



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117916220 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 19

(21) 申请号 202280043079.9

(22) 申请日 2022.06.07

(30) 优先权数据

FR2106439 2021.06.17 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/065428 2022.06.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/263236 FR 2022.12.22

(71) 申请人 IFP 新能源公司

地址 法国吕埃—马迈松

申请人 日本环境设计株式会社

(72) 发明人 D·奇切 G·布兰克

D·莱内库格尔勒科克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 张琦璐 杨思捷

(51) Int.Cl.

C07C 67/03 (2006.01)

C08J 11/24 (2006.01)

C07C 67/56 (2006.01)

C07C 67/52 (2006.01)

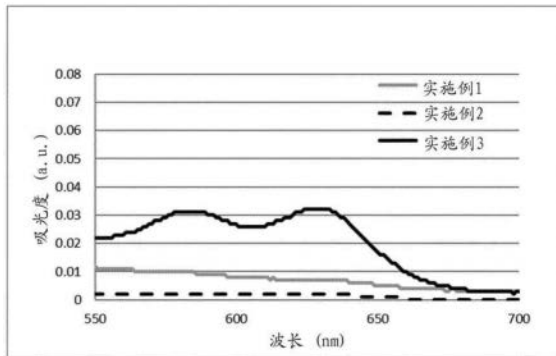
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

通过吸附纯化对苯二甲酸二酯单体的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种纯化粗二酯单体原料的方法,包括:a)在60°C至150°C的温度下将粗二酯单体原料与含水溶剂混合以获得二酯单体含水混合物的步骤,调节引入的含水溶剂的量,使得粗二酯单体原料占二酯单体含水混合物的总重量的20重量%至90重量%;b)在60°C至150°C的温度和0.1至1.0MPa的压力下吸附二酯单体含水混合物以获得经纯化的单体流出物的步骤。



1. 纯化粗二酯单体原料的方法,所述方法包括:

a) 混合步骤,其由所述粗二酯单体原料和含水溶剂进料,并且在60°C至150°C的温度下进行,以获得二酯单体含水混合物,调节引入的含水溶剂的量,使得所述粗二酯单体原料占所述二酯单体含水混合物的总重量的20重量%至90重量%;

b) 吸附步骤,其通过使所述粗二酯单体含水混合物与至少一种吸附剂在60°C至150°C的温度和0.1至1.0MPa的压力下接触来进行,以获得经纯化的单体流出物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含水溶剂包含至少50重量%的水,优选至少75重量%的水,优选至少90重量%的水,还更优选至少97重量%的水,优选至少99重量%的水。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中调节引入步骤a)中的含水溶剂的量,使得所述粗二酯单体原料占所述二酯单体含水混合物的总重量的30重量%至80重量%,优选50重量%至75重量%,优选40重量%至60重量%。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述混合步骤a)在70°C至120°C、优选75°C至110°C的温度下,并且优选在0.1至1.0MPa、优选0.1至0.8MPa、优选0.1至0.5MPa的压力下进行。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中步骤b)在70°C至120°C、优选75°C至110°C的温度下进行。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中步骤b)在0.1至0.8MPa、更特别地0.1至0.5MPa的压力下进行。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述至少一种吸附剂选自活性炭、氧化铝和粘土。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述吸附步骤b)使用一种至五种吸附剂,优选一种或两种吸附剂。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中至少一种吸附剂是活性炭。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述吸附步骤b)以流通式固定床模式进行。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,包括位于步骤b)下游的分离步骤c),以获得分离的经纯化的二酯单体流出物和废含水溶剂流出物,所述分离步骤c)优选使用固-液分离,例如通过过滤、通过倾析和/或离心的分离。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,包括使二酯单体结晶的步骤c*),优选位于吸附步骤b)的下游,特别是分离步骤c)的上游,所述结晶步骤c*)使用至少一个固体产生工段,向所述固体产生工段中进料来自吸附步骤b)的经纯化的单体流出物,以产生固体二酯单体的含水悬浮液。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中向所述固体产生工段中进料与引入到所述混合步骤a)中的所述含水溶剂相同或不同的结晶溶剂,调节引入的结晶溶剂的量,使得进料至所述混合步骤a)的所述粗二酯单体原料占所述固体产生工段中混合物的总重量的1重量%至75重量%,优选5重量%至45重量%,优选15重量%至35重量%。

14. 根据权利要求12或13所述的方法,其中所述结晶步骤c*)的所述固体产生工段在0°C至100°C、优选5°C至80°C、优选10°C至70°C的温度下,并且优选在0.00001至1.00MPa、优

选0.0001至0.50MPa、优选0.001至0.20MPa的压力下操作。

15. 根据权利要求11至14中任一项所述的方法,其中向所述分离步骤c)中进料来自所述吸附步骤b)的经纯化的单体流出物或在所述结晶步骤c*)结束时获得的固体二酯单体的含水悬浮液,以获得分离的经纯化的二酯单体流出物和废含水溶剂流出物。

通过吸附纯化对苯二甲酸二酯单体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过吸附纯化二酯单体,特别是对苯二甲酸二酯单体,尤其是对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(BHET)的方法。更具体地说,本发明涉及一种纯化粗二酯单体原料的方法,所述原料尤其包含对苯二甲酸二酯单体,特别是对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(BHET),该方法通过用至少一种吸附剂吸附所述原料与含水溶剂的混合物来进行,以获得经纯化和脱色的二酯单体流出物。粗二酯单体原料可以例如通过解聚特别包含聚酯废弃物和消费后(post-consumer)塑料的聚酯原料而获得。

背景技术

[0002] 聚酯,尤其是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的化学再循环已成为众多研究的主题,这些研究的目的在于将以废弃物形式回收的聚酯分解成能够再次用作聚合过程的原料的单体。

[0003] 许多聚酯由用于收集和分拣材料的网络得到。特别地,聚酯,尤其是PET,可以得自由聚酯组成的瓶子、容器托盘(container trays)、膜、树脂和/或纤维(例如纺织纤维、轮胎纤维)的收集。将由收集和分拣渠道(channels)得到的聚酯称为待再循环的聚酯。

[0004] 可以将待再循环的PET分成四大类:

[0005] -透明PET,主要由无色透明PET(通常至少60重量%) and 天蓝色透明PET组成,其不含颜料并且可以用于机械再循环过程中;

[0006] -深色或有色(绿色、红色等)PET,其通常可以含有高达0.1重量%的染料或颜料,但仍保持透明或半透明;

[0007] -不透明PET,其含有大量的颜料,颜料含量通常为0.25重量%至5.0重量%不等,以使聚合物不透明。不透明PET正越来越多地用于例如食品容器如奶瓶的制造,用于化妆品的组成、植物保护(plant-protection)或染料瓶(dye bottles)中;

[0008] -多层PET,其包括例如除PET以外的聚合物层或在原生PET(即,未经历再循环的PET)层之间的再循环PET层,或铝膜。在热成型之后,多层PET用于生产包装,例如容器托盘。

[0009] 在收集和分拣之后,这些物流的再循环通常包括首先的调理(conditioning)步骤,在该步骤期间,对成捆的原始包装进行洗涤、纯化和分拣、研磨,然后再次纯化和分拣,以产生片料(flakes)物流,所述片料物流通常含有小于1重量%的“宏观”杂质(玻璃、金属、其它塑料、木材、纸、纸板、无机元素),优选地小于0.2%,甚至更优选地小于0.05%的“宏观”杂质。

[0010] 透明PET片料随后可以经历挤出-过滤步骤以产生挤出物,所述挤出物随后可以作为与原生PET的混合物再使用,以生产新产品(瓶子、纤维、膜)。在真空下进行固态聚合(缩写为SSP)的步骤对于食品用途而言通常是必要的。这种类型的再循环被称为机械再循环。

[0011] 深色(或有色)PET片料也可以机械再循环。然而,由有色物流形成的挤出物的着色限制了用途:深色PET通常用于生产包装带或纤维。因此,与透明PET的出路(outlets)相比,深色PET的出路更受限制。

