



(10) 申请公布号 CN 118973706 A

(43) 申请公布日 2024.11.15

(21) 申请号 202280094496.6

(22) 申请日 2022.11.18

(30) 优先权数据

22166568.0 2022.04.04 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/082369 2022.11.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/193941 DE 2023.10.12

(71) 申请人 赢创运营有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 P·H·赖因斯贝格 J·鲁韦

J·K·E·沃尔夫 F·格特纳

J·马尔特 D·勒特格

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

专利代理师 谭邦会

(51) Int.Cl.

B01J 23/16 (2006.01)

B01J 23/18 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

C08J 11/18 (2006.01)

C08J 11/22 (2006.01)

C07C 31/30 (2006.01)

C07C 69/82 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

聚对苯二甲酸乙二醇酯的解聚的改进方法

(57) 摘要

本发明涉及一种聚对苯二甲酸乙二醇酯(即“PET”)的解聚方法,其中使PET与经由反应性蒸馏获得的乙二醇钠或乙二醇钾反应,以形成包含对苯二甲酸酯双(2-羟乙基)酯(即BHET)的混合物M<sub>1</sub>。根据本发明的方法的特征在于在混合物M<sub>1</sub>的裂解产物中,形成特别高比例的BHET。因此,本发明的方法提供高产率的BHET,其可直接用于再次制备PET。因此,本发明也涉及一种回收PET的方法,其中,在所述PET的解聚方法中获得的BHET,如果需要,在从M<sub>1</sub>进一步纯化之后,再次聚合以形成PET。

1. 聚对苯二甲酸乙二醇酯PET的解聚方法,其包括以下步骤:
  - (a) 在反应性蒸馏中转化 $M_AOR$ 和乙二醇,以获得包含乙二醇和乙二醇 $M_A$ 盐的溶液 $S_{AP}$ ,其中 $M_A$ 是选自钠、钾的碱金属,并且其中R是具有1至4个碳原子的烷基,
  - (b) 使所述溶液 $S_{AP}$ 与PET反应,得到包含对苯二甲酸双-2-羟乙酯BHET的混合物 $M_1$ 。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中 $S_{AP}$ 是在步骤(a)中,通过使包含乙二醇的反应物料流 $S_{AE1}$ 与包含 $M_AOR$ 的反应物料流 $S_{AE2}$ 在反应性精馏塔 $RR_A$ 中逆流反应得到包含乙二醇 $M_A$ 盐、ROH、乙二醇、 $M_AOR$ 的粗产物 $RP_A$ 而获得的,其中 $S_{AP}$ 在 $RR_A$ 的下端作为底部产物料流被取出。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中在 $RR_A$ 的上端取出包含ROH、含或不含乙二醇的蒸气料流 $S_{AB}$ 。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中将包含ROH和乙二醇的 $S_{AB}$ 导入精馏塔 $RD_A$ 中,并在 $RD_A$ 中分离成至少一个在 $RD_A$ 的上端取出的包含ROH的蒸气料流 $S_{OA}$ 、和至少一个在 $RD_A$ 的下端取出的包含乙二醇的料流 $S_{UA}$ 。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中进行步骤(b)直到步骤(b)中使用的PET的至少 $P=10\%$ 已被转化。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中 $S_{AP}$ 中ROH的含量为 $<1$ 重量%。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中步骤(b)在乙二醇的沸点下进行。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中在步骤(b)中使用足够量的 $S_{AP}$ ,使得基于步骤(b)中使用的PET的总重量,在步骤(b)中使用的乙二醇 $M_A$ 盐的总重量为0.1重量%至100重量%。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中在另一步骤(c)中,从 $M_1$ 至少部分地分离BHET。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中在步骤(c)中从 $M_1$ 至少部分地分离BHET是通过结晶和/或蒸馏进行的。
11. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中在用于步骤(b)中之前,对PET进行至少一个选自化学预处理步骤、粉碎步骤的预处理步骤。
12. 回收聚对苯二甲酸乙二醇酯PET的方法,其中通过根据权利要求1至11中任一项所述的方法获得BHET,并且由此获得的BHET在步骤( $\zeta$ )中聚合成PET。
13. 根据权利要求12所述的方法,其中在步骤( $\zeta$ )中BHET聚合成PET至少在乙二醇的沸点下进行。
14. 根据权利要求12或13所述的方法,其中步骤( $\zeta$ )中的聚合在催化剂的存在下进行。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述催化剂选自锑化合物。

## 聚对苯二甲酸乙二醇酯的解聚的改进方法

[0001] 本发明涉及聚对苯二甲酸乙二醇酯(=“PET”)的解聚方法,其中PET与通过反应性蒸馏获得的乙二醇钠(sodium ethyleneglycolate)或乙二醇钾(potassium ethyleneglycolate)反应,得到包含对苯二甲酸双-2-羟乙酯(=“BHET”;CAS号:959-26-2)的混合物 $M_1$ 。

[0002] 根据本发明的方法的特征在于在混合物 $M_1$ 中的裂解产物中,形成特别高比例的BHET。结果,根据本发明的方法得到了高产率的BHET,其可以直接用于PET的新生产。

[0003] 因此,本发明还涉及一种回收PET的方法,其中在PET的解聚方法中获得的BHET,任选地在从 $M_1$ 进一步纯化之后,再次聚合以得到PET。

### 背景技术

[0004] 聚对苯二甲酸乙二醇酯(=“PET”)是最重要的塑料之一,被用于纺织纤维中、用作膜和用作塑料瓶的材料。仅2007年,用于塑料瓶中的体积就为 $\sim 10^7$ t(W.Caseri, Polyethylenterephthalate, RD-16-03258(2009) in F. Böckler, B. Dill, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, R. Matissek, G. Pohnert, A. Rühling, S. Schmidt, G. Sprenger, RÖMPP [Online], Stuttgart, Georg Thieme Verlag, January 2022)。

[0005] 由于其持久性和源自PET的垃圾量,其构成了目前最大的环境挑战之一。这一问题的解决方案在于避免和有效地再利用PET。

[0006] 现有技术提出了多种裂解PET的方法。

[0007] GB 784,248A描述了PET的甲醇分解。

[0008] JP 2000-309663 A、US 4,355,175 A和T.Yoshioka, N.Okayama, A.Okuwaki, Ind.Eng.Chem.Res.1998,37,336-340描述了PET解聚的水解方法。

[0009] EP 0723951 A1、US 3,222,299 A、WO 2020/002999 A2、S.R.Shukla, A.M.Harad, Journal of Applied Polymer Science 2005,97,513-517(在下文中为“Shukla&Harad”)和N.D.Pingale, S.R.Shukla, European Polymer Journal 2008,44,4151-4156描述了PET与乙二醇的反应。

