(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2021 年 1 月 14 日 (14.01.2021)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2021/004069 A1

(51) 国际专利分类号:
C08J 11/24 (2006.01) *C07C 69/82* (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/076452

(22) 国际申请日: 2020 年 2 月 24 日 (24.02.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910617915.X 2019年7月10日 (10.07.2019) CN

(71) 申请人: 艾凡佳德（上海）环保科技有限公司(AVANTGARDE (SHANGHAI) ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市崇明区横沙乡富民支路 58 号 A3-7338 室（上海横泰经济开发区）陈冰冰, Shanghai 201500 (CN)。

(72) 发明人: 方华玉 (FANG, Huayu); 中国上海市崇明区横沙乡富民支路 58 号 A3-7338 室陈冰冰, Shanghai 201500 (CN)。 朱恩斌(ZHU, Enbin); 中国上海市崇明区横沙乡富民支路58号A3-7338室陈冰冰, Shanghai 201500 (CN)。 王读彬(WANG, Dubin); 中国上海市崇明区横沙乡富民支路58号A3-7338室陈冰冰, Shanghai 201500 (CN)。 余国清(YU, Guoqing); 中国上海市崇明区横沙乡富民支路58号A3-7338室陈冰冰, Shanghai 201500 (CN)。 陈锦程(CHEN, Jinchen); 中国上海市崇明区横沙乡富民支路 58 号 A3-7338 室陈冰冰, Shanghai 201500 (CN)。 李天源 (LI, Tianyuan); 中国上海市崇明区横沙乡富民支路58号A3-7338

(54) **Title:** METHOD FOR RECYCLING WASTE POLYESTER MATERIAL

(54) 发明名称: 一种废旧聚酯材料的回收方法

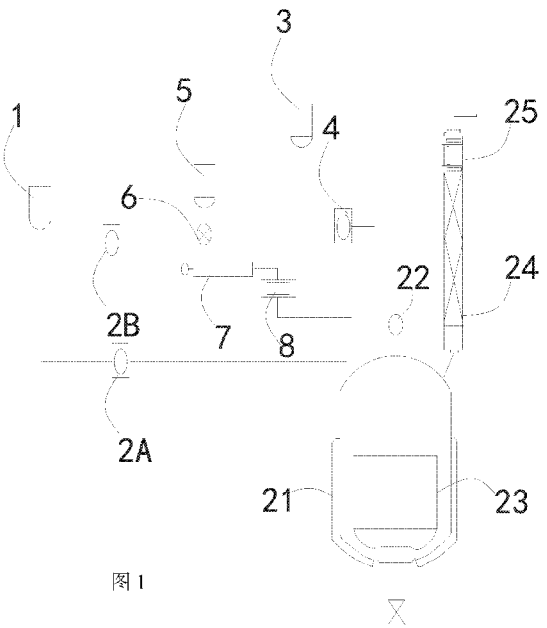


图 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to the technical field of waste polyester recycling, and relates to a method for recycling a waste polyester material, in particular to a method for preparing dimethyl terephthalate (DMT) by recycling waste polyester from the waste polyester by means of an improved alcoholysis method. Waste polyester subjected to water removal and oxygen removal treatment is used as a raw material; a certain proportion of alcoholysis agent ethylene glycol is added for micro-alcoholysis during melting of the waste polyester before feeding, so that the waste polyester raw material can undergo a partial alcoholysis reaction during melting and the viscosity of the molten material can also be reduced, the molten material is kept in a molten state at an alcoholysis temperature after entering an alcoholysis kettle and is not prone to solidification again, and the alcoholysis is carried out under a homogeneous condition.

(57) 摘要: 本发明涉及一种废旧聚酯材料的回收方法，特别涉及一种废旧聚酯通过改良的醇解法回收废旧聚酯制备对苯二甲酸二甲酯(DMT)的方法，属于废旧聚酯回收利用技术领域，采用除水、除氧处理后的废旧聚酯作为原料，在对其进行送料前熔融时，加入一定比例的醇解剂乙二醇进行微醇解，一方面可以使废旧聚酯原料在熔融时发生部分醇解反应，同时又能降低熔融物料的黏度，使熔融物料进入醇解釜后，在醇解温度下保持熔融状态，不易再次凝固，保证醇解在均相条件下进行。

WO 2021/004069 A1

[见续页]

室陈冰冰, Shanghai 201500 (CN)。 **吴建通(WU, Jiantong)**; 中国上海市崇明区横沙乡富民支路58号A3-7338室陈冰冰, Shanghai 201500 (CN)。 **陈建华(CHEN, Jianhua)**; 中国上海市崇明区横沙乡富民支路58号A3-7338室陈冰冰, Shanghai 201500 (CN)。 **林胜尧(LIN, Shengyao)**; 中国上海市崇明区横沙乡富民支路58号A3-7338室陈冰冰, Shanghai 201500 (CN)。

