。然后,解聚变得不稳定,并且MEG以蒸气的形式从挤出机中释放。

[0079] 表2螺杆速度的影响

PET kg/h	MEG kg/h	IV	挤出机rpm
10	0.20	0.166	70
10	0.20	0.161	135
15	0.30	0.166	113
15	0.30	0.164	163
20	0.35	0.177	139

20	0.35	0.181	169
20	0.40	0.169	139
20	0.40	0.184	189

[0081] 只要MEG与PET发生良好的混合,并且给定充足的反应时间,几乎所有MEG都会与聚酯反应。表3显示了对在水中收集的低聚物进行的测量。实际上,水相中不存在MEG。

[0082] 表3产物中的游离MEG

[0083]	PET kg/h	MEG kg/h	聚合物样 本	水	MEG w/w	水中的 MEG	PET 中的 MEG
	10.0	0.27	79.0 g	0.49 l	2.63 %	30.0 mg/l	0.018 %

[0084] 表4提供了干燥的PET薄片的典型性质。如可以看到的,二烯乙二醇的量约为约1.5%至1.6%。由于在挤出机的端部处,测量的量通常为约1.5%至1.6%,因此有理由推断挤出机中没有产生DEG。

[0085] 表4干燥的PET薄片的典型值

[0086]	水分	IV	Ec mmol/kg	DEG	AA mg/kg
	0.02%	0.75-0.85	28-30	1.5-1.6%	0.8-2.5

[0087] DEG=二烯乙二醇;Ec=游离羧基的量;AA=乙醛

[0088] 总之,已经在10kg/h至20kg/h的范围内进行通过反应性挤出利用单乙二醇将PET解聚成低聚物。已经为这些不同的容量建立了高效的解聚工艺可以发生的极限。在现有条件下,可以在标准挤出机上适当供给高达3%的MEG。已经通过预干燥和向挤出机应用真空脱气来实现对PET薄片的水分含量的控制。这限制了PET在熔融工艺期间的水解,其中,端羧基增加了+7mmol/kg。

[0089] 在测试系列中无法证明另外的二烯乙二醇的形成。添加的MEG在解聚工艺期间几乎完全被吸收。挤出机螺杆的速度对该工艺有影响。在20kg/h的容量下,较高的速度产生较高的粘度,这被认为是由于运输的增加抵消了与MEG的有效反应。在较低的容量下,较高的螺杆速度有助于更好地与MEG混合。当螺杆速度过低时,可见解聚工艺的不稳定性,并且可能释放MEG。

[0090] 实例2

[0091] 实例2提供了包括根据本发明的两阶段解聚工艺的各种实验。特别地,此实例提供了在单螺杆挤出机中使用MEG作为用于使PET解聚的反应物(参见图2)并且结合被配置为连续工艺的CSTR进行糖醇解而实现的结果。

[0092] 由PET瓶制成的透明PET薄片被用于实验。表5中列出了PET废物的基本性质。在未干燥时,水分含量为约1%w/w。此水分的存在主要是因为为了清洁而对薄片进行了预处理。

[0093] 表5对起始材料的分析

编号	水分 %m/m	粘度 IV	Ec Meq/kg	DEG %	AA %	备注
[0094] 1	0.757	0.755	27.5	1.57	2.45	未干燥
2	0.023	0.750	28.5	1.50	1.27	干燥
3	0.170	0.764	28.4	未确定	未确定	暴露于空气中 24h 之后

[0095] Ec=游离羧基的量;DEG=二烯乙二醇;AA=乙醛

[0096] 表6显示了使用干燥材料和未干燥材料的PET熔融的结果。PET越干燥,水解并且因此端羧基(Ec)的形成对糖醇解工艺和最终再聚合工艺的影响就越小。

[0097] 因为任何(少)量的水分可能已经导致水解,所以在挤出机中供给PET期间,PET保持干燥。这是通过将PET保持在干燥的氮气下来进行的。为了强调这一点,在表5(参见3号)中,在样本2号暴露于常规空气中24小时后,可以看到从空气中吸收水分的效果。

[0098] 表6干燥和未干燥PET的水解($T_m=268^{\circ}\text{C}$)

样本 编号	PET Kg/h	MEG Kg/h	粘度 IV	Ec meq/kg	描述样本
[0099] 1	10.0	0	0.38	83	未干燥, 无真空
2	10.0	0	0.57	44	未干燥, 真空
3	10.0	0	0.60	39	干燥, 真空

[0100] 使用高达3%w/w的MEG和干燥的PET薄片进行反应性挤出测试。糖醇解工艺发生得非常快。PET在30秒内解聚成低聚物。在此时间段内,供给的MEG几乎完全反应。超过98%的供给的MEG已经用于糖醇解工艺。表7显示了糖醇解工艺的分析结果。为了提高性能,已经结合反应器(表示为“+CSTR”)连续供给较大的MEG。