[0010] Shukla&Harad指出PET乙二醇解(glycolysis)产生对苯二甲酸双-2-羟乙酯(=“BHET”)。该裂解产物同时可以用作生产新PET的反应物。

[0011] 因此,人们对其中在裂解产物中获得最大比例的BHET的PET解聚方法存在兴趣。

[0012] 本发明所解决的问题是提供这样的方法。

### 发明内容

[0013] 现在令人惊讶地发现了一种解决本发明所要解决的问题的方法。

[0014] 本发明涉及一种聚对苯二甲酸乙二醇酯PET的解聚方法,其包括以下步骤:

[0015] (a) 在反应性蒸馏中转化 $M_AOR$ 和乙二醇,以获得包含乙二醇和乙二醇 $M_A$ 盐( $M_A$  glycolate)的溶液 $S_{AP}$ ,其中 $M_A$ 是选自钠、钾的碱金属,优选 $M_A$ =钠,并且其中R是具有1至4个、尤其是1至3个、优选1或2个碳原子的烷基,最优选R=甲基,

[0016] (b) 使溶液 $S_{AP}$ 与PET反应,得到包含对苯二甲酸双-2-羟乙酯(BHET)的混合物 $M_1$ 。

[0017] 优选地, $S_{AP}$ 是在步骤(a)中,通过使包含乙二醇的反应物料流 $S_{AE1}$ 与包含 $M_AOR$ 的反应物料流 $S_{AE2}$ 在反应性精馏塔 $RR_A$ 中逆流反应得到包含乙二醇 $M_A$ 盐、ROH、乙二醇、 $M_AOR$ 的粗产物 $RP_A$ 而获得的,

[0018] 其中 $S_{AP}$ 在 $RR_A$ 的下端作为底部产物料流被取出。

[0019] 任选地,包含ROH、含或不含乙二醇的蒸气料流 $S_{AB}$ 在 $RR_A$ 的上端被取出。

[0020] 在另一方面,本发明涉及一种回收PET的方法,其中在步骤( $\zeta$ )中使在根据本发明的解聚方法中获得的BHET聚合得到PET。

[0021] 令人惊讶地发现,PET与通过反应性蒸馏由醇盐 $M_AOR$ 获得的 $S_{AP}$ 的反应得到了比常规方法更高比例的BHET,在常规方法中通过将乙二醇混合在相应的碱金属氢氧化物中获得碱性碱金属乙二醇盐溶液。

### 具体实施方式

[0022] 现已令人惊讶地发现,当使用通过反应性蒸馏获得的乙二醇钠或乙二醇钾时,PET的乙二醇解特别有效地进行。在根据本发明的反应性蒸馏中,通过使相应的碱金属醇盐 $M_AOR$ 与乙二醇反应获得乙二醇盐。现已观察到,在根据本发明的方法中,与使用通过将碱金属氢氧化物溶解在乙二醇中获得的乙二醇盐的现有技术方法相比,在裂解产物中获得了更高比例的BHET。

[0023] 1. 步骤(a): 反应性蒸馏以获得包含乙二醇和乙二醇 $M_A$ 盐的溶液 $S_{AP}$

[0024] 根据本发明,在根据本发明的方法中使用的包含乙二醇和乙二醇 $M_A$ 盐的溶液 $S_{AP}$ 是借助于反应性蒸馏,通过 $M_AOR$ 和乙二醇的转化而获得的。

[0025]  $M_A$ 是选自钠、钾的碱金属。 $M_A$ 优选为钠。

[0026] R是具有1至4个碳原子的烷基,优选具有1至3个碳原子的烷基,更优选甲基或乙基,最优选甲基。

[0027] 具有1至4个碳原子的烷基尤其选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基,优选选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基,更优选选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基。

[0028] 具有1至3个碳原子的烷基选自甲基、乙基、正丙基、异丙基,优选选自甲基、乙基、异丙基。

[0029] 用于制备碱金属醇盐的反应性蒸馏是一种重要的工业过程,因为碱金属醇盐在多种化学品的合成中用作强碱,例如在活性药物或农用化学成分的生产中,并且在酯基转移和酰胺化反应中用作催化剂。

[0030] 碱金属醇盐( $MOR^{\#}$ )通常在逆流蒸馏塔中由碱金属氢氧化物(MOH)和醇( $R^{\#}OH$ )借助于反应性蒸馏来制备,其中除去根据以下反应<1>形成的反应水以及馏出物:



[0032] 这样的方法原理例如描述于US2,877,274 A中,其中碱金属氢氧化物水溶液和气态甲醇在精馏塔中逆流流动。该方法以基本不变的形式再次描述于WO 01/42178A1中。

[0033] 工业上最重要的碱金属醇盐是钠和钾的醇盐,尤其是甲醇盐和乙醇盐。在现有技术中存在其合成的许多描述,例如在EP1997794A1、W02021/148174A1和W02021/148175A1

中。

[0034] 类似的方法描述于GB 377,631A和US1,910,331 A中,但其中另外使用引入剂,例如苯。

[0035] 相应地,DE 968903C描述了一种在反应塔中连续制备碱金属醇盐的方法,其中冷凝在塔顶部取出的水-醇混合物,然后进行相分离。弃去水相,将醇相与新鲜醇一起返回到塔顶部。EP 0299577A2描述了一种类似的方法,其中在膜的帮助下分离出冷凝物中的水。

[0036] 除了碱金属氢氧化物之外,还可以通过反应性蒸馏在“醇转移反应”中使用不同的碱金属醇盐 $MOR^*$ ,并使其与醇 $R^{\#}OH$ 反应,得到所需的碱金属醇盐 $MOR^{\#}$ 和醇 $R^*OH$ 。这里的 $R^*OH$ 通常是沸点低于 $R^{\#}OH$ 的醇。通常,甲醇用作 $R^*OH$ ,甲醇盐用作 $MOR^*$ 。

[0037] 这样的醇转移反应描述于例如DE2726491A1、EP0776995或W02021/122702A1中。

[0038] 在根据本发明的方法的优选实施方案中, $S_{AP}$ 是在步骤(a)中,通过使包含乙二醇的反应物料流 $S_{AE1}$ 与包含 $M_AOR$ 的反应物料流 $S_{AE2}$ 在反应性精馏塔 $RR_A$ 中逆流反应得到包含乙二醇 $M_A$ 盐、ROH、乙二醇、 $M_AOR$ 的粗产物 $RP_A$ 而获得的,其中 $S_{AP}$ 在 $RR_A$ 的下端作为底部产物流被取出。