(74) **代理人**: **福州市景弘专利代理事务所(普通合伙)(FUZHOU GEMHOPE PATENT AGENCY)**; 中国福建省福州市鼓楼区铜盘路软件大道89号福州软件园C区34#楼七层703林祥翔, Fujian 350003 (CN)。

(81) **指定国**(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) **指定国**(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:
- 关于发明人身份(细则4.17(i))
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))
- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则4.17(iii))

本国际公布:
- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种废旧聚酯材料的回收方法

技术领域

本发明涉及一种废旧聚酯材料的回收方法，特别涉及一种废旧聚酯通过改良的醇解法回收废旧聚酯制备对苯二甲酸二甲酯（DMT）的方法，属于废旧聚酯回收利用技术领域。

背景技术

聚酯（聚对苯二甲酸二乙二醇酯，PET）是产量最大的合成纤维材料，广泛应用于纤维、纺织面料、服装、聚酯瓶、薄膜、片材等产品。基于环境意识的增强、资源节约及可持续性的需求，如何处理聚酯产品制造中产生的边角料以及聚酯产品使用后的废弃物成为亟待解决的问题，对废旧聚酯回收利用成为绿色纺织发展方向。

目前对废旧聚酯的回收方法主要有物理法回收和化学法回收。物理回收方法较为简单、经济，但再生产品的性能差。化学回收方法主要有：水解法、醇解法、氨解法、胺解法、热裂解法和其他降解法。化学回收方法的一个重要方向是将废旧聚酯用乙二醇（EG）醇解成对苯二甲酸双羟基酯（BHET）或低聚物，然后在甲醇中进行酯交换反应,生成对苯二甲酸二甲酯（DMT）和乙二醇,通过提纯得到纯净 DMT，用于聚酯生产的原料，而甲醇和乙二醇通过提纯、再循环用于反应系统中，从而实现废旧聚酯的循环利用。

美国专利 US6706843B1 提出一种废旧聚酯回收制备 DMT 的方法，该专利用废聚酯重量 0.5-20 倍的 EG，在催化剂存在下，温度 175℃-190℃的条件下，醇解废聚酯，然后将醇解物蒸馏浓缩蒸出 EG，控制浓缩后的醇解物中 EG 与废聚酯重量比为 0.5-2。浓缩后的醇解物再与甲醇进行酯交换反应生成 DMT，并精馏提纯制备纯净 DMT。该技术采用固态聚酯与 EG 醇解反应，醇

解反应为固-液非均相反应，反应时间长，同时在废聚酯醇解过程中，醇解所用 EG 量大，为很好的进行酯交换反应，需要将醇解产物中部分 EG 蒸馏出来，具有浓缩醇解物过程，导致投入设备和能耗均增加。

发明内容

为此，需要提供一种废旧聚酯材料的回收方法，以解决背景技术中所存在的醇解时固-液非均相反应导致的解聚时间长、醇解剂用量大的问题。

为实现上述目的，发明人提供了一种废旧聚酯材料的回收方法，包括以下步骤：

物料预处理：将废旧聚酯材料进行除水、除氧处理，得到废旧聚酯原料；

熔融送料：将废旧聚酯原料进行熔融，得到熔融态废旧聚酯，连续送入醇解釜，其中，所述废旧聚酯原料的熔融过程加入醇解剂进行微醇解，所述醇解剂为乙二醇；

醇解：所述熔融态废旧聚酯、醇解剂、醇解催化剂在醇解釜中进行解聚反应，得到醇解物；以及酯交换：酯交换剂、酯交换催化剂与所述醇解物在酯交换釜中发生酯交换反应。

相比于现有技术，本发明至少包括如下所述有益效果：

本发明所述的废旧聚酯材料回收方法采用除水、除氧处理后的废旧聚酯作为原料，在对其进行送料前熔融时，加入一定比例的醇解剂乙二醇进行微醇解，一方面可以促进废旧聚酯原料在熔融设备中加速熔融，另一方面可以使废旧聚酯原料在熔融时发生部分醇解反应，同时又能降低熔融物料的黏度，使熔融物料进入醇解釜后，在醇解温度下保持熔融状态，不易再次凝固，保证醇解在均相条件下进行。