[0101] 向挤出机添加约2%w/w的MEG,并且如果适用,在CSTR中添加附加的量。通过在CSTR中选择10kg的填料,在 270°C 下以10kg/h的PET容量实现了1小时的平均滞留时间。通过总供给 $\pm 12\%$ MEG w/w来达到稳定状态。整个糖醇解工艺是在没有附加催化剂的情况下执行的。可以实现低至0.07的粘度(IV)。然而,甚至约0.09至0.1的粘度也足够低以允许(微)过滤。在供给12%时,在低聚物酯中仍然可以检测到2%至3%的游离MEG。由水解引起的相对高比例的端羧基可能是由于MEG中存在水分。这可以通过使MEG干燥来避免。

[0102] 表7干燥、透明PET薄片的糖醇解($T_m 266^{\circ}\text{C}$)

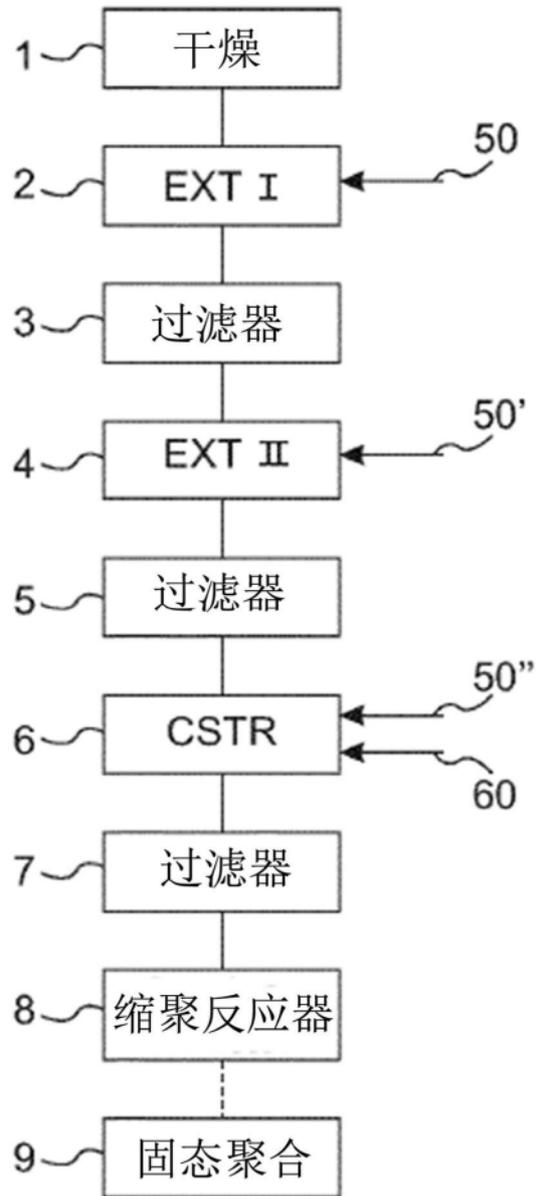


图1

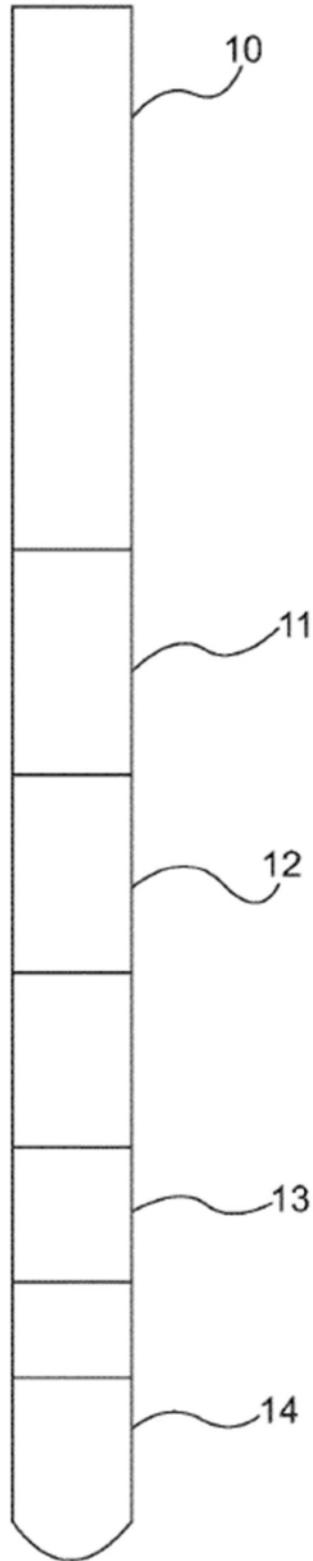


图2