[0039] 甚至更优选地,包含ROH、含或不含乙二醇的蒸气料流 $S_{AB}$ 在 $RR_A$ 的上端被取出。

[0040] 根据本发明,“反应性精馏塔”被定义为根据本发明的方法的步骤(a)的反应至少在一些部分中进行的精馏塔。其也可以简称为“反应塔”。

[0041] 在根据本发明的方法的优选实施方案中,包含乙二醇和乙二醇 $M_A$ 盐的底部产物流 $S_{AP}$ 在 $RR_A$ 的下端被取出。包含ROH、含或不含乙二醇的蒸气料流 $S_{AB}$ 在 $RR_A$ 的上端被取出。

[0042] 在本发明的上下文中,“乙二醇”应理解为是指具有化学式 $HO-CH_2-CH_2-OH$ 的1,2-乙二醇(CAS号107-21-1)。

[0043] 在本发明的上下文中,“乙二醇 $M_A$ 盐”应理解为是指乙二醇与 $M_A$ 的盐。术语“乙二醇 $M_A$ 盐”包括 $M_AO-CH_2-CH_2-OH$ 和 $M_AO-CH_2-CH_2-OM_A$ 中的至少一种,优选至少 $M_AO-CH_2-CH_2-OH$ ,

[0044] 最优选 $M_AO-CH_2-CH_2-OH$ 和 $M_AO-CH_2-CH_2-OM_A$ 。

[0045]  $M_A$ 是选自钠、钾的碱金属,优选钠。

[0046] 反应物料流 $S_{AE1}$ 包含乙二醇。在优选实施方案中, $S_{AE1}$ 中乙二醇的质量比例 $\geq 95$ 重量%,还更优选 $\geq 99.5$ 重量%,其中 $S_{AE1}$ 另外尤其包含水、二甘醇。

[0047] 在根据本发明的方法的优选实施方案中,用作反应物料流 $S_{AE1}$ 的乙二醇也可以是市售乙二醇,其乙二醇的质量比例大于99.5重量%,水的质量比例至多0.03重量%,二甘醇至多0.05重量%。

[0048] 在本发明的一个实施方案中,反应物料流 $S_{AE1}$ 以蒸气形式加入到反应性精馏塔 $RR_A$ 中。

[0049] 在根据本发明的方法的可选的优选实施方案中,在步骤(a)之前,首先将乙二醇装入反应性精馏塔 $RR_A$ 的底部,然后在步骤(a)中加热至沸腾,这在反应性精馏塔 $RR_A$ 中产生恒定的反应物料流 $S_{AE1}$ 。如果需要,然后在进行步骤(a)期间在反应性精馏塔 $RR_A$ 的底部补充乙二醇。

[0050] 反应物料流 $S_{AE2}$ 包含 $M_AOR$ 。在优选实施方案中, $S_{AE2}$ 不仅包含 $M_AOR$ ,还包含至少一种选自ROH、乙二醇的其他化合物。甚至更优选地, $S_{AE2}$ 不仅包含 $M_AOR$ ,还包含ROH,在这种情况下 $S_{AE2}$ 是 $M_AOR$ 在ROH中的醇性溶液(alcoholic solution)。

[0051] 当反应物料流 $S_{AE2}$ 包含 $M_AOR$ 和 $ROH$ 时,基于形成 $S_{AE2}$ 的 $ROH$ 中的醇性溶液的总重量, $M_AOR$ 的质量比例尤其为5重量%至75重量%,优选10重量%至40重量%,更优选15重量%至35重量%,甚至更优选21重量%至30重量%。

[0052] 在 $R=$ 甲基的情况下,基于形成 $S_{AE2}$ 的 $ROH$ 中的醇性溶液的总重量, $M_AOR$ 的质量比例尤其为25重量%至35重量%,优选30重量%。

[0053] 在 $R=$ 乙基的情况下,基于形成 $S_{AE2}$ 的 $ROH$ 中的醇性溶液的总重量, $M_AOR$ 的质量比例尤其为15重量%至25重量%,优选21重量%。

[0054] 反应物料流 $S_{AE2}$ 优选包含少量水,即在每种情况下基于反应物料流 $S_{AE2}$ 的总重量,反应物料流 $S_{AE2}$ 中水的部分优选 $<1$ 重量%,更优选 $<0.2$ 重量%,甚至更优选 $<0.1$ 重量%,甚至更优选 $<0.01$ 重量%。

[0055] 根据本发明的方法的步骤(a)优选在反应性精馏塔(或“反应塔”) $RR_A$ 中进行。

[0056] 反应塔 $RR_A$ 优选含有内部部件(internals)。合适的内部部件例如为塔盘、规整填料或非规整填料。当反应塔 $RR_A$ 含有塔盘时,合适的塔盘是泡罩塔盘(bubble-cap trays)、浮阀塔盘(valve trays)、槽形泡罩塔盘(tunnel-cap trays)、索曼塔盘(Thormann trays)、交叉狭缝泡罩塔盘(cross-slit bubble-cap trays)或筛板塔盘(sieve trays)。当反应塔 $RR_A$ 含有塔盘时,优选地选择其中不超过5重量%、更优选小于1重量%的液体滴流通过相应塔盘的塔盘。使液体的滴流最小化所需的构造措施是本领域技术人员熟悉的。在浮阀塔盘的情况下,例如选择特别紧密关闭的阀设计。减少阀的数量还使得可以将塔盘开口中的蒸气速度提高到通常建立的值的两倍。当使用筛板塔盘时,特别有利的是减小塔盘开口的直径,同时维持或甚至增加开口的数量。

[0057] 当使用规整填料或非规整填料时,就液体的均匀分布而言,优选规整填料。

[0058] 根据本发明的方法的步骤(a)可以连续或分批进行。优选连续进行。

[0059] 在本发明的一个实施方案中,“包含乙二醇的反应物料流 $S_{AE1}$ 与包含 $M_AOR$ 的反应物料流 $S_{AE2}$ 在反应性精馏塔 $RR_A$ 中逆流反应”特别是通过包含乙二醇的反应物料流 $S_{AE1}$ 的至少一部分的进料点位于反应塔 $RR_A$ 中包含 $M_AOR$ 的反应物料流 $S_{AE2}$ 的进料点下方来实现的。

[0060] 在可选的优选实施方案中,“包含乙二醇的反应物料流 $S_{AE1}$ 与包含 $M_AOR$ 的反应物料流 $S_{AE2}$ 在反应性精馏塔 $RR_A$ 中逆流反应”也可以通过包含乙二醇的反应物料流 $S_{AE1}$ 的至少一部分的进料点位于反应塔 $RR_A$ 中包含 $M_AOR$ 的反应物料流 $S_{AE2}$ 的进料点上方来实现。