附图说明

图 1 为本发明具体实施方式所述废旧聚酯的回收方法中醇解工艺流程示意图。

附图标记说明：

1、乙二醇储罐；

2A、第一计量泵；

2B、第二计量泵；

21、醇解釜；

22、醇解釜电机；

23、醇解釜搅拌器；

24、醇解釜精馏塔；

25、塔顶冷凝器；

3、醇解催化剂储罐；

4、醇解催化剂计量泵；

5、废旧聚酯料斗；

6、旋转进料器；

7、螺杆挤出机；

8、过滤器。

具体实施方式

以下详细说明本发明技术方案的技术内容、构造特征、所实现目的及效果。

本发明提供的废旧聚酯材料的回收方法，包括以下步骤：

物料预处理：将废旧聚酯材料进行除水、除氧处理，得到废旧聚酯原料；熔融送料：将废旧聚酯原料进行熔融，得到熔融态废旧聚酯，连续送入醇解釜；醇解：所述熔融态废旧聚酯、醇解剂、醇解催化剂在醇解釜中进行解聚反应，得到醇解物；酯交换：酯交换剂、酯交换催化剂与所述醇解物在酯交换釜中发生酯交换反应；其中，在所述熔融送料步骤中，所述废旧聚酯原料的熔融过程加入醇解剂进行微醇解，所述醇解剂为乙二醇。

发明人经大量研究发现，废旧聚酯材料的回收再利用中，解聚时间长短及其解聚效果是关键。在采用醇解法对废旧聚酯材料进行解聚时，液-液均相醇解比固-液非均相醇解大大缩短了解聚反应时间，也提高了解聚产物对苯二甲酸羟乙酯（BHET）的纯度和得率。要使废旧聚酯材料在进入醇解釜之前，能充分熔融成液相，在将其送入熔融设备如螺杆挤出机时，按比例添加醇解剂乙二醇，可以使其发生部分醇解，促进熔融并降低黏度，使熔融物料进入醇解釜后，在醇解温度下保持熔融状态，不易再次凝固，保证醇解在均相条件下进行。

将所述熔融态废旧聚酯、醇解剂、醇解催化剂以液-液均相形态送入醇解釜进行醇解反应，优选的方案为连续熔融送料，通过螺杆挤出机将添加了乙二醇的废旧聚酯材料微醇解熔融，用螺杆挤出机的转速调节熔融态废旧聚酯的输送量，醇解剂和醇解催化剂也以液相状态一同分别以计量泵控制的既定量连续送入醇解釜，经醇解反应得到醇解物。计量泵 2A 和 2B 的转速和废旧聚酯螺杆 9 的转速用固定比例调节。

由于醇解釜内物料的存在，废旧聚酯以熔融态进入醇解釜后在搅拌器 23 搅拌下，和原有物料、新进 EG、新进催化剂混合均匀，以熔融态发生均相醇解。

进一步地，将醇解物、酯交换剂和酯交换催化剂一同送入酯交换釜进行酯交换反应，此步骤也可以采用间歇或连续方式送料，但与间歇进料间断反应相比，连续送料进行酯交换步骤得到的 DMT 收率和纯度都能得到较大提

高。

进一步地，而当所述废旧聚酯用常规工艺进行干燥除水、除氧处理之后，在聚酯进行螺杆熔融时，大大降低了副反应发生的可能性，保证后续醇解物产品和酯交换产物的纯度和反应效率。

更进一步地，废旧聚酯的形态对螺杆挤出机加热推进进料的过程有较大影响，因此，将待解聚的废旧聚酯通过致密化加工成 5mm-10mm×5mm-10mm 的均匀颗粒料，可以使废旧聚酯容易输送进入螺杆挤出机。所述致密化工艺可以采用常规技术，如半熔融摩擦致密化、熔融造粒致密化等工艺对废旧聚酯进行预处理。很容易理解，可以采用废旧聚酯瓶片、聚酯膜、聚酯纤维、废旧纺织品中的一种或两种以上的混合物经过致密化工艺加工成的均匀颗粒料作为原料，也可以直接采购加工后的废旧聚酯均匀颗粒料作为原料。

发明人进一步发现，废旧聚酯微醇解熔融时，醇解剂乙二醇的加入量对微醇解的程度有很大影响，加入的醇解剂乙二醇的量要使聚酯进行初步醇解，降低熔体黏度，以利于进入醇解釜之前过滤的进行，同时，由于熔体黏度下降，螺杆的功率下降，且聚酯经乙二醇初步醇解后，熔点下降，进入醇解釜后，在醇解釜内设定温度下保持熔融状态，不易再次凝固，利于醇解进行。

优选地，所述微醇解时，以所述废旧聚酯原料的重量为基准，所述醇解剂的加入量为 10ppm-5%。

进一步地，所述熔融态废旧聚酯、醇解剂、醇解催化剂先以熔融态送入第一醇解釜进行第一次醇解反应得到第一醇解产物，第一醇解产物再送入与第一醇解釜相串联的第二醇解釜进行第二次醇解反应得到醇解物，依次类推串联多个醇解釜进行醇解反应，这样的多次连续醇解反应可以将醇解反应进行的更彻底以及提高醇解产物的一致性，得到的醇解物中 BHET 单聚体含量可高达 75%以上，从而使酯交换步骤得到的 DMT 收率和纯度更高。