[0012] 在待再循环的PET中存在含有高含量颜料的不透明PET给回收者带来了问题,因为不透明PET不利地影响再循环PET的机械性质。不透明PET目前与有色PET一起被收集,并且存在于有色PET物流中。考虑到不透明PET用途的开发,待再循环的有色PET物流中不透明PET的含量目前为5-20重量%,并且趋于进一步增加。在几年的时间内,不透明PET在有色PET物流中的含量将可能达到大于20-30重量%。然而,已经表明,在有色PET物流中高于10-15%的不透明PET,再循环PET的机械性质受到不利影响(参见Impact du développement du PET opaque blanc sur le recyclage des emballages en PET[白色不透明PET的增长对PET包装再循环的影响],COTREP于5/12/13的初步报告),并阻碍以纤维的形式再循环(这是有色PET渠道的主要出路)。

[0013] 染料是可溶的,特别是可溶于聚酯材料的天然或合成物质并且用于使其中引入它们的材料着色。通常使用的染料具有不同的性质,并且通常含有O和N型杂原子,以及共轭不饱和度,例如醌、次甲基或偶氮官能团,或分子如吡啶啉酮和喹酞酮(quinophthalone)。

[0014] 颜料是不溶的,特别是不溶于聚酯材料的细碎物质,其用于使其中引入它们的材料着色和/或不透明。用于使聚酯,特别是PET着色和/或不透明的主要颜料是金属氧化物,例如TiO₂、CoAl₂O₄或Fe₂O₃,硅酸盐,多硫化物和炭黑。颜料是尺寸通常为0.1至10μm且主要为0.4至0.8μm的颗粒。通过过滤完全除去这些颜料(这是设想再循环不透明PET所必需的)在技术上是困难的,因为它们具有极高的堵塞能力。

[0015] 因此,有色PET和不透明PET的再循环是极其成问题的。

[0016] 专利申请US2006/0074136描述了通过醇解(glycolysis)解聚有色PET,特别是由绿色PET瓶的回收得到的有色PET的方法。使通过该方法处理的PET原料在180°C至280°C的温度下与乙二醇接触若干小时。解聚步骤结束时获得的醇解产物直接或在过滤后在高于170°C的温度下经活性炭,然后通过用溶剂(其可以是醇如甲醇,或二醇如乙二醇)萃取残余的染料(特别是黄色染料),以及通过降低温度使BHET在萃取溶剂中结晶来纯化。然后通过过滤分离BHET。

[0017] 在专利申请US2015/0105532中,在150-250°C的反应器中,在乙二醇和胺催化剂和醇存在下,以间歇模式,通过醇解解聚消费后PET,所述消费后PET包含各种PET(如透明PET和有色PET如蓝色PET、绿色PET和/或琥珀色PET)的混合物。通过直接过滤,然后在活性炭上吸附,最后通过经离子交换树脂,特别是在80-90°C的温度下,来纯化所得的二酯单体,然后结晶和通过过滤回收。专利申请US 2015/0105532公开了通过在200°C下短程蒸馏获得的二酯单体的另一种纯化方法。

[0018] 专利US 6,642,350又描述了溶解在甲醇或乙二醇中的粗BHET溶液的纯化,包括在40°C至120°C,特别是等于60°C、65°C或80°C的温度下,至少连续地使所述溶液与活性炭、阴离子交换树脂和阳离子交换树脂接触。具体地,该专利表明,在上述条件下单独与活性炭接触尤其不足以使溶液完全脱色,因为残余的颜色(特别是黄色)持续存在,而在连续通过活性炭以及阴离子交换树脂和阳离子交换树脂后不再出现黄色着色。

[0019] 在专利EP0865464中,方法包括在180°C至240°C的温度下在反应器中在二醇,特别是乙二醇存在下解聚有色聚酯,例如绿色PET的步骤,任选地在薄膜蒸发器中蒸发的步骤,在热溶剂中溶解的步骤和过滤以分离出尺寸大于50μm的不溶性杂质的步骤。有色PET中颜料的低比例使得能够通过过滤分离。然而,这种技术不能在更大量颜料(例如存在于不透明

PET中的颜料量)的情况下操作,因为这些颜料迅速堵塞过滤器。

[0020] 专利JP3715812描述了由PET生产精制BHET。该方法包括:在搅拌反应器中在乙二醇和催化剂存在下在180℃下醇解预先通过用水洗涤而预处理的固体形式的PET片料,然后在195-200℃下醇解;后接通过冷却、过滤、吸附和在离子交换树脂上处理而预纯化的步骤。该预纯化步骤被认为是重要的并且在二醇蒸发和BHET纯化之前进行,以防止BHET在后续纯化步骤中再聚合。然而,当原料包含大量非常小的固体颗粒(例如颜料)时,通过过滤和离子交换树脂步骤可能是极其成问题的。

[0021] 最后,专利申请FR 3053691描述了在乙二醇存在下通过醇解解聚聚酯原料的方法,所述聚酯原料包含不透明PET和特别是0.1重量%至10重量%的颜料。在特定的分离步骤和通过吸附纯化步骤之后,得到经纯化的对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(BHET)流出物。然而,通过专利申请FR 3053691中描述的解聚方法得到的BHET流出物可能具有缺陷:尽管通过了吸附剂塔,但得到的BHET流出物尤其经历快速的着色。

[0022] 本发明寻求改进粗二酯单体的纯化,特别是改进现有技术方法例如上述那些方法的纯化步骤,以改进二酯单体的脱色,特别是BHET单体的脱色,尤其是在包含PET的聚酯原料解聚之后获得的二酯单体的脱色。本发明的目的具体地是由粗二酯单体原料,特别是从聚酯废弃物,尤其是PET废弃物的醇解解聚反应得到的粗二酯单体原料,获得高纯度和脱色的二酯单体,特别是BHET单体。

发明内容

[0023] 因此,本发明的目的是纯化粗二酯单体原料的方法,该方法包括:

[0024] a) 混合步骤,其由所述粗二酯单体原料和含水溶剂进料,并且在60℃至150℃的温度下进行,以获得二酯单体含水混合物,调节引入的含水溶剂的量,使得所述粗二酯单体原料占所述二酯单体含水混合物的总重量的20重量%至90重量%;

[0025] b) 吸附步骤,其通过使所述二酯单体含水混合物与至少一种吸附剂在60℃至150℃的温度和0.1至1.0MPa的压力下接触来进行,以获得经纯化的单体流出物。

[0026] 本发明的一个优点在于由粗二酯单体原料,特别是粗BHET原料获得经纯化和脱色的二酯单体流出物,特别是BHET流出物。当其为液体形式时,在根据本发明的方法结束时获得的经纯化的二酯单体流出物有利地对肉眼而言是无色的或接近无色的;当对其进行处理以获得固体形式的流出物时,固体形式的经纯化的二酯单体流出物对肉眼而言是白色固体。有利地,根据本发明的方法使得可以获得经纯化的二酯单体流出物,当其通过紫外-可见光谱法表征时,其在可见光波长范围内,即在400至800nm,不显示任何显著的吸收带(即,不可区别于背景噪声)。非常有利地,在根据本发明的方法结束时获得的经纯化的二酯单体流出物(优选地呈固体形式)具有通过比色法(根据ASTM D6290 2019方法)测定的以CIE 1976L*a*b*参考系统表示的颜色参数,所述参数优选地具有:

[0027] -接近100、更具体地大于90.00、优选地大于92.00(100.00为最大值)的亮度(或照度)参数L*;

[0028] -接近0、更具体地在-1.50和+1.50之间、优选地在-1.00和+1.00之间的参数a*(对应于绿-红轴);以及

[0029] -接近0、更具体地在-2.50和+2.50之间、更具体地在-1.00和+1.50之间的参数b*

(对应于蓝-黄轴)。

[0030] 因此,本发明的一个优点是由粗二酯单体物流获得经纯化和脱色的二酯单体流出物,所述粗二酯单体物流尤其得自通过醇解解聚聚酯废弃物的方法,所述聚酯废弃物通常包含有色PET、不透明PET或甚至多层PET,因此包含颜料和染料。根据本发明的方法由此使得可以除去残余杂质,例如染料和/或有机盐或无机盐,它们可能没有在聚酯解聚下游的分离步骤过程中被除去。