[0061] 在该实施方案中,反应塔 $RR_A$ 优选在反应物料流 $S_{AE1}$ 的进料点和反应物料流 $S_{AE2}$ 的进料点之间包含至少2个、特别是15至40个理论塔板。

[0062] 反应塔 $RR_A$ 可以作为纯汽提塔操作。在这种情况下,将包含乙二醇的反应物料流 $S_{AE1}$ 以蒸气形式引入反应塔 $RR_A$ 的下部区域中。

[0063] 任选地,在包含 $M_AOR$ 的反应物料流 $S_{AE2}$ 的进料点下方、但仍然在反应塔 $RR_A$ 的上端或上端区域中,以蒸气形式加入包含乙二醇的反应物料流 $S_{AE1}$ 的一部分。这使得可以减小反应塔 $RR_A$ 的下部区域的尺寸。当在反应塔 $RR_A$ 的上端或上端区域,尤其以蒸气形式加入包含乙二醇的反应物料流 $S_{AE1}$ 的一部分时,优选仅将10重量%至70重量%、优选30重量%至50重量%(在每种情况下基于所用乙二醇的总量)的一部分在反应塔 $RR_A$ 的下端进料,剩余部分在包含 $M_AOR$ 的反应物料流 $S_{AE2}$ 的进料点下方以蒸气形式的单个流或分成多个子流加入,优选1至10个理论塔板,更优选1至3个理论塔板。

[0064] 在根据本发明的方法的步骤(a)的可选实施方案中,“包含乙二醇的反应物料流 $S_{AE1}$ 与包含 $M_AOR$ 的反应物料流 $S_{AE2}$ 在反应性精馏塔 $RR_A$ 中逆流反应”特别是通过乙二醇存在于反应性精馏塔 $RR_A$ 底部中、以及包含 $M_AOR$ 的反应物料流 $S_{AE2}$ 的进料点位于底部上方来实现的。在根据本发明的方法的步骤(a)期间,然后在 $RR_A$ 的底部将乙二醇加热至沸腾并产生包含乙二醇的反应物料流 $S_{AE1}$ 。然后将 $S_{AE1}$ 和 $S_{AE2}$ 彼此逆流引导。

[0065] 在反应塔 $RR_A$ 中,包含乙二醇的反应物料流 $S_{AE1}$ 然后与包含 $M_AOR$ 的反应物料流 $S_{AE2}$ 反应,得到乙二醇 $M_A$ 盐和ROH,这些产物存在于与乙二醇和 $M_AOR$ 反应物的混合物中,因为该反应是平衡反应。因此,步骤(a)在反应塔 $RR_A$ 中得到粗产物 $RP_A$ ,其不仅包含乙二醇 $M_A$ 盐和ROH产物,还包含乙二醇和 $M_AOR$ 。

[0066] 在 $RR_A$ 的下端,然后获得并取出包含乙二醇和乙二醇 $M_A$ 盐的底部产物料流 $S_{AP}$ 。

[0067] 在根据本发明的方法的优选实施方案中,在 $RR_A$ 的上端,优选在 $RR_A$ 的塔顶部,取出可能仍含有或可能不含有乙二醇的ROH料流,以上称为“包含ROH、含或不含乙二醇的蒸气料流 $S_{AB}$ ”。

[0068] 如果蒸气料流 $S_{AB}$ 不仅含有ROH,还含有乙二醇,则优选通过蒸馏,例如在精馏塔中获得乙二醇。在该实施方案中,在蒸馏中获得的乙二醇的至少一部分可以作为反应物料流 $S_{AE1}$ 返回到反应塔 $RR_A$ 中。

[0069] 在优选实施方案中,当 $S_{AB}$ 不仅包含ROH还包含乙二醇时,将其导入精馏塔 $RD_A$ 中,并在 $RD_A$ 中分离成至少一个在 $RD_A$ 的上端取出的包含ROH的蒸气料流 $S_{OA}$ 、和至少一个在 $RD_A$ 的下端取出的包含乙二醇的料流 $S_{UA}$ 。

[0070] 优选地选择反应物料流 $S_{AE1}$ 所包含的乙二醇的量,使得所述乙二醇同时用作底部产物料流 $S_{AP}$ 中获得的乙二醇 $M_A$ 盐的溶剂。优选地选择反应物料流 $S_{AE1}$ 中乙二醇的量,使得作为包含乙二醇和乙二醇 $M_A$ 盐的底部产物料流 $S_{AP}$ 取出的所需浓度的乙二醇 $M_A$ 盐溶液存在于反应塔的底部。

[0071] 在根据本发明的方法的优选实施方案中,并且尤其在 $S_{AE2}$ 不仅包含 $M_AOR$ 还包含ROH的情况下,用作反应物料流 $S_{AE1}$ 的乙二醇的总重量(质量;单位:kg)与用作反应物料流 $S_{AE2}$ 的 $M_AOR$ 的总重量(质量;单位:kg)的比为1:1至50:1,更优选2:1至40:1,甚至更优选3:1至30:1,还更优选5:1至13.5:1。

[0072] 在根据本发明的方法的优选实施方案中,反应塔 $RR_A$ 在有或没有回流、优选有回流的情况下操作。

[0073] “有回流”是指在相应塔、尤其是反应塔 $RR_A$ 的上端取出的包含ROH、含或不含乙二醇的蒸气料流 $S_{AB}$ 未完全除去。因此,相关蒸气料流 $S_{AB}$ 至少部分地、优选部分地作为回流返回到相应塔、尤其是反应塔 $RR_A$ 中。在建立这样的回流的情况下,回流比优选为0.01至1,更优选0.02至0.9,还更优选0.03至0.34,尤其优选0.04至0.27,非常尤其优选0.05至0.24,最优选0.2。

[0074] 在本发明的上下文中,回流比通常理解是指以液体形式或气态形式从相应塔中除去的从塔中取出的质量流速的比例(kg/h)与以液体形式(回流)返回到塔中的该质量流速的比例(kg/h)的比。

[0075] 回流可以通过在相应塔的顶部安装冷凝器来建立。为此,特别地,将冷凝器 $K_{RRA}$ 安装在反应塔 $RR_A$ 上。在冷凝器 $K_{RRA}$ 中,蒸气料流 $S_{AB}$ 至少部分冷凝并返回到相应塔、尤其是反应