优选地，所述醇解釜包含相互串联的第一醇解釜和第二醇解釜。

进一步地，所述废旧聚酯原料与醇解剂的重量配比关系对解聚反应有着

一定影响，醇解剂用量太高可能导致醇解物中混入过量的醇解剂，醇解物中生成其他副产物，醇解剂用量太低可能导致醇解不彻底，醇解物中还含有较多的长链废旧聚酯，这两种情况都会影响醇解物的产品质量稳定性，从而影响后续酯交换反应。另外，醇解反应中所需要的醇解催化剂用量对醇解物也产生较大影响，只有加入的醇解催化剂用量控制在一个合适的范围，才能保证废旧聚酯原料的醇解效率，又减少催化剂的浪费。

优选地，在所述醇解步骤中，所述熔融态废旧聚酯、醇解剂、醇解催化剂的投加重量比为 1:1.0-2.0:0.003-0.03。

优选地，所述醇解催化剂为碳酸钾或醋酸锌，将其制备成质量浓度为10%-70%的乙二醇溶液加入。

进一步地，选择本领域常用的酯交换剂作为本技术方案的酯交换剂，但其投加量对后续酯交换反应具有一定影响，加过过少反应不彻底，加入过多导致能耗增加。

优选地，所述酯交换剂为甲醇，所述熔融态废旧聚酯与酯交换剂的投加重量比为 1:1-3.0。

进一步地，酯交换催化剂的种类和投加量对酯交换反应的速度和产物质量有着一定的影响。在一定范围内加大催化剂用量，并不能达到继续加快酯交换反应速率的目的，相反，可能会促使过量的催化剂引发其他副反应，产生其他不必要的副产物，降低产物的质量。催化剂量少则导致反应速度慢，反应效率低。

优选地，所述酯交换催化剂为氢氧化钠或碳酸钾，所述熔融态废旧聚酯与酯交换催化剂的投加重量比为 1:0.002-0.05。

优选地，所述熔融态废旧聚酯与酯交换催化剂的投加重量比为 1:0.003-0.02。

更加优选地，将所述酯交换催化剂制备成质量浓度为 10%-70%的乙二醇溶液加入酯交换釜。

进一步地，醇解釜内的反应温度和反应时间都对产物的质量稳定性起到一定作用。醇解温度太低，不利于醇解反应的进行，温度太高，则会引起副反应的发生。酯交换釜中酯交换反应的工艺条件也对最终的酯交换反应产物产生一定影响。反应温度、反应时间的选择需要充分考虑酯交换反应釜中物料的成分、活性和相互之间的作用关系。

优选地，所述醇解步骤反应温度为180℃-200℃，反应时间为60min-120min，所述酯交换步骤反应温度为60℃-80℃，反应时间为30min-90min。

酯交换反应得到粗DMT连续进入物料中间储罐，用于下一步粗DMT的结晶、分离和提纯，粗DMT的结晶、分离和提纯采用常规工艺进行。

为详细说明技术方案的技术内容、构造特征、所实现目的及效果，以下结合附图及具体实施例详予说明。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而不用于限制本申请的范围。

实施例1：

原料为经过造粒处理的废旧聚酯颗粒料，经测试，特性粘度为0.62dl/g，熔点为260℃，平均粒径≤10mm，水分含量≤0.5%。该废旧聚酯颗粒料由废旧聚酯料斗5经过旋转进料器6进入螺杆挤出机7熔融，再经过滤器8过滤去除不熔融的杂质，将熔融态物质连续送入醇解釜21。螺杆挤出机7的熔融温度为275℃，过滤器8的过滤精度为150μm。

其中，上述废旧聚酯颗粒料在螺杆挤出机7熔融的过程中，加入废旧聚酯质量1wt%的乙二醇（EG）。乙二醇从乙二醇储罐1经过第二计量泵2B定量加入。通过调整第二计量泵2B的转速与螺杆挤出机7的转速比来调整乙二醇与废旧聚酯颗粒料的加入量比例。加入乙二醇后熔体粘度为0.40dl/g，熔点为232℃，过滤器8切换周期为20天。

熔融态废旧聚酯以1000kg/hr的速度连续进入第一醇解釜21，物料的输送

量以螺杆挤出机 7 的转速调节。该转速由第一醇解釜 21 液位控制，以实现第一醇解釜 21 液位的相对稳定。

乙二醇储罐 1 内的乙二醇、醇解催化剂储罐 3 内的醇解催化剂分别通过第一计量泵 2A、醇解催化剂计量泵 4 输送进入醇解釜 21。第一计量泵 2A 和醇解催化剂计量泵 4 的转速和螺杆挤出机 7 的转速调节为固定比例。乙二醇的进料速度为 1500kg/h，醇解催化剂为碳酸钾的乙二醇溶液，碳酸钾的乙二醇溶液中碳酸钾的质量浓度为 25%，醇解催化剂的进料速度为 80kg/h。