[0031] 然后,这样的二酯单体可以随后(再)聚合,得到与原生聚酯,特别是原生PET没有差别的聚酯聚合物,从而能够应用于原生PET的所有用途。

[0032] 根据本发明的方法非常灵活,并且可以容易地并入任何聚酯(例如PET,包括不透明PET和/或有色PET)解聚(特别是通过醇解)方法的下游,作为纯化直接通过解聚反应获得的二酯单体流出物的步骤,或者在分离二醇(过量引入用于醇解或者在解聚过程中产生的二醇)和/或重质杂质(例如未完全转化的低聚物和颜料)的步骤之后。例如,可以容易地并入根据本发明的方法代替专利申请FR 3053691中描述的方法的脱色步骤。

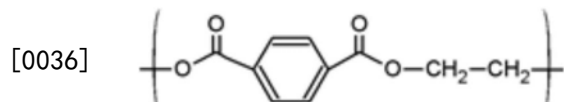
附图说明

[0033] 图1显示了对于通过实施例1、2和3中描述的方法产生的流出物,在550nm和700nm之间获得的紫外-可见光谱。

[0034] 图2显示了对于通过实施例1中描述的方法产生的流出物,在350nm和850nm之间获得的紫外-可见光谱。

具体实施方式

[0035] 根据本发明,聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚(对苯二甲酸乙二醇酯),也简称为PET,具有下式的包含对苯二甲酸二酯的基本重复单元:



[0037] 通常,PET是通过将对苯二甲酸(PTA)或对苯二甲酸二甲酯(DMT)与乙二醇的缩聚而获得的。

[0038] 根据本发明,术语“单体”或“二酯单体”有利地表示聚酯聚合物的重复单元,并且定义为二羧酸(优选芳族二羧酸,优选对苯二甲酸)与二醇(优选包含2至12个碳原子,优选2至4个碳原子,优选的二醇是乙二醇)的二酯。更特别地,“单体”或“二酯单体”对应于根据本发明的方法的目标产物。因此,根据本发明的一个实施方案,“单体”或“二酯单体”,本发明的目标产物,具有以下类型的化学式: $\text{HOC}_n\text{H}_{2n}-\text{CO}_2-(\text{Aro})-\text{CO}_2-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$,其中 $n=2-12$,优选 $n=2-4$,且 $-(\text{Aro})-=-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ 表示芳环。优选地,术语“单体”或“二酯单体”表示化学式为 $\text{HOC}_2\text{H}_4-\text{CO}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 的对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(BHET),其中 $-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ 表示芳环。

[0039] 术语“低聚物”通常表示小尺寸的聚合物,通常由2至20个基本重复单元组成。根据本发明,术语“酯低聚物”或“BHET低聚物”表示包含2至20个,优选2至5个式 $[-\text{O}-\text{CO}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-]$ 的基本重复单元的对苯二甲酸酯低聚物,其中 $-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ 是芳环。

[0040] 根据本发明,术语“二醇(diol)”和“二元醇(glycol)”无差别地使用,并且对应于包含2个羟基-OH基团和优选包含2至12个碳原子,优选2至4个碳原子的化合物。优选的二醇是乙二醇,也称为单乙二醇或MEG。

[0041] 因此,本发明方法步骤中任选使用的二醇或二醇流出物流由此优选以所述二醇或二醇流出物流的总重量的大于40重量%,优选大于50重量%,优选大于或等于60重量%的量包含乙二醇(或MEG)。

[0042] 术语“染料”定义了可溶于聚酯材料并用于使其着色的物质。染料可以是天然或合成来源的。

[0043] 根据本发明,术语“颜料”,更特别是使得不透明和/或着色的颜料,定义了特别地不溶于聚酯材料的细碎物质。颜料为固体颗粒形式,其尺寸通常为0.1至10 μm ,主要为0.4至0.8 μm 。它们通常是无机性质的。通常使用的颜料,特别是用于使得不透明的颜料,是金属氧化物,如 TiO_2 、 CoAl_2O_4 或 Fe_2O_3 ,硅酸盐,多硫化物和炭黑。

[0044] 根据本发明,“在……和……之间(of between...and...)”和“……至……(between...and...)”的表述是等同的,并且表示区间的限值包括在所描述的值的范围内。如果不是这种情况,并且如果限值没有包括在所描述的范围,则本发明将给出这样的澄清。

[0045] 出于本发明的目的,给定步骤的参数的各种范围,例如压力范围和温度范围,可以单独使用或组合使用。例如,在本发明的含义内,优选压力值的范围可以与更优选温度值的范围组合。

[0046] 在下文中,可以描述本发明的具体实施方案。当技术上可行时,它们可以单独实施或组合在一起实施而不限制组合。

[0047] 术语“上游”和“下游”应当理解为取决于方法中物流的总体流动。

[0048] 根据本发明,压力是绝对压力,并以MPa或MPa绝压(或MPa abs)给出。

[0049] 原料

[0050] 根据本发明的方法由粗二酯单体原料进料。

[0051] 所述粗二酯单体原料有利地包含至少70.0重量%,优选至少85.0重量%,优选至少95.0重量%,优选至少99.0重量%,非常优选至少99.9重量%的二酯单体,优选对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(或BHET),100.0重量%代表原料中二酯单体的最大值。粗二酯单体原料还可以包含杂质,优选其可溶于二酯单体。这些杂质也可以称为残余杂质。这些是例如通常用于使聚酯聚合物材料着色的染料、有机盐或无机盐、或二羧酸(优选芳族二羧酸和优选对苯二甲酸)与至少一种二醇二聚物或三聚物(所述二醇是形成目标二酯单体的二醇,所述二醇二聚物或三聚物优选包含4至36个碳原子,优选4至8个碳原子,例如二乙二醇)的酯类型的化合物(一种这样的杂质是例如对苯二甲酸2-(2-羟基乙氧基)乙酯2-羟乙酯,其是对苯二甲酸与乙二醇和二乙二醇的酯)。更特别地,染料类型的杂质可以占粗二酯单体原料的总重量的至多1重量%(即,小于1重量%),优选至多0.1重量%,优选至多0.05重量%,且特别是粗二酯单体原料的总重量的至少1重量ppm。其它杂质,特别是二羧酸与至少一种二醇二聚物或三聚物的酯类型,可以占粗二酯单体原料的总重量的总计至多15.0重量%,优选至多10.0重量%,优选至多5.0重量%,且特别是粗二酯单体原料的总重量的至少10重量ppm。

[0052] 粗二酯单体原料可以任选地进一步包含溶剂,例如一元醇,特别是甲醇或乙醇,或

二醇,更特别是乙二醇。粗二酯单体原料可以特别包含至多30.0重量%,优选至多15.0重量%,优选至多5.0重量%,优选至多1.0重量%,非常优选至多0.1重量%的溶剂,更特别是二醇如乙二醇,或仅痕量溶剂,特别是小于500重量ppm的溶剂,优选二醇,特别是乙二醇。粗二酯单体原料也可不包含任何溶剂。

[0053] 根据本发明的一个优选实施方案,粗二酯单体原料得自通过醇解解聚聚酯原料的方法,所述聚酯原料特别是通常包含有色PET和/或不透明PET,和任选地多层PET的聚酯废弃物原料。更特别地,粗二酯单体原料可以直接或间接得自包含有色PET和/或不透明PET的聚酯原料在二醇(优选乙二醇)存在下的解聚,术语“间接得自”是指解聚方法包括预纯化在二醇存在下通过解聚反应获得的反应流出物的步骤,例如分离用于醇解的过量二醇或在解聚过程中产生的二醇的步骤,和/或分离重质杂质例如未完全转化的低聚物的步骤,和/或分离离子物类(例如通过经离子交换树脂)的步骤,术语“直接得自”是指解聚方法不包括这样的预纯化步骤。

[0054] 根据本发明的一个非常特别的实施方案,进料到根据本发明的纯化方法中的粗二酯单体原料得自解聚方法,例如在专利申请FR 3053691中描述的方法,并且其中根据本发明的纯化方法代替所描述的脱色步骤。

[0055] 纯化方法

[0056] 粗二酯单体原料的纯化有利地通过吸附粗二酯单体的含水溶液来进行。

[0057] 因此,根据本发明的方法至少包括用于将二酯单体原料与含水溶剂混合的步骤a),通过使所得二酯单体含水混合物与至少一种吸附剂接触来进行的吸附步骤b),以获得经纯化的二酯单体流出物。