塔 $RR_A$ 中。

[0076] 在反应塔 $RR_A$ 中建立回流的实施方案中,在根据本发明的方法的优选实施方案中,用作反应物料流 $S_{AE2}$ 的 $M_AOR$ 也可以至少部分地与回流料流混合,并因此可以将所得混合物供应到反应塔 $RR_A$ 。

[0077] 在根据本发明的方法的优选实施方案中,步骤(a)尤其是在回流乙二醇的蒸馏条件下进行的。

[0078] 步骤(a)尤其是在 $80^{\circ}C$ 至 $197^{\circ}C$ 、优选 $100^{\circ}C$ 至 $197^{\circ}C$ 、更优选 $120^{\circ}C$ 至 $140^{\circ}C$ 的温度和0.01巴绝对压力至1巴绝对压力、优选0.05巴绝对压力至1巴绝对压力、更优选0.05巴绝对压力至0.15巴绝对压力、更优选0.05巴绝对压力至0.10巴绝对压力的压力下进行的。

[0079] 在更优选的实施方案中,反应塔 $RR_A$ 包括至少一个蒸发器,其尤其选自中间蒸发器 $V_{ZA}$ 和底部蒸发器 $V_{SA}$ 。反应塔 $RR_A$ 更优选包括至少一个底部蒸发器 $V_{SA}$ 。

[0080] 根据本发明,“中间蒸发器” $V_Z$ 是指在相应塔的底部上方、尤其是在反应塔 $RR_A$ (在这种情况下它们被称为“ $V_{ZA}$ ”)或在优选实施方案中使用并在下面进一步详细描述的精馏塔 $RD_A$ (在这种情况下它们被称为“ $V_{ZRD}$ ”)的底部上方的蒸发器。在 $RR_A$ 的情况下,所述蒸发器尤其蒸发作为侧料流 $S_{ZAA}$ 从塔中取出的粗产物 $RP_A$ 。

[0081] 根据本发明,“底部蒸发器” $V_S$ 是指加热相应塔的底部、尤其是反应塔 $RR_A$ 的底部或在优选实施方案中使用并在下面进一步详细描述的精馏塔 $RD_A$ (在这种情况下它们被称为“ $V_{SRD}$ ”或“ $V_{SRD}$ ”)的底部的蒸发器。在 $RR_A$ 的情况下,所述蒸发器尤其蒸发底部产物料流 $S_{AP}$ 的至少一部分。在 $RD_A$ 的情况下,所述蒸发器尤其蒸发底部产物料流 $S_{UA}$ 或 $S_{UA}$ 的一部分 $S_{UA1}$ 。

[0082] 蒸发器通常布置在相应反应塔或精馏塔的外部。

[0083] 可用作中间蒸发器和底部蒸发器的合适的蒸发器包括例如自然循环蒸发器、强制循环蒸发器、强制循环闪蒸器、釜式蒸发器、降膜蒸发器或薄膜蒸发器。在自然循环蒸发器和强制循环蒸发器的情况下通常采用的蒸发器的热交换器是管壳式或板式设备。当使用管壳式交换器时,热载体可以与在管周围流动的待蒸发的混合物一起流过管,或者热载体可以与流过管的待蒸发的混合物一起在管周围流动。在降膜蒸发器的情况下,待蒸发的混合物通常以薄膜形式引入管的内部,并从外部加热管。与降膜蒸发器相比,薄膜蒸发器另外包括带有刮片(wipers)的转子,其将待蒸发的液体分布在管的内壁上以形成薄膜。

[0084] 除了所述的蒸发器类型之外,还可以采用本领域技术人员已知的并且适用于精馏塔的任何期望的其他蒸发器类型。

[0085] 在根据本发明的方法的优选实施方案中,包含乙二醇和乙二醇 $M_A$ 盐的 $S_{AP}$ 在反应塔 $RR_A$ 的下端作为底部产物料流被取出。

[0086] 优选的是,反应塔 $RR_A$ 包括至少一个底部蒸发器 $V_{SA}$ ,一些底部产物料流 $S_{AP}$ 然后通过该底部蒸发器 $V_{SA}$ 并从其中部分地除去乙二醇,这提供了底部产物料流 $S_{AP*}$ ,与 $S_{AP}$ 相比,其乙二醇 $M_A$ 盐的质量比例提高。

[0087] 特别地,在根据本发明的方法中,如果使用至少一个底部蒸发器 $V_{SA}$ ,至少一些底部产物料流 $S_{AP}$ 通过该底部蒸发器 $V_{SA}$ ,并从其中至少部分地除去乙二醇,则在基于 $S_{AP}$ 的总质量的每种情况下, $S_{AP}$ 或 $S_{AP*}$ 的乙二醇 $M_A$ 盐在乙二醇中的质量比例为1重量%至50重量%,优选5重量%至35重量%,更优选15重量%至35重量%,最优选20重量%至35重量%。

[0088] 基于 $S_{AP}$ 的总质量, $S_{AP}/S_{AP*}$ 中ROH的质量比例优选 $<1$ 重量%,优选 $<0.8$ 重量%,更

优选<0.5重量%。

[0089] 基于 $S_{AP}$ 的总质量, $S_{AP}/S_{AP*}$ 中水的质量比例优选<1重量%,优选<0.8重量%,更优选<0.5重量%。

[0090] 基于 $S_{AP}$ 的总质量, $S_{AP}/S_{AP*}$ 中反应物 $M_AOR$ 的质量比例优选<1重量%,优选<0.8重量%,更优选<0.5重量%,更优选<0.005重量%。

[0091] 基于 $S_{AE1}$ 的总质量, $S_{AE1}$ 中水的质量比例优选<1重量%,优选<0.8重量%,更优选<0.1重量%,更优选<0.005重量%。

[0092] 基于 $S_{AE2}$ 的总质量, $S_{AE2}$ 中水的质量比例优选<1重量%,优选<0.8重量%,更优选<0.1重量%,更优选<0.005重量%。

[0093] 在根据本发明的方法的甚至更优选的实施方案中,包含ROH、含或不含乙二醇的蒸气料流 $S_{AB}$ 在 $RR_A$ 的上端被取出。

[0094] 2.在精馏塔 $RD_A$ 中精馏蒸气料流 $S_{AB}$ (优选)

[0095] 在进一步优选的实施方案中,当蒸气料流 $S_{AB}$ 包含ROH和乙二醇时,将其导入精馏塔 $RD_A$ 中,并在 $RD_A$ 中分离成至少一个在 $RD_A$ 的上端取出的包含ROH的蒸气料流 $S_{OA}$ 、和至少一个在 $RD_A$ 的下端取出的包含乙二醇的料流 $S_{UA}$ 。