醇解釜 21 内先预置相同组份醇解物料 2000kg。熔融态废旧聚酯进入醇解釜 21 后在醇解釜搅拌器 23 搅拌下，醇解釜 21 内原有物料、新进醇解剂乙二醇、新进醇解催化剂碳酸钾溶液混合均匀，发生熔融态均相醇解。醇解温度为 190℃、物料停留时间即醇解时间为 60min。醇解物单聚体含量 80%，单聚体、二聚体、三聚体及四聚体总含量 98%。

醇解釜 21 内醇解结束得到的醇解物定量加入酯交换釜，酯交换剂甲醇、酯交换催化剂与醇解物以固定比例投入酯交换釜。醇解物和甲醇在酯交换催化剂存在下进行酯交换生成粗 DMT。甲醇、上述醇解物的重量比折算为初始废旧聚酯:甲醇=1:2，在酯交换催化剂存在下酯交换反应，酯交换催化剂为碳酸钾，碳酸钾用量为废旧聚酯量的 2.0wt%，碳酸钾以乙二醇溶液的形态加入，在乙二醇溶液中碳酸钾的浓度为 25%。酯交换反应温度为 75℃，反应时间为 70min，得到酯交换产物。

上述酯交换产物由物料中间储罐进入 DMT 结晶器，并使物料降温到 40℃以下，DMT 结晶析出。过滤得到粗 DMT 滤饼和滤液。粗 DMT 滤饼用甲醇多次洗涤，得到 DMT 滤饼。DMT 滤饼在 6Kpa 真空、温度 200℃经过短流程精馏系统提纯得到纯净 DMT。采用本实施例提供的废旧聚酯回收方法得到的 DMT 纯度为 99.5%，收率为 92%。

实施例 2：

与实施例 1 所采用的回收方法相同，不同之处在于，原料为废旧聚酯薄膜，将其加工成 5mm-10mm×5mm-10mm 的碎片。DMT 纯度为 99.5%，收率为 92.5%。

比较例 1：

原料为经造粒处理的废旧聚酯颗粒料，经测试，特性粘度为 0.62dl/g，熔点为 260℃，平均粒径≤10mm，水分含量≤0.5%。废旧聚酯颗粒料由废旧聚酯料斗 5 经过旋转进料器 6 进入螺杆挤出机 7 熔融，再经过滤器 8 过滤去除不熔融的杂质，以熔融形态连续进入醇解釜 21。螺杆挤出机 7 的熔融温度为 275℃，过滤器 8 的过滤精度为 150μm。与实施例 1 不同之处在于，废旧聚酯颗粒料在螺杆挤出机 7 熔融过程中不加入醇解剂乙二醇，经测试，熔融得到的熔体粘度为 0.60dl/g，熔点为 255℃。过滤器 8 切换周期为 15 天。

其他步骤按实施例 1 相同操作。实际生产过程中发现，醇解釜电机 22 经常出现电流异常升高。对醇解物进行取样分析，醇解物中 BHET 单聚体含量为 63%，单聚体、二聚体、三聚体及四聚体总含量为 83%。最终回收得到的 DMT 为纯度 99.5%，收率为 86%。

比较例 2：

原料为经造粒处理的废旧聚酯颗粒料，经测试，特性粘度为 0.62dl/g，熔点为 260℃，平均粒径≤10mm，水分含量≤0.5%。废旧聚酯颗粒料由废旧聚酯料斗 5 经过旋转进料器 6 进入螺杆挤出机 7 熔融，再经过滤器 8 过滤去除不熔融的杂质，以熔融形态连续送入醇解釜 21。螺杆挤出机 7 的熔融温度为 275℃，过滤器 8 的过滤精度为 150μm。与实施例 1 不同之处在于，废旧聚酯颗粒料在螺杆挤出机 7 熔融过程中不加入醇解剂乙二醇，经测试，熔融得到的熔体粘度为 0.60dl/g，熔点为 255℃。过滤器 8 切换周期为 15 天。

其他步骤与实施例 1 相同操作，醇解反应的温度为 190℃、物料停留时间

即醇解时间为 90min。对醇解物进行取样分析，醇解物中 BHET 单聚体含量为 75%，单聚体、二聚体、三聚体及四聚体总含量为 94%。最终回收得到的 DMT 纯度为 99.5%，收率为 92%。