[0058] 根据本发明的方法可以任选地包括用于分离二酯单体以获得分离的经纯化的二酯单体流出物和废含水溶剂流出物的步骤c)。根据本发明的方法还可以任选地包括用于结晶二酯单体的附加步骤c*),优选位于吸附步骤b)的下游,有利地位于任选的分离步骤c)的上游。

[0059] 混合步骤a)

[0060] 有利地,混合步骤a)由粗二酯单体原料和含水溶剂进料,所述粗二酯单体原料优选包含BHET。步骤a)使得可以获得二酯单体含水混合物。

[0061] 含水溶剂有利地包含水,优选至少50重量%的水,优选至少75重量%的水,优选至少90重量%的水,还更优选至少97重量%的水,优选至少99重量%的水,最大值为100重量%的水(也就是说,含水溶剂有利地包含100重量%的水或更少,特别是50重量%至100重量%,优选75重量%至100重量%,优选90重量%至100重量%,更优选97重量%至100重量%,优选99重量%至100重量%的水)。任选地,除了水之外,含水溶剂可以包含其它水混溶性化合物,例如醇、二醇、酸等类型的水混溶性化合物。含水溶剂还可以包含少量的离子和/或无机盐,通常以小于1重量%的量包含离子和/或无机盐。优选地,含水溶剂包含至少99重量%的水,特别是至多100重量%的水,并且可以任选地包含离子和/或无机盐。根据本发明的一个优选实施方案,向混合步骤a)进料的含水溶剂包含全部或部分含水溶剂流出物,优选由全部或部分含水溶剂流出物组成,所述含水溶剂流出物任选地经纯化,得自任选的分离步骤c)的出口处获得的废含水溶剂流出物,并且任选地通过根据本发明的方法外部的溶剂供料补充。

[0062] 优选地,调节引入的含水溶剂的量,使得粗二酯单体原料占二酯单体含水混合物的总重量的20重量%至90重量%,优选30重量%至80重量%,优选40重量%至75重量%,还更优选40重量%至60重量%。

[0063] 有利地,混合步骤a)在60°C至150°C,优选70°C至120°C,优选75°C至110°C的温度下进行,优选在0.1至1.0MPa,优选0.1至0.8MPa,优选0.1至0.5MPa的压力下进行。

[0064] 在所述混合步骤a)之前,可以加热含水溶剂,优选在进行混合步骤a)的温度下,特别是在60°C至150°C,优选70°C至120°C,优选75°C至110°C的温度下加热含水溶剂。优选地,粗二酯单体原料在所述粗二酯单体原料至少部分地,优选完全地,处于液体或熔融形式的温度下进料至混合步骤a)。非常有利地,在混合步骤a)之前,可以加热粗二酯单体原料,优选在大于或等于110°C,优选大于或等于120°C,并且优选小于或等于220°C,优选小于或等于200°C的温度下加热粗二酯单体原料。因此,粗二酯单体原料(其优选包含BHET)有利地在大于或等于110°C,优选大于或等于120°C,并且优选小于或等于220°C,优选小于或等于200°C的温度(或入口温度)下进料至混合步骤a)。

[0065] 混合步骤a)可以使用本领域技术人员已知的任何混合设备,例如静态或动态混合器,特别是静态混合器。

[0066] 在步骤a)结束时获得的二酯单体含水混合物有利地是二酯单体(特别是BHET)可溶于其中的均相混合物。

[0067] 吸附步骤b)

[0068] 在步骤a)结束时获得的二酯单体含水混合物进料至吸附步骤b)。吸附步骤b)通过使二酯单体含水混合物与至少一种吸附剂(特别是固体吸附剂)接触来进行,有利地在60°C至150°C,优选70°C至120°C,优选75°C至110°C的温度下进行,非常有利地在0.1至1.0MPa,特别是0.1至0.8MPa,更特别是0.1至0.5MPa的压力下进行。

[0069] 吸附步骤b)有利地使用至少一个吸附单元(也称为吸附序列),优选一至十个吸附单元,优选一至四个吸附单元,每个吸附单元有利地相对于彼此并联操作。有利地,每个吸附工段包括至少一个吸附器,优选最多四个吸附器,每个吸附器例如为反应器或塔。非常有利地,吸附步骤的每个吸附器中的停留时间优选为20分钟至40小时,优选1小时至30小时,优选1小时至20小时。停留时间在此定义为所讨论的吸附器的内部体积与来自混合步骤a)的二酯单体含水混合物的体积流量之间的比。

[0070] 吸附步骤b)使用至少一种吸附剂,特别是固体吸附剂,优选至多五种不同的吸附剂。根据一个非常特别的实施方案,吸附步骤b)使用一种或两种不同的吸附剂。根据本发明,当吸附剂的性质和/或组成和/或粒度和/或结构特征如孔体积不同时,则认为它们是不同的。优选地,不同的吸附剂具有不同的性质。特别地,可能有利的是将几种不同的吸附剂,特别是不同性质的吸附剂组合,以优化残余杂质的去除,特别是残余染料或残余盐的去除,这些杂质本身可能具有非常不同的性质。具体地,聚酯废弃物(例如PET包装或塑料瓶废弃物,通过所述废弃物的解聚,由其可以获得通过根据本发明的方法处理的粗二酯单体原料)可包含非常大量的有色PET和/或不透明PET和因此非常大量的不同染料化合物。粗二酯单体原料的着色也可能源自解聚方法(由所述解聚方法可以得到粗二酯单体原料)的各个步骤(例如废弃物调理步骤和/或解聚反应步骤)过程中聚酯废弃物中包含的化合物的降解或转化。

[0071] 当吸附步骤b)使用两种至五种不同的吸附剂时,所述不同的吸附剂处于混合物中或串联置于一个吸附器或若干吸附器中,有利地在同一个吸附单元中。优选地,当吸附步骤b)使用两种至五种不同的吸附剂时,所述不同的吸附剂相对于彼此串联,有利地在同一个吸附单元中,并且更优选地,每种吸附剂在串联或并联(优选串联)放置的不同吸附器中,有利地在同一个吸附单元中。

[0072] 有利地,(一种或多种)吸附剂(特别是固体吸附剂)选自活性炭、氧化铝和粘土。活性炭例如从石油焦、从烟煤或从任何其它化石来源获得,或者从生物质如木材、椰子或任何其它生物质来源获得。也可以混合各种原材料,以获得可在所述吸附步骤b)中用作吸附剂的活性炭。粘土可以是层状双氢氧化物或天然或转化的粘土,例如本领域技术人员称为脱色土的那些。优选地,至少一种吸附剂是活性炭。因此,当吸附步骤b)使用单一类型的吸附剂时,所述吸附剂是活性炭,当吸附步骤b)使用两种或更多种不同的吸附剂时,一种吸附剂是活性炭,其它吸附剂是另一种活性炭、氧化铝和/或粘土,优选活性炭和/或粘土,更特别是粘土。

[0073] 优选地,吸附步骤b)中使用的每种吸附剂具有通过水银孔隙率测定法测定的大于或等于0.25ml/g,优选大于或等于0.40ml/g,更优选大于或等于0.50ml/g,并且优选小于或等于5ml/g的孔体积(V_p)。

[0074] 优选地,以下述模式进行吸附步骤b),有利地在每个吸附单元中:

[0075] -以流通式(flow-through)固定床(或固定床)模式,即在至少一个包括(一种或多种)吸附剂的固定床的吸附器中,特别是在至少一个(一种或多种)吸附剂的塔中,其可以以上流或下流模式,优选以上流模式操作,或

[0076] -以搅拌模式,有利地在至少一个连续搅拌反应器中,也称为连续搅拌釜式反应器(CSTR)。

[0077] 在至少一个CSTR型搅拌反应器中以搅拌模式进行吸附步骤b)的情况下,(一个或多个)反应器之后是用于回收悬浮在所处理的液体中的所述(一种或多种)吸附剂的过滤系统。优选地,以流通式固定床模式进行吸附步骤b),有利地在每个吸附单元中。

[0078] 优选地,在吸附步骤b),有利地在每个吸附单元中,以流通式固定床模式使用至少两种不同的吸附剂的情况下,所述吸附剂可以:

[0079] -全部存在于每个吸附器或塔中,以混合物或连续的固定床形式使用,或

[0080] -各自用于吸附工段中,所述工段相对于彼此串联放置,有利地在每个吸附单元中,每个吸附工段由一个至四个、优选两个至四个固定床吸附剂塔组成。

[0081] 非常有利地,吸附步骤b),有利地每个吸附单元或每个吸附工段,使用(一种或多种)相同吸附剂的数个固定床塔,特别是至少两个固定床塔,优选两个至四个固定床塔。当吸附步骤b),有利地在每个吸附单元或一个吸附工段中,使用(一种或多种)相同吸附剂的两个塔时,吸附步骤b),有利地在每个吸附单元或吸附工段中,可根据“切换(swing)”操作模式操作,其中一塔在线而另一塔备用。当在线塔中的吸附剂失效时,将该塔隔离,而将备用塔置于在线。然后,可以将隔离塔的失效吸附剂原位再生和/或用新鲜的吸附剂替换,以便一旦另一塔被隔离,则将其再次重新置于在线。吸附剂塔的另一操作模式是具有至少两个串联操作的塔,有利地在每个吸附单元中:当领先的塔(即,串联的第一塔)的吸附剂失效时,将该第一塔隔离,并且将失效的吸附剂原位再生或用新鲜的吸附剂替换,然后将所述塔

在串联的塔的最后位置重新置于在线,以此类推。这种操作被称为“领先-滞后(lead-lag)”。非常优选地,吸附步骤b),有利地在每个吸附单元或每个吸附工段中,使用至少两个相同吸附剂的塔,优选两个至四个相同吸附剂的塔,优选两个相同吸附剂的塔,以“领先-滞后”模式操作。

[0082] 至少两个相同吸附剂的塔的组合,有利地在每个吸附单元中,使得尤其可以补救吸附剂的可能快速的饱和和/或堵塞。具体地,至少两个吸附剂塔的存在有利于吸附剂的替换和/或再生,有利地不停止运行吸附单元,或甚至方法,由此使得可以降低堵塞的风险,防止由于吸附剂饱和而造成的单元的停工,管理成本和限制吸附剂的消耗,同时确保经纯化的二酯单体的连续生产。至少两个吸附剂塔的这种组合,特别是以“领先-滞后”模式操作,有利地在每个吸附单元中,还使得可以最大化所述吸附剂的吸附容量。

[0083] 在本发明的一个非常特别的实施方案中,其中吸附步骤b)使用两种不同的吸附剂,有利地在每个吸附单元中,吸附步骤b)非常优选包括第一吸附工段和第二吸附工段,所述第一吸附工段包括至少两个,优选2至4个以切换或领先-滞后模式操作的活性炭固定床塔,所述第二吸附工段包括至少两个,优选2至4个特别以切换或领先-滞后模式操作的另一种吸附剂的固定床塔,所述另一种吸附剂优选选自另一种活性炭或粘土,并且所述第二吸附工段置于固定床活性炭塔的第一工段的上游或下游。

[0084] 用于吸附步骤b)中的每种吸附剂优选为粒料、挤出物或粉末的形式。优选地,

[0085] -当吸附步骤b)以流通式固定床模式进行时,每种吸附剂为粒料或挤出物的形式,和

[0086] -当吸附步骤b)在CSTR型搅拌反应器中进行时,每种吸附剂为粉末的形式。

[0087] 所述至少一种吸附剂的大小,特别是当其为粒料或挤出物的形式时,使得所述至少一种吸附剂的最小尺寸(对应于基于粒料或多叶形(polylobal)挤出物外接的圆的直径或基于圆柱形挤出物外接的圆柱的直径;该尺寸也称为“直径”)优选为0.1至5mm,优选0.3至2mm。例如,由Cabot Norit出售的直径为0.8mm的活性炭挤出物或由Chemviron出售的在0.4至1.7mm的粒度范围内的粒料可适合作为吸附剂。

[0088] 根据本发明的方法还可有利地包括再生吸附步骤b)的所述(一种或多种)吸附剂的阶段。

[0089] 在吸附步骤b)结束时获得经纯化的单体流出物。它可以进料至任选的分离步骤c)或任选的结晶步骤c*)。

[0090] 任选的结晶步骤c*)

[0091] 根据本发明的方法可以任选地包括用于使二酯单体结晶的步骤c*),优选位于吸附步骤b)的下游,非常有利地位于任选的分离步骤c)的上游。有利地,结晶步骤c*)使用至少一个固体产生工段。任选的结晶步骤c*)使得可以获得固体二酯单体的含水悬浮液。

[0092] 该任选的结晶步骤具有双重效果:这使得可以促进固体形式的经纯化的二酯单体与废含水溶剂流出物的分离,并且还改进二酯单体的纯化。

[0093] 根据本发明的一个优选实施方案,该方法包括在吸附步骤b)下游且非常有利地在任选的分离步骤c)上游的结晶步骤c*)。根据本发明的另一个实施方案,该方法可以包括在吸附步骤b)下游的两个至四个结晶步骤c*),每个步骤后接如下文所述的任选的分离步骤c)。

[0094] 根据本发明的另一个实施方案,该方法可以包括在吸附步骤b)上游且有利地在混合步骤a)上游的至少一个结晶步骤c*)。在后一个实施方案中,结晶步骤c*)包括固体产生工段和固-液分离工段,所述固体产生工段由任选地过滤的粗二酯单体原料和如下所述的结晶溶剂进料,所述固-液分离工段用于分离在固体产生工段中形成的固体,然后将分离的固体送至混合步骤a),在该混合步骤中所述固体将溶解在含水溶剂中。

[0095] 有利地位于吸附步骤b)下游的任选的结晶步骤c*),更特别是固体产生工段,由来自吸附步骤b)的经纯化的单体流出物进料。结晶步骤c*)可以任选地进一步包括用于过滤来自吸附步骤b)的经纯化的单体流出物的工段,该工段位于固体产生工段的上游。

[0096] 任选地,固体产生工段还可以用与引入到混合步骤a)中的含水溶剂相同或不同的结晶溶剂进料。结晶溶剂有利地选自:水;含水溶剂,其包含至少50重量%,优选至少75重量%,优选至少90重量%,还更优选至少97重量%,优选至少99重量%的水;一元醇,优选具有1至12个碳原子,如甲醇或乙醇;二醇,优选具有1至12个碳原子;醚;醛;酯;烃,优选芳族烃,例如单芳族化合物;以及属于相同化学族或不同化学族的这些化合物中的至少两种的混合物。优选地,结晶溶剂选自:水;含水溶剂,其包含至少50重量%,优选至少75重量%,优选至少90重量%,还更优选至少97重量%,优选至少99重量%的水;具有1至12个碳原子的一元醇,例如甲醇或乙醇;具有1至12个碳原子的二醇,优选乙二醇;单芳族化合物,例如二甲苯;及其混合物。优选地,结晶溶剂与引入到混合步骤a)中的含水溶剂相同。

[0097] 根据本发明的一个优选实施方案,结晶溶剂包含全部或部分含水溶剂流出物,优选由全部或部分含水溶剂流出物组成,所述含水溶剂流出物任选地经纯化,得自任选的分离步骤c)的出口处获得的废含水溶剂流出物,任选地通过根据本发明的方法外部的溶剂供料补充。

[0098] 优选地,当引入结晶溶剂时,调节引入到固体产生工段中的结晶溶剂的量,使得进料至该方法,特别是该方法的混合步骤a)的粗二酯单体原料占所述固体产生工段中的混合物(即,包含粗二酯单体原料、引入到混合步骤a)中的含水溶剂和结晶溶剂的混合物)的总重量的1重量%至75重量%,优选5重量%至45重量%,优选15重量%至35重量%。

[0099] 在所述固体产生工段之前,可以将全部或部分结晶溶剂加热,优选加热到进行吸附步骤b)的温度,或冷却,特别是带到优选0°C至120°C,优选5°C至100°C,优选10°C至90°C的温度。