[0096] “至少一个在 $RD_A$ 的上端取出的包含ROH的蒸气料流 $S_{OA}$ ”应理解为是指在 $RD_A$ 的上端获得的蒸气可以在那里作为一个或多个蒸气料流被取出。

[0097] “至少一个在 $RD_A$ 的下端取出的包含乙二醇的料流 $S_{UA}$ ”应理解为是指在 $RD_A$ 的下端获得的乙二醇可以在那里作为一个或多个料流被取出。

[0098] 蒸气料流 $S_{AB}$ 可以经由一个或多个进料点被导入精馏塔 $RD_A$ 中。在蒸气料流 $S_{AB}$ 作为两个或更多个单独的流被导入精馏塔 $RD_A$ 中的本发明的实施方案中,当各个料流的进料点在精馏塔 $RD_A$ 上处于基本上相同的高度时是有利的。

[0099] 在根据本发明的方法的优选实施方案中,当蒸气料流 $S_{AB}$ 包含ROH和乙二醇时,将其在精馏塔 $RD_A$ 中分离成在 $RD_A$ 的上端取出的包含ROH的蒸气料流 $S_{OA}$ 、和在 $RD_A$ 的下端取出的包含乙二醇的料流 $S_{UA}$ 。

[0100] “精馏塔的上端”的另一个术语是“头部”。

[0101] “精馏塔的下端”的另一个术语是“底部”或“足部”。

[0102] 所使用的精馏塔 $RD_A$ 可以是本领域技术人员已知的任何精馏塔。

[0103] 精馏塔 $RD_A$ 优选含有内部部件。合适的内部部件例如为塔盘、非规整填料或规整填料。所使用的塔盘通常为泡罩塔盘、筛板塔盘、浮阀塔盘、槽形泡罩塔盘或条形浮阀穿流塔盘(slotted tray)。非规整填料通常是无规填料元件的床层。所使用的无规填料元件通常为拉西环(Raschig ring)、鲍尔环(Pall ring)、贝尔鞍形填料(Berl saddle)或Intalox<sup>®</sup>鞍形填料。规整填料例如以Sulzer Mellapack<sup>®</sup>商品名销售。除了提及的内部部件之外,其他合适的内部部件是本领域技术人员已知的并且同样可以使用。

[0104] 优选的内部部件具有较低的每理论塔板比压降(specific pressure drop per theoretical plate)。规整填料和无规填料元件具有例如比塔盘显著更低的每理论塔板压降。这具有以下优点:精馏塔 $RD_A$ 中的压降保持尽可能低,并且压缩机的机械功率和待蒸发的乙二醇/ROH混合物的温度因此保持较低。

[0105] 当精馏塔 $RD_A$ 含有规整填料或非规整填料时,它们可以是分开的或不间断填料的

形式。然而,通常提供至少两种填料,一种填料在蒸气料流 $S_{AB}$ 的进料点上方,一种填料在蒸气料流 $S_{AB}$ 的进料点下方。还可以在蒸气料流 $S_{AB}$ 的进料点上方提供一种填料,在蒸气料流 $S_{AB}$ 的进料点下方提供两个或更多个塔盘。如果使用非规整填料,例如无规填料,则无规填料元件通常设置在合适的支承栅格(例如筛板塔盘或网状塔盘)上。

[0106] 在该优选实施方案中,至少一个包含ROH的蒸气料流 $S_{0A}$ 然后在精馏塔 $RD_A$ 的上端被取出。该蒸气料流 $S_{0A}$ 中ROH的优选质量分数 $\geq 99$ 重量%,更优选 $\geq 99.6$ 重量%,还更优选 $\geq 99.9$ 重量%,剩余部分尤其为乙二醇。

[0107] 在该优选实施方案中,在 $RD_A$ 的下端取出的是至少一个包含乙二醇的料流 $S_{UA}$ ,其可以优选包含 $< 1$ 重量%、更优选 $\leq 5000$ 重量ppm,还更优选 $\leq 1000$ 重量ppm的ROH,更优选 $\leq 100$ 重量ppm的ROH。

[0108] 在本发明的上下文中,在精馏塔 $RD_A$ 的顶部取出至少一个包含ROH的蒸气料流 $S_{0A}$ 应特别理解为是指至少一个蒸气料流 $S_{0A}$ 在精馏塔 $RD_A$ 中的内部部件上方作为顶部料流或作为侧料流被取出。

[0109] 在本发明的上下文中,在精馏塔 $RD_A$ 的底部取出至少一个包含乙二醇的料流 $S_{UA}$ 应特别理解为是指至少一个流 $S_{UA}$ 作为底部料流或在精馏塔 $RD_A$ 的下部塔盘处被取出。

[0110] 精馏塔 $RD_A$ 在有或没有回流、优选有回流的情况下操作。

[0111] “有回流”应理解为是指在精馏塔 $RD_A$ 的上端取出的蒸气料流 $S_{0A}$ 未完全排出,而是部分冷凝并返回到相应精馏塔 $RD_A$ 中。在建立这样的回流的情况下,回流比优选为0.01至1,更优选0.02至0.9,还更优选0.03至0.34,尤其优选0.04至0.27,非常尤其优选0.05至0.24,最优选0.2。

[0112] 回流可以通过在精馏塔 $RD_A$ 的顶部安装冷凝器 $K_{RD}$ 来建立。相应蒸气料流 $S_{0A}$ 在冷凝器 $K_{RD}$ 中部分冷凝并返回到精馏塔 $RD_A$ 中。

[0113] 3. 步骤(b): PET与溶液 $S_{AP}$ 的反应

[0114] 在根据本发明的方法的步骤(b)中,使在步骤(a)中获得的包含乙二醇和乙二醇 $M_A$ 盐的溶液 $S_{AP}$ 与PET反应,得到包含BHET的混合物 $M_1$ 。

[0115] 3.1 PET原材料

[0116] 在根据本发明的方法的步骤(b)中使用的PET可以是需要解聚的任何PET。通常,这样的PET作为废物出现,尤其是在家庭、工业或农业中。

[0117] 在根据本发明的方法的一个实施方案中,待解聚的PET因此与其他塑料、尤其是至少一种选自聚乙烯(“PE”)、聚氯乙烯(“PVC”)的塑料混合。当来自塑料废物的PET将在根据本发明的方法中解聚时通常是这种情况。在该实施方案中,在进行根据本发明的方法的步骤(b)之前,优选通过分选(sorting)将PET至少部分地与其他塑料分离。