比较例 3：

参考比较例 2。不同的是醇解温度为 220℃，物料停留时间即醇解时间为 60min。

醇解物中 BHET 单聚体含量为 74%，单聚体、二聚体、三聚体及四聚体总含量 93%。最终回收得到的 DMT 纯度 98.2%，收率 88%。

特性粘度的测试方法执行 GB/T 14190-2017 特性粘度测定方法 A 的规定（毛细管粘度计法，溶剂质量比 60:40）。

在其他更优选的实施例中，醇解过程还可以分布在两个以上相互串联的醇解釜内进行，比如由第一醇解釜出来的醇解后熔体连续送入串联相接的第二醇解釜继续进行醇解，可以使得醇解反应更加彻底，醇解程度更为一致，提高醇解单聚体的收率，进而提高后续酯交换反应的效率和产物纯度。

需要说明的是，尽管在本文中已经对上述各实施例进行了描述，但并非因此限制本发明的专利保护范围。因此，基于本发明的创新理念，对本文所述实施例进行的变更和修改，或利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换，直接或间接地将以上技术方案运用在其他相关的技术领域，均包括在本发明的专利保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种废旧聚酯材料的回收方法，其特征在于，包括以下步骤：

物料预处理：将废旧聚酯材料进行除水、除氧处理，得到废旧聚酯原料；

熔融送料：将废旧聚酯原料进行熔融，得到熔融态废旧聚酯，连续送入醇解釜，其中，所述废旧聚酯原料的熔融过程加入醇解剂进行微醇解，所述醇解剂为乙二醇；

醇解：所述熔融态废旧聚酯、醇解剂、醇解催化剂在醇解釜中进行解聚反应，得到醇解物；以及酯交换：酯交换剂、酯交换催化剂与所述醇解物在酯交换釜中发生酯交换反应。

2、根据权利要求 1 所述的废旧聚酯材料的回收方法，其特征在于，所述微醇解时，以所述废旧聚酯原料的重量为基准，所述醇解剂的加入量为10ppm-5%。

3、根据权利要求 1 所述的废旧聚酯材料的回收方法，其特征在于，在所述醇解步骤中，所述熔融态废旧聚酯、醇解剂、醇解催化剂的投加重量比为1:1.0-2.0:0.003-0.03。

4、根据权利要求 3 所述的废旧聚酯材料的回收方法，其特征在于，所述醇解催化剂为碳酸钾或醋酸锌，将其制备成质量浓度为 10%-70%的乙二醇溶液加入。

5、根据权利要求 1 所述的废旧聚酯材料的回收方法，其特征在于，所述酯交换剂为甲醇，所述熔融态废旧聚酯与酯交换剂的投加重量比为 1:1-3.0。

6、根据权利要求 1 所述的废旧聚酯材料的回收方法，其特征在于，所述酯交换催化剂为氢氧化钠或碳酸钾，所述熔融态废旧聚酯与酯交换催化剂的投加重量比为 1:0.002-0.05。