[0100] 有利地,任选的结晶步骤c*)的固体产生工段在0°C至100°C,优选5°C至80°C,优选10°C至70°C的温度下操作(即,使得来自所述固体产生工段的流出物的温度为0°C至100°C,优选5°C至80°C,优选10°C至70°C)。更精确地,在固体产生工段中,将来自吸附步骤b)的经纯化的单体流出物任选地以与结晶溶剂的混合物形式从进行吸附步骤b)的温度,即从60°C至150°C,优选70°C至120°C,优选75°C至110°C的温度,冷却至0°C至100°C,优选5°C至80°C,优选10°C至70°C的温度。

[0101] 冷却可以根据本领域技术人员已知的任何方法来实施。例如,在间歇模式中,可以在不调节温度下降的情况下(即,没有强加的控温速率(temperature ramp));因此仅控制初始温度和最终温度)或根据至少一个降温速率,特别是根据5°C至30°C/小时,更特别地8°C至15°C/小时的降温速率,或根据连续链接在一起的两种模式,即,对于冷却的一部分没有控制,而对于冷却的另一部分则根据降温速率,来实现温度的冷却。根据另一个实例,冷却

可以简单地归因于将待冷却的物流,即来自吸附步骤b)的经纯化的单体流出物或包含经纯化的单体流出物和结晶溶剂的混合物引入到具有有利地适应待冷却的物流的流量的体积的储槽中,并且使该储槽保持在0℃至100℃,优选5℃至80℃,优选10℃至70℃的温度下。

[0102] 固体产生工段有利地在0.00001至1.00MPa,优选0.0001至0.50MPa,优选0.001至0.20MPa的压力下操作。根据本发明的一个具体实施方案,固体产生工段在真空下操作,优选在0.0001至0.10MPa,优选0.001至0.01MPa的压力下操作。根据另一个具体实施方案,固体产生工段有利地在夹套反应器中在0.01至1.00MPa,优选0.05至0.20MPa的压力下,优选在大气压下,即在0.10MPa下操作。

[0103] 根据本发明的一个优选实施方案,将作为结晶溶剂的水与来自步骤b)的经纯化的单体流出物混合,并且固体产生工段在使得来自所述固体产生工段的流出物的温度为5℃至50℃,优选10℃至40℃的条件下操作。

[0104] 根据本发明的另一个优选实施方案,引入并与来自步骤b)的经纯化的单体流出物混合的结晶溶剂是乙二醇,并且固体产生工段在使得来自所述固体产生工段的流出物的温度为5℃至50℃,优选10℃至40℃的条件下操作。

[0105] 有利地,固体产生工段的目的是使二酯单体(优选BHET)至少部分固化,即结晶或沉淀。因此,固体产生工段包括通过本领域技术人员已知的任何沉淀或结晶技术进行的沉淀或结晶阶段,并且优选由其组成。固体产生工段优选是用于结晶的工段,例如通过冷却或通过浓缩,其在本领域技术人员已知的任何设备中进行,如例如在期刊Techniques de l'Ingénieur,"Cristallisation industrielle-Aspects pratiques"[工业结晶-实践方面],ref.J2788 V1中所限定的那样,随后进行液-固分离。

[0106] 有利地,产生固体的工段(优选通过结晶)包括一个或多个串联或并联操作的结晶操作,其间歇或连续进行,优选连续进行。

[0107] 任选的结晶步骤c*)的固体产生工段使得可以获得非均相流出物,更特别是固体二酯单体的含水悬浮液,其包含二酯单体的固相和可包含可能的残余杂质(如残余染料)的液相,所述残余杂质仍然存在于由吸附步骤b)产生的经纯化的单体流出物中。有利地,将在任选的结晶步骤c*)结束时获得的固体二酯单体的含水悬浮液送至分离步骤c)。

[0108] 任选的分离步骤c)

[0109] 纯化方法可以包括,优选包括,位于步骤b)下游的分离步骤c)。当根据本发明的方法包括这样的步骤时,有利地将来自吸附步骤b)的经纯化的单体流出物或在任选的结晶步骤c*)结束时获得的固体二酯单体的含水悬浮液进料至任选的分离步骤。

[0110] 当将分离步骤c)并入根据本发明的方法中时,其有利地使得可以分离经纯化的二酯单体流出物和废含水溶剂流出物。

[0111] 任选的分离步骤c)可以有利地使用本领域技术人员已知的任何分离技术。任选的分离步骤c)可以例如使用通过蒸馏和/或蒸发含水溶剂进行的分离,以便一方面获得分离的经纯化的二酯单体流出物,另一方面获得包含含水溶剂的废含水溶剂流出物。根据另一个实施方案,特别是当根据本发明的方法包括结晶步骤c*),特别是在吸附步骤b)下游的结晶步骤c*)时,任选的分离步骤c)可以使用固-液分离,例如通过过滤、通过倾析和/或离心的分离,以便从结晶步骤c*)结束时得到的固体二酯单体的含水悬浮液的液相中分离有利地呈晶体形式的固体二酯单体,优选BHET晶体。由此分离的固体二酯单体构成分离的经纯

化的二酯单体流出物,液相构成废含水溶剂流出物。

[0112] 非常有利地,本领域技术人员调节任选的分离步骤c)中的温度和压力,以便令人满意地分离经纯化的二酯单体流出物和废含水溶剂流出物。根据其中任选的分离步骤c)使用固-液分离的实施方案,进行步骤c)的温度为0°C至100°C,优选5°C至80°C,优选10°C至50°C不等,并且压力优选为0.0001至0.50MPa,优选0.001至0.20MPa不等。

[0113] 根据本发明的一个具体实施方案,优选通过过滤或离心以固体形式回收的分离的经纯化的二酯单体流出物可以另外有利地经历所有或一些以下操作,进行一次或多次而没有预定时间顺序:用与进料至混合工段或任选地固体产生工段的溶剂相同或不同的溶剂冲洗;另外的过滤或离心;通过本领域技术人员已知的任何方法,例如通过蒸发干燥,除去残余溶剂;成型,例如成型为粉末或粒料;和储存固体。

[0114] 根据本发明的另一个实施方案,回收分离的经纯化的二酯单体流出物,优选通过过滤或离心,然后将其直接送至(即没有储存固体的阶段)本领域技术人员已知的聚合步骤,在聚合反应之前,任选地使用用水或二醇流出物(例如乙二醇流出物)冲洗固体经纯化的二酯单体流出物的操作,优选用水冲洗的操作,随后加热冲洗过的固体以便熔融。

[0115] 非常有利地,在根据本发明的方法结束时获得的经纯化的二酯单体流出物或分离的经纯化的二酯单体流出物是:当其为液体形式时,肉眼观察是无色或几乎无色的;当其呈固体形式时为白色。根据本发明的纯化方法包括吸附二酯单体水溶液的步骤b),和任选的使所述二酯单体结晶的步骤c*),由此使得可以令人满意地将粗二酯单体原料纯化和脱色,即使所述粗二酯单体原料来源于包含大量有色PET和/或不透明PET的聚酯原料的聚合方法。具体地,二酯单体原料中存在的杂质(例如染料)至少部分地保持被吸附剂捕获,和/或对于至少一个其它部分,溶解在该方法过程中引入的含水溶剂或溶剂混合物中,并且还可能存在于任选分离的废含水溶剂流出物中。

[0116] 非常有利地,在根据本发明的方法结束时获得的经纯化的二酯单体流出物或分离的经纯化的二酯单体流出物优选包含基于干重(即,相对于所述经纯化或分离的二酯单体流出物中包含的固体)计至少90重量%,优选至少95重量%,优选至少98重量%的二酯单体(即,根据本发明的方法的目标产物),优选BHET。在根据本发明的纯化方法结束时获得的经纯化的二酯单体流出物或分离的经纯化的二酯单体流出物可以非常有利地包含基于干重(即,相对于所述流出物的固体)计小于5重量%,优选1重量%和优选小于0.5重量%的二羧酸与至少一种二醇二聚物或三聚物的酯类型的杂质,例如衍生自二乙二醇的酯化合物。