[0118] 在根据本发明的方法的一个实施方案中,对PET进行至少一个预处理步骤。

[0119] 这样的预处理步骤描述于例如DE 10032899 C2中。

[0120] 根据本发明,在用于步骤(b)中之前,对PET进行至少一个选自化学预处理步骤、粉碎步骤的预处理步骤。

[0121] 在PET与其他塑料混合的情况下,在用于步骤(b)之前,优选对PET进行至少一个预处理步骤,该预处理步骤选自至少部分与其他塑料分离,优选通过分选,化学预处理步骤,粉碎步骤。

[0122] 在PET与其他塑料混合的情况下,PET更优选首先至少部分地与其他塑料分离,然后进行至少一个化学预处理,最后粉碎。

[0123] 化学预处理步骤尤其是洗涤步骤。这样的洗涤步骤的优点是在进行步骤(b)之前除去任何杂质,尤其是食物残留物、化妆品残留物和/或身体分泌物(例如血液、精液、粪便)。这样的杂质可以降低步骤(b)中的反应效率和/或降低由此获得的BHET的纯度。

[0124] 在化学预处理步骤、尤其是洗涤步骤中,废物尤其在洗涤溶液中在30°C至99°C、优选50°C至90°C、更优选70°C至85°C的温度下加热。

[0125] 典型的洗涤溶液是本领域技术人员熟悉的,优选选自:

[0126] -表面活性剂、优选非离子表面活性剂的水溶液;

[0127] -碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物的水溶液,优选NaOH水溶液。

[0128] 化学预处理步骤、尤其是洗涤步骤中的处理时间尤其为1min至12h,优选10min至6h,更优选30min至2h,甚至更优选45至90min,最优选60min。

[0129] 在通过化学预处理步骤、尤其是洗涤步骤处理PET之后,例如通过过滤分离出水溶液,并优选用水洗涤清洁的PET至少一次,以便除去洗涤溶液的残留物。

[0130] 然后干燥由此获得的PET废物,尤其是在干燥箱中干燥。

[0131] 这里用于干燥的温度尤其是30°C至120°C,优选50°C至100°C,更优选60°C至90°C,最优选80°C。

[0132] 粉碎步骤具有可用于步骤(b)中的反应的PET的表面积增加的优点。这提高了步骤(b)中的反应的反应速率。粉碎可以在本领域技术人员已知的设备中进行,例如切碎机或切割机。

[0133] 在根据本发明的方法的进一步实施方案中,在进行步骤(b)之前,PET以受控方式脱色或着色。这可以通过本领域技术人员已知的方法进行,例如用过氧化氢脱色或用染料染色。

[0134] 3.2反应条件

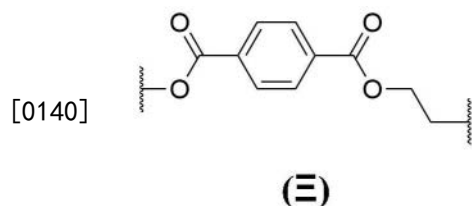
[0135] 然后可以在本领域技术人员熟悉的条件下进行PET与包含乙二醇和乙二醇 $M_A$ 盐的溶液 $S_{AP}$ 的反应,得到混合物 $M_1$ 。

[0136] 优选地,步骤(b)中的反应进行到,即直到时点 $t_b$ ,在该时点,步骤(b)中使用的PET的至少 $P=10\%$ 、优选至少 $P=20\%$ 、更优选至少 $P=25\%$ 、更优选至少 $P=30\%$ 、更优选至少 $P=40\%$ 、更优选至少 $P=50\%$ 、更优选至少 $P=60\%$ 、更优选至少 $P=70\%$ 、更优选至少 $P=80\%$ 、更优选至少 $P=90\%$ 、更优选至少 $P=95\%$ 、甚至更优选至少 $P=99\%$ 已被转化。

[0137] 该百分比 $P$ 通过下式计算:

$$[0138] \quad P = (n_{TA} + n_{MHET} + n_{BHET}) / n_{PET}$$

[0139] 这里的 $n_{PET}$ 是在步骤(b)中使用的PET中的以下结构(E)的重复单元的摩尔量:

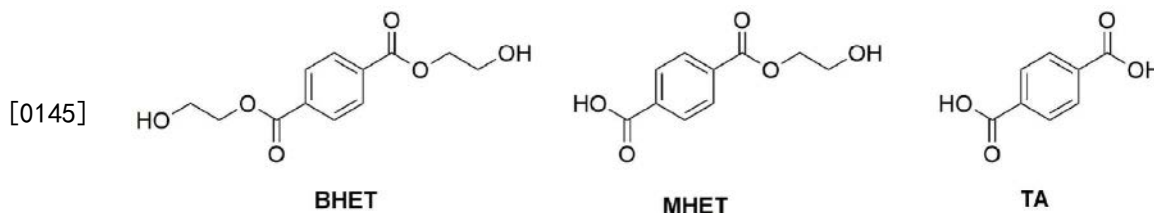


[0141]  $n_{TA}$ 是步骤(b)中从步骤(b)开始直到时点 $t_b$ 形成的TA的摩尔量。

[0142]  $n_{\text{MHET}}$  是步骤 (b) 中从步骤 (b) 开始直到时点  $t_b$  形成的 MHET 的摩尔量。

[0143]  $n_{\text{BHET}}$  是步骤 (b) 中从步骤 (b) 开始直到时点  $t_b$  形成的 BHET 的摩尔量。

[0144] 化合物 BHET、MHET、TA 的结构如下：



[0146] “MHET” 还涵盖所示结构的相应羧酸盐。

[0147] “TA” 还涵盖所示结构的相应单羧酸盐和二羧酸盐。

[0148] 步骤 (b) 中的反应尤其在至少  $100^{\circ}\text{C}$  的温度下、优选在  $\geq 100^{\circ}\text{C}$  至  $\leq 197^{\circ}\text{C}$  的温度下、更优选在  $\geq 130^{\circ}\text{C}$  至  $\leq 197^{\circ}\text{C}$  的温度下、更优选在  $\geq 150^{\circ}\text{C}$  至  $\leq 197^{\circ}\text{C}$  的温度下、更优选在  $\geq 175^{\circ}\text{C}$  至  $\leq 197^{\circ}\text{C}$  的温度下进行。

[0149] 步骤 (b) 中的反应优选在乙二醇的沸点下进行。甚至更优选地，将乙二醇回流，这意味着乙二醇从反应中蒸发出来，冷凝，然后返回到反应中。该回流可以通过本领域技术人员熟悉的方式建立，例如在蒸馏设备中。