7、根据权利要求 6 所述的废旧聚酯材料的回收方法，其特征在于，所述熔融态废旧聚酯与酯交换催化剂的投加重量比为 1:0.003-0.02。

8、根据权利要求 6 或 7 所述的废旧聚酯材料的回收方法，其特征在于，将所述酯交换催化剂制备成质量浓度为 10%-70%的乙二醇溶液加入酯交换

釜。

9、根据权利要求 1 所述的废旧聚酯材料的回收方法，其特征在于，所述醇解步骤反应温度为 180℃-200℃，反应时间为 60min-120min。

10、根据权利要求 1 所述的废旧聚酯材料的回收方法，其特征在于，所述酯交换步骤反应温度为 60℃-80℃，反应时间为 30min-90min。

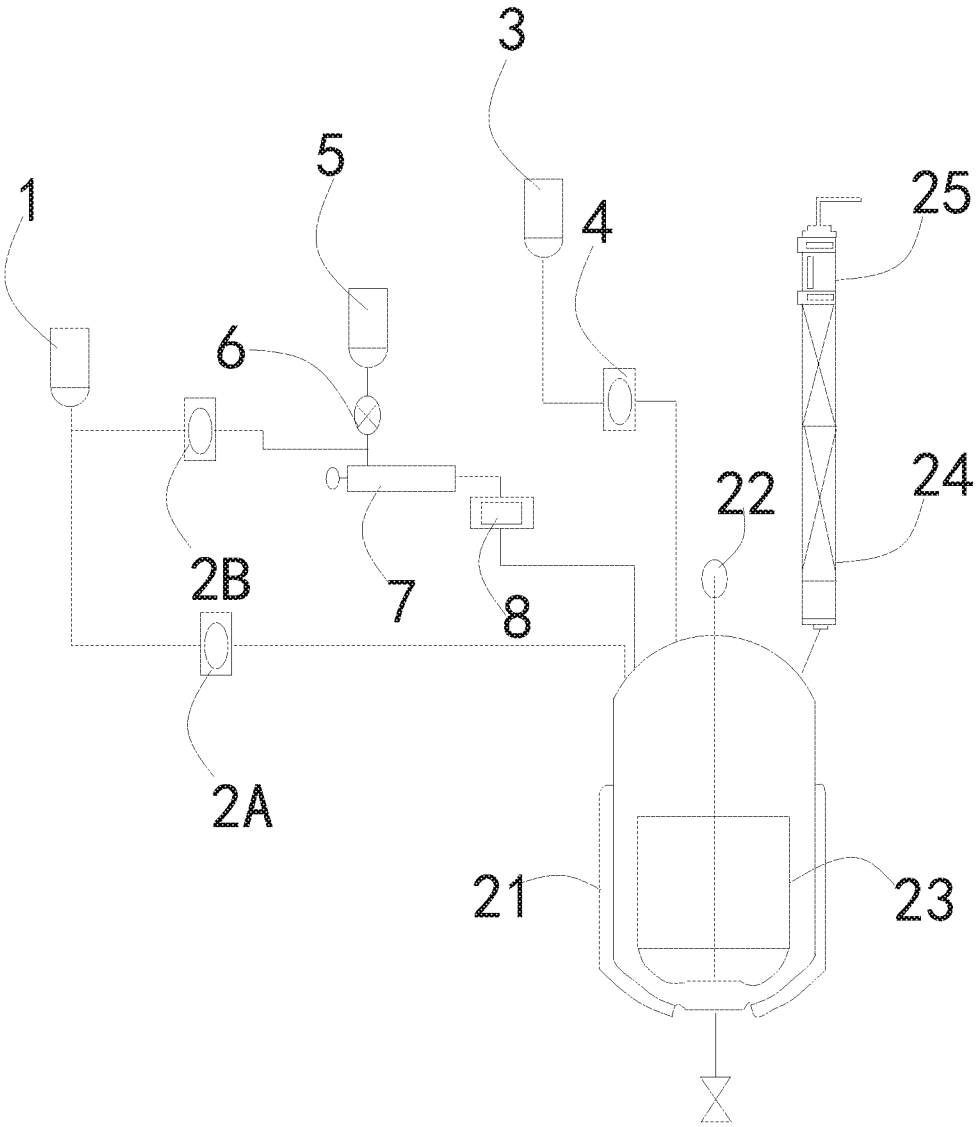


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2020/076452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 11/24(2006.01)i; C07C 67/03(2006.01)i; C07C 69/82(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 11/-; C07C 67/-; C07C 69/-; C08G 63/-; C08L 67/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN; CNABS; CNKI; CA: 聚酯, 废, 回收, 熔融, 熔化, 熔体, 醇解, 链解, 解聚, 酯交换, 粘度, 黏度, TRANSESTERIF+, ALCOHOLYSIS+, MELT+, POLYESTER, DEPOLYMERIZ+, WASTE, 120-61-6P

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110483279 A (FUJIAN CYCLONE SCIENCE & TECH CO., LTD.) 22 November 2019 (2019-11-22) claims	1-10
X	KR 20150105781 A (SION TECH CO., LTD.) 18 September 2015 (2015-09-18) description, figures 2-5, embodiment 1	1-2, 9
Y	KR 20150105781 A (SION TECH CO., LTD.) 18 September 2015 (2015-09-18) description, figures 2-5, embodiment 1	3-8, 10
X	KR 101347906 B1 (SION TECH CO LTD) 08 January 2014 (2014-01-08) abstract, claims, figures	1-2, 9
Y	KR 101347906 B1 (SION TECH CO., LTD.) 08 January 2014 (2014-01-08) abstract, claims, figures	3-8, 10
Y	CN 108003380 A (FUJIAN LITCHI NEW MAT CO., LTD.) 08 May 2018 (2018-05-08) description, paragraphs 8-29, embodiment 1	1-10
Y	CN 102532815 A (SHANGHAI JUYOU CHEMICAL ENGINEERING CO., LTD.) 04 July 2012 (2012-07-04) abstract, and claims	1-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 May 2020	**28 May 2020**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2020/076452

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1617904 A (KUBOTA KK) 18 May 2005 (2005-05-18) the abstract, and claims	1,
A	CN 1571810 A (TEIJIN LIMITED) 26 January 2005 (2005-01-26) entire document	1-10
A	US 2015284508 A1 (FAR EASTERN NEW CENTURY CORP) 08 October 2015 (2015-10-08) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2020/076452