[0117] 在该方法结束时获得的经纯化的二酯单体流出物或分离的经纯化的二酯单体流出物可以通过紫外-可见光谱法表征,以便鉴定在可见光范围(特别是在400至800nm)内吸收带的存在。根据该表征方法,经纯化的二酯单体流出物或分离的经纯化的二酯单体流出物优选通过紫外-可见光谱法,特别是在400至800nm,有利地在液体介质中,即有利地在稀释或溶解于合适的溶剂中(优选以0.1重量%至10重量%)之后,在环境温度下,使用常规的实验室台式紫外-可见光谱仪来表征。乙醇可以用作合适的溶剂,能够稀释或溶解经纯化的二酯单体流出物或分离的经纯化的二酯单体流出物的样品。可以使用具有常规1厘米或1英寸光程长度的比色皿。优选地,二酯单体流出物或分离的经纯化的二酯单体流出物的紫外-可见光谱借助于在乙醇中以5重量%制备的所述二酯单体流出物的溶液和具有1英寸光程长度的比色皿来测定。根据该方法,通过根据本发明的方法获得的经纯化或分离的二酯单

体流出物有利地表现出优选在可见光波长(400-800nm)范围内,尤其在550至650nm范围内不显示任何显著的吸收带(即,不可区别于背景噪声)的光谱。实际上,令人惊讶的是,根据本发明的包括在水中吸附的步骤的方法使得可以有效地消除吸收通常在550和650nm之间的可见光的蓝色染料。

[0118] 在该方法结束时获得的经纯化的二酯单体流出物或分离的经纯化的二酯单体流出物还可以根据如ASTM D6290 2019中所述的比色法来表征。选择的光源是光源D65,以反射和排除镜面模式,10°标准观察角(observer)进行测量。测量结果以CIE L*a*b*参考系统表示。根据比色法,通过根据本发明的方法获得的二酯单体流出物或分离的经纯化的二酯单体流出物(优选呈固体形式)有利地表现出具有以下参数的CIE L*a*b*参考系统:

[0119] -接近100、更具体地大于90.00、优选地大于92.00(100.00为最大值)的亮度(或照度)参数L*;

[0120] -接近0、更具体地在-1.50和+1.50之间、优选地在-1.00和+1.00之间的参数a*(对应于绿-红轴);以及

[0121] -接近0、更具体地在-2.50和+2.50之间、更具体地在-1.00和+1.50之间的参数b*(对应于蓝-黄轴)。

[0122] 在任意的步骤c)结束时获得的废含水溶剂流出物包含全部或部分引入到混合步骤a)中的含水溶剂和任选地引入到任意的结晶步骤c*)中的结晶溶剂。它还可以包含染料和/或其它残余杂质。优选地,废含水溶剂流出物包含小于20重量%,优选小于15重量%,优选小于10重量%,优选小于5重量%的二酯单体(即目标产物),优选BHET单体。

[0123] 然后,可以将废含水溶剂流出物至少部分地直接再循环至方法的混合步骤a)和/或任意的结晶步骤c*)。还可以至少部分地处理废含水溶剂流出物,以便特别地分离染料和/或杂质(例如通过吸附),并由此回收经纯化的含水溶剂,然后将其至少部分地再循环至方法的混合步骤a)和/或任意的结晶步骤c*)。当引入结晶溶剂并且所述结晶溶剂与引入到混合步骤a)中的溶剂不同时,除了染料和/或杂质的分离之外,废含水溶剂流出物还可以经历溶剂分离操作(例如通过蒸馏或倾析),以便随后获得两种单独的溶剂,一种能够再循环至混合步骤a),第二种能够再循环至结晶步骤c*)的固体产生工段。

[0124] 因此,可以在根据本发明的方法结束时获得的经纯化的二酯单体流出物或分离的经纯化的二酯单体流出物直接或间接地进料至本领域技术人员已知的聚合步骤,以生产聚酯聚合物,优选PET或PET-基共聚酯,所述聚酯聚合物与相应的原生树脂没有区别。根据目标(共)聚合物,除了经纯化的二酯单体流出物或分离的经纯化的二酯单体流出物之外,还可以将乙二醇、对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯、或任何其它单体进料至所述聚合步骤。

[0125] 以下附图和实施例说明本发明,但不限制其范围。

[0126] 实施例

[0127] 在下面的实施例中,生产粗BHET原料的步骤相同并如下所述。

[0128] 从收集和分拣渠道获得特别地包含20重量%的不透明PET的聚酯原料用于处理。将4kg/h的所述聚酯原料的片料(包含20重量%的不透明PET,其含有6.2重量%的TiO₂颜料)加热到250°C的温度,然后与11.5kg/h的乙二醇(MEG)一起注入到保持在250°C的第一搅拌反应器中,然后注入到保持在220°C的第二和第三搅拌反应器中。反应器保持在0.4MPa的压力下。停留时间(定义为反应器中的液体体积与进入反应器的液体体积流量总和的比)在

第一反应器中设定为20分钟,在第二和第三反应器中设定为2.1小时。在第三反应器的出口处,反应流出物由67.7重量%的绝大部分由乙二醇(MEG)组成(即,包含95重量%或更多的MEG)的二醇、25.8重量%的绝大部分由对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(BHET)组成(即,包含95重量%或更多的BHET)的二酯单体、0.32重量%的TiO₂和6.1重量%的重质化合物(尤其包括二聚物和/或低聚物)组成。

[0129] 通过在连续的两个在180℃至120℃的温度和0.04MPa至0.004MPa的压力下的闪蒸容器,后接在175℃和0.0005MPa下操作的薄膜蒸发器中蒸发来分离存在于反应流出物中的二醇。在该蒸发步骤结束时,回收10.46kg/h的富含MEG的物流和5.02kg/h的富含BHET的液体物流。富含BHET的液体物流,对应于液体单体流出物,由79.6重量%的BHET二酯单体、0.6重量%的MEG和1.0重量%的TiO₂以及18.8重量%的尤其包括BHET二聚物的重质化合物组成。

[0130] 然后将富含BHET的液体物流注入到在20Pa的压力下操作的短程蒸发器(也称为短程蒸馏)中。在215℃下的热油使得BHET蒸发,其随后在130℃下的短程蒸发器中冷凝,得到作为短程蒸发器的馏出物的BHET液体物流,其流量为3.8kg/h。在短程蒸发器中的停留时间为1分钟。在短程蒸发器的出口处回收的BHET液体物流对应于粗BHET,其是用于下面的实施例1、2和3中描述的纯化方法的原料。它由99重量%的BHET二酯单体组成,并且不含任何痕量的TiO₂。重质残余物作为来自短程蒸发器的残余物回收,其流量为1.19kg/h,包含16.7重量%的BHET二酯单体、79.2重量%的BHET低聚物和4.1重量%的TiO₂。

[0131] 实施例1-根据本发明

[0132] 将粗BHET压缩至0.15MPa,并进料至混合工段,还向所述混合工段中进料水物流。调节水进料流量,使得粗BHET占混合物(粗BHET+水)的50重量%。所述混合工段在90℃,0.15MPa的压力下操作。

[0133] 然后将所得混合物进料至由两个各自填充有吸附剂(即,具有吸附剂的固定床)的塔组成的吸附工段。吸附工段在90℃,0.15MPa的压力下操作。其中一塔投入生产(即,其处于运行中),另一塔保留备用。用于填充两个塔的吸附剂是由直径为0.8mm的圆柱形挤出物组成的活性炭,来自Cabot Norit的参考号ROY 0.8。

[0134] 在一塔中的停留时间固定在40分钟。空塔线速度为2.4cm/min。

[0135] 在塔的出口处随时间推移收集在BHET-水混合物中以50重量%包含BHET的流出物。

[0136] 对运行40小时得到的流出物的样品随后溶解于乙醇中,使最终溶液中的BHET浓度达到5重量%而制备的BHET溶液进行通过紫外-可见光谱法的测量。通过紫外-可见光谱法的测量使用Hach DR3900实验室台式紫外-可见光谱仪在具有一英寸光程长度的比色皿中进行。

[0137] 所获得的光谱(参见图1)在550至650nm的波长范围内没有显示出任何显著的吸收带。

[0138] 实施例2-根据本发明

[0139] 将粗BHET压缩至0.15MPa,并进料至混合工段,还向所述混合工段中进料水物流。调节水进料流量,使得粗BHET占混合物(粗BHET+水)的50重量%。所述混合工段在90℃,0.15MPa的压力下操作。

[0140] 然后将所得混合物进料至由两个各自在固定床中填充有吸附剂的塔组成的吸附工段。吸附工段在90℃,0.15MPa的压力下操作。其中一塔投入生产(即,处于运行中),另一塔保留备用。用于填充两个塔的吸附剂是由直径为0.8mm的圆柱形挤出物组成的活性炭,来自Cabot Norit的参考号ROY 0.8。

[0141] 在一塔中的停留时间固定在40分钟。空塔线速度为2.4cm/min。

[0142] 在搅拌釜中将780克来自吸附步骤的液体物流与水混合,以使最终含量为20重量%的BHET和80重量%的水,最终温度为60℃。将保持在搅拌下的混合物经1小时冷却至50℃,然后按照12℃/小时的速率逐渐冷却至20℃。

[0143] 在冷却过程中形成固体颗粒,得到固体在主要包含水的液体中的悬浮液。然后过滤在20℃下获得的悬浮液以回收固体滤饼和有色液体滤液。用1.5升水冲洗固体滤饼。回收冲洗过的固体滤饼,然后在40℃下真空干燥过夜,得到320克含有99重量%的BHET二酯的白色固体(通过液相色谱法测定组成)。

[0144] 回收的固体是白色的。对得到的白色固体的样品以5重量%溶解于乙醇中而制备的BHET溶液进行通过紫外-可见光谱法的测量。通过紫外-可见光谱法的测量使用Hach DR3900实验室台式紫外-可见光谱仪在具有一英寸光程长度的比色皿中进行。

[0145] 所获得的光谱(参见图1和图2)在400至800nm的波长范围内没有显示出任何显著的吸收带。

[0146] 还根据方法ASTM D6290 2019对得到的固体BHET进行比色法测量。在研钵中使用研杵研磨5克固体BHET产物的样品。将5克经研磨的BHET置于直径为34mm的光学质量玻璃制的比色皿中。使用Konica Minolta CM-2300d比色计和SpectraMagic NX软件,在下列条件下,以反射模式进行测量:光源D65,排除镜面,10°标准观察角。测量结果以CIE L*a*b*参考系统表示。通过对样品进行的10次测量获得的值取平均来得到结果。结果呈现在表1中。

[0147] 表1:

| | L* | a* | b* |
|----------------------|-------|------|------|
| [0148] 实施例 2 (根据本发明) | 93.02 | 0.03 | 1.00 |

[0149] 所获得的比色测定值与目标值一致。

[0150] 实施例3-不根据本发明

[0151] 将粗BHET压缩至0.15MPa,并进料至混合工段,还向所述混合工段中进料乙二醇物流。调节乙二醇进料流量,使得粗BHET占混合物(粗BHET+乙二醇)的50重量%。所述混合工段在120℃,0.15MPa的压力下操作。

[0152] 然后将所得混合物进料至由两个各自在固定床中填充有吸附剂的塔组成的吸附工段。吸附工段在150℃,0.15MPa的压力下操作。其中一塔投入生产(即,处于运行中),另一塔保留备用。用于填充两个塔的吸附剂是由直径为0.8mm的圆柱形挤出物组成的活性炭,来自Cabot Norit的参考号ROY 0.8。

[0153] 在一塔中的停留时间固定在40分钟。空塔线速度为2.4cm/min。

[0154] 在塔的出口处随时间推移收集在BHET-乙二醇混合物中以50重量%包含BHET的流出物。

[0155] 运行40小时得到的产物具有带蓝色的着色。

[0156] 对运行40小时得到的流出物的样品随后溶解于乙醇中,使最终溶液中的BHET浓度达到5重量%而制备的BHET溶液进行通过紫外-可见光谱法的测量。通过紫外-可见光谱法的测量使用Hach DR3900实验室台式紫外-可见光谱仪在具有一英寸光程长度的比色皿中进行。

[0157] 所获得的光谱(参见图1)在550至650nm的波长范围内具有显著的吸收带,与产物的带蓝色的着色一致。

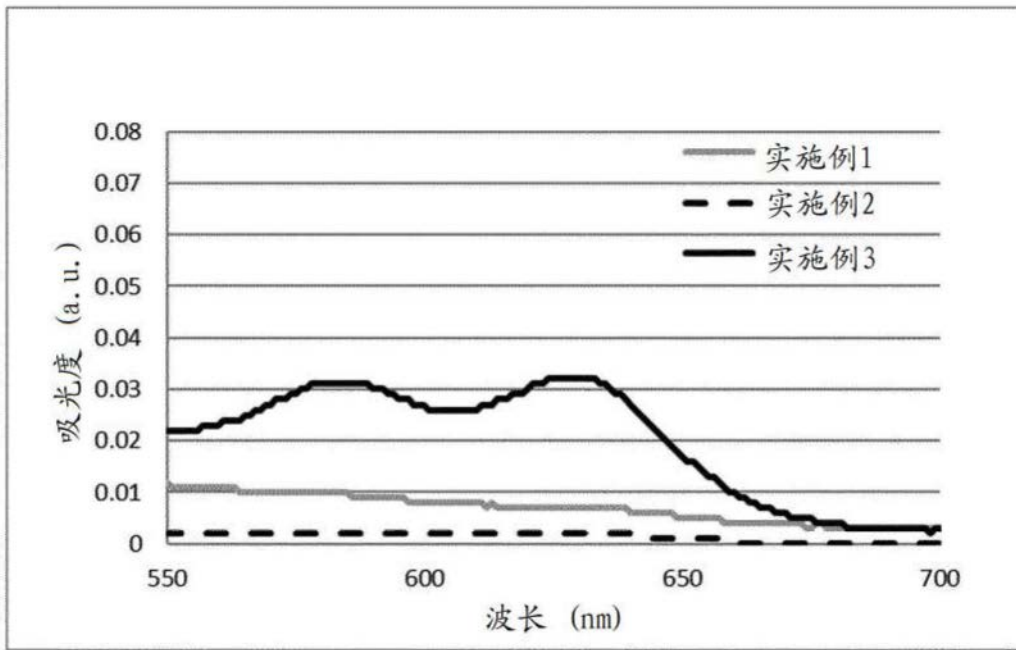


图1

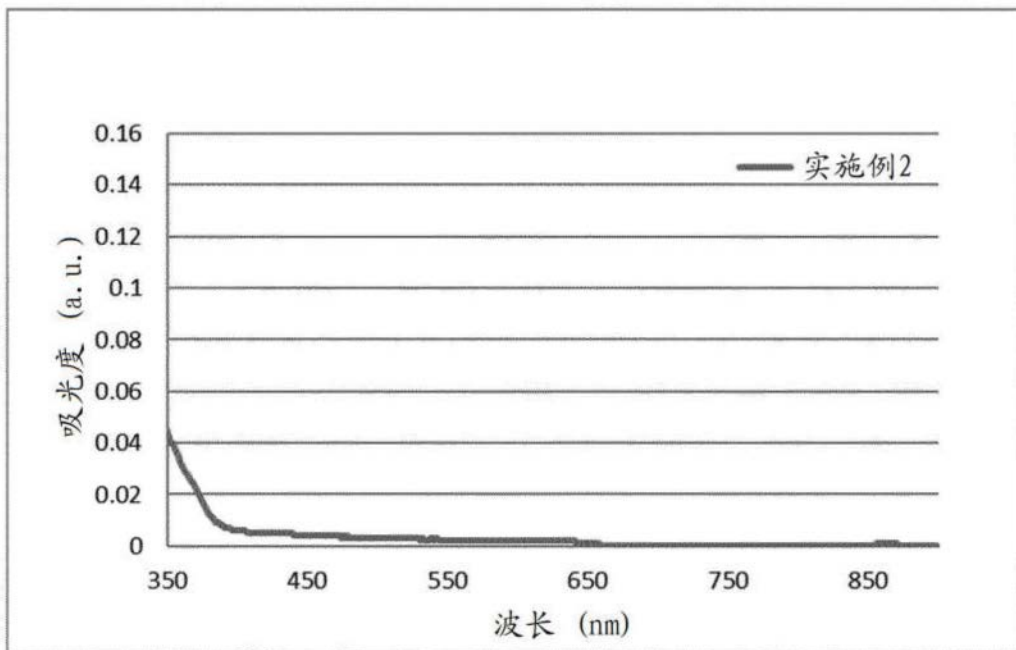


图2