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 110483279 A	22 November 2019	None	
KR 20150105781 A	18 September 2015	KR 101584059 B1	11 January 2016
KR 101347906 B1	08 January 2014	None	
CN 108003380 A	08 May 2018	None	
CN 102532815 A	04 July 2012	CN 102532815 B	25 September 2013
CN 1617904 A	18 May 2005	US 2005096482 A1	05 May 2005
		WO 03064510 A1	07 August 2003
CN 1571810 A	26 January 2005	EP 1437377 A4	24 November 2004
		MX PA04003380 A	21 June 2004
		US 2005004390 A1	06 January 2005
		WO 03033581 A1	24 April 2003
		KR 20050036847 A	20 April 2005
		DE 60222792 T2	17 July 2008
		EP 1437377 A1	14 July 2004
		US 7462649 B2	09 December 2008
		AT 374794 T	15 October 2007
		EP 1437377 B1	03 October 2007
		CN 1273524 C	06 September 2006
		DK 1437377 T3	28 January 2008
		DE 60222792 D1	15 November 2007
		KR 100866819 B1	04 November 2008
		US 2007299150 A1	27 December 2007
US 2015284508 A1	08 October 2015	TW I499612 B	11 September 2015
		TW 201538561 A	16 October 2015
		US 9234076 B2	12 January 2016

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2020/076452

A. 主题的分类

C08J 11/24(2006.01)i; C07C 67/03(2006.01)i; C07C 69/82(2006.01)n

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08J 11/-; C07C 67/-; C07C 69/-; C08G 63/-; C08L 67/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

VEN;CNABS;CNKI;CA:聚酯，废，回收，熔融，熔化，熔体，醇解，链解，解聚，酯交换，粘度，黏度，TRANSESTERIF+，ALCOHOLYSIS+，MELT+，POLYESTER，DEPOLYMERIZ+，WASTE， 120-61-6P

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 110483279 A (福建赛隆科技有限公司) 2019年 11月 22日 (2019-11-22) 权利要求书	1-10
X	KR 20150105781 A (SION TECH CO LTD) 2015年 9月 18日 (2015-09-18) 说明书附图2-5，实施例1	1-2，9
Y	KR 20150105781 A (SION TECH CO LTD) 2015年 9月 18日 (2015-09-18) 说明书附图2-5，实施例1	3-8，10
X	KR 101347906 B1 (SION TECH CO LTD) 2014年 1月 8日 (2014-01-08) 摘要，权利要求书，说明书附图	1-2，9
Y	KR 101347906 B1 (SION TECH CO LTD) 2014年 1月 8日 (2014-01-08) 摘要，权利要求书，说明书附图	3-8，10
Y	CN 108003380 A (福建荔枝新材料有限公司) 2018年 5月 8日 (2018-05-08) 说明书第8-29段，实施例1	1-10
Y	CN 102532815 A (上海聚友化工有限公司等) 2012年 7月 4日 (2012-07-04) 摘要，权利要求书	1-10
X	CN 1617904 A (株式会社久保田等) 2005年 5月 18日 (2005-05-18) 摘要，权利要求书	1

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2020年 5月 22日	2020年 5月 28日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 王莹 电话号码 （86-10）62084568

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2020/076452

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 1571810 A (帝人株式会社) 2005年 1月 26日 (2005 - 01 - 26) 全文	1-10
A	US 2015284508 A1 (FAR EASTERN NEW CENTURY CORP) 2015年 10月 8日 (2015 - 10 - 08) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2020/076452

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	110483279	A	2019年 11月 22日	无			
KR	20150105781	A	2015年 9月 18日	KR	101584059	B1	2016年 1月 11日
KR	101347906	B1	2014年 1月 8日	无			
CN	108003380	A	2018年 5月 8日	无			
CN	102532815	A	2012年 7月 4日	CN	102532815	B	2013年 9月 25日
CN	1617904	A	2005年 5月 18日	US	2005096482	A1	2005年 5月 5日
				WO	03064510	A1	2003年 8月 7日
CN	1571810	A	2005年 1月 26日	EP	1437377	A4	2004年 11月 24日
				MX	PA04003380	A	2004年 6月 21日
				US	2005004390	A1	2005年 1月 6日
				WO	03033581	A1	2003年 4月 24日
				KR	20050036847	A	2005年 4月 20日
				DE	60222792	T2	2008年 7月 17日
				EP	1437377	A1	2004年 7月 14日
				US	7462649	B2	2008年 12月 9日
				AT	374794	T	2007年 10月 15日
				EP	1437377	B1	2007年 10月 3日
				CN	1273524	C	2006年 9月 6日
				DK	1437377	T3	2008年 1月 28日
				DE	60222792	D1	2007年 11月 15日
				KR	100866819	B1	2008年 11月 4日
				US	2007299150	A1	2007年 12月 27日
US	2015284508	A1	2015年 10月 8日	TW	I499612	B	2015年 9月 11日
				TW	201538561	A	2015年 10月 16日
				US	9234076	B2	2016年 1月 12日