[0150] 基于方法中使用的 PET 的总重量，该方法中使用的乙二醇  $M_A$  盐的总重量尤其为 0.1 重量% 至 100 重量%，优选 0.5 重量% 至 80 重量%，更优选 1.0 重量% 至 50 重量%，更优选 1.5 重量% 至 25 重量%，更优选 2.0 重量% 至 10 重量%，更优选 2.5 重量% 至 6.0 重量%，更优选 3.5 重量% 至 5.0 重量%，最优选 3.9 重量%。

[0151] 步骤 (b) 中的反应可以用本领域技术人员熟悉的装置进行。

[0152] 在根据本发明的方法的步骤 (b) 结束之后，获得混合物  $M_1$ ，其中 BHET 的摩尔量 ( $n_{\text{BHET}}$ ) 与 MHET 和 TA 的总摩尔量 ( $n_{\text{MHET}} + n_{\text{TA}}$ ) 的摩尔比  $\eta$  为 1:1 至 1000:1，优选 2:1 至 500:100，更优选 4:1 至 300:1，甚至更优选 10:1 至 100:1，还更优选 13:1 至 60:1，还更优选 13:1 至 24:1。

[0153]  $\eta = n_{\text{BHET}} / (n_{\text{MHET}} + n_{\text{TA}})$

[0154] 3.3 优选的步骤 (c)

[0155] 在进一步优选的步骤 (c) 中，从  $M_1$  至少部分地分离 BHET。这甚至更优选通过结晶和/或蒸馏来进行。甚至更优选地，将步骤 (c) 中的 BHET 从  $M_1$  中滤出，然后结晶。

[0156] 4. 回收 PET 的过程

[0157] 在根据本发明的方法中，在混合物  $M_1$  中获得的 BHET 优选在步骤 ( $\zeta$ ) 中回收聚对苯二甲酸乙二醇酯的方法中聚合成 PET。

[0158] 这种聚合是本领域技术人员已知的“缩聚”，描述于例如 EP 0 723 951A1 以及 Th. Rieckmann 和 S. Völker, “Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters”. Edited by J. Scheirs and T. E. Long, 2003, John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-471-49856-4, 第 92 页第 2 章 “Poly (Ethylene Terephthalate) Polymerization-Mechanism, Catalysis, Kinetics, Mass Transfer and Reactor Design” 中。

[0159] 特别地，为此，BHET 在步骤 ( $\zeta$ ) 中在催化剂的存在下聚合回 PET，所述催化剂尤其是选自锑化合物、优选  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的催化剂。

[0160] 优选地,步骤(ζ)中的BHET聚合成PET至少在乙二醇的沸点下进行。特别地,在步骤(ζ)中的聚合期间,从反应混合物中除去乙二醇,以便使反应平衡向聚合物PET一侧移动。

[0161] 更优选地,步骤(ζ)中的BHET聚合为PET在乙二醇的沸点下进行。甚至更优选地,在这种情况下,在步骤(ζ)中的聚合期间,从反应混合物中除去乙二醇,以便使反应平衡向聚合物PET一侧移动。

[0162] 这尤其通过在<1巴、优选0.1毫巴的压力下,在相应压力下乙二醇的同时沸腾温度下蒸馏来实现。

[0163] 实施例

[0164] 1.发明实施例I1:

[0165] 1.1通过反应性蒸馏制备乙二醇钠(glycolic sodium glycolate)溶液

[0166] 利用以下设备作为蒸馏设备:

[0167] 蒸馏设备中使用的储存容器或底部是带有温度传感器和真空密封搅拌器的可加热的2.5l夹套式容器。上方是带有Multifill填料和银镜(silver mirror)(汽提段)的25cm塔。借助于滴液漏斗将甲醇钠("NaOMe")计量加入塔上方。在计量点上方是用于分离出乙二醇和甲醇蒸气的另一个塔(精馏段)。回流比可以在塔上部中的蒸气分配器的帮助下建立,其中将馏出物收集在圆底烧瓶中。圆底烧瓶可以经由均压滴液漏斗与蒸馏系统分离并交换。在精馏段中,外接带有真空连接件的回流冷凝器,借助于该回流冷凝器可以将整个设备抽空。借助于旋转叶片泵产生真空,该旋转叶片泵通过两个冷阱以及安全瓶连接到蒸馏设备。蒸馏设备中的压力在安全瓶(Büchi真空控制器)中测量,其中也可以通风。底部储存器和带有Multifill填料的塔完全被铝箔包围以隔热,以便确保反应器/塔中的温度均匀。

[0168] 底部首先装有乙二醇,并且将整个设备抽空至50毫巴。随后,将底部加热至沸点,从而建立来自精馏段的回流。随后,在滴液漏斗的帮助下计量加入NaOMe(在甲醇中30重量%)。选择计量加入的速率,使得NaOMe甲醇溶液不到达底部(约2ml/min)。

[0169] 加入/形成的甲醇在精馏段通过蒸馏与乙二醇分离并收集在圆底烧瓶中。回流比为5:1(5份为回流,1份为馏出物)。蒸馏出的量必须至少对应于加入的甲醇的量。在蒸馏除去之后,将底部中的乙二醇钠继续蒸馏约2小时(在恒定的真空和温度下除去精馏段中存在的甲醇,以便防止回流到底部中)。

[0170] 在实验结束并冷却之后,借助于出口阀打开底部,除去约20重量%的乙二醇钠在乙二醇中的溶液。

[0171] 1.2用来自反应性蒸馏的乙二醇钠溶液进行PET解聚

[0172] 在根据本发明的方法中,高压釜首先装有100g PET和800g乙二醇。然后在搅拌下将溶液加热至150°C。一旦温度达到150°C,则加入19.5g来自反应性蒸馏的20%乙二醇钠在乙二醇中的溶液(对应于0.046mol)。反应进行5小时,冷却后分析反应器输出。通过气相色谱法确定BHET(1)和对苯二甲酸2-羟乙酯(="MHET")(2)以及对苯二甲酸(="TA")(3)的所得转化率。

[0173] 2.对比例V1:

[0174] 在对比实验中,高压釜首先装有100g PET和800g乙二醇。然后在搅拌下将溶液加热至150°C。反应进行5小时,冷却后分析反应器输出。通过气相色谱法确定BHET(1)和MHET(2)以及TA(3)的所得转化率。

[0175] 3.对比例V2:

[0176] 在对比实验中,高压釜首先装有100g PET和800g乙二醇。然后在搅拌下将溶液加热至150°C。一旦温度达到150°C,则加入3.7g 50重量%NaOH水溶液(对应于0.046mol)。反应进行5小时,冷却后分析反应器输出。通过气相色谱法确定BHET(1)和MHET(2)以及TA(3)的所得转化率。

[0177] 4.结果

[0178] 发明实施例E1和对比例V1、V2中的解聚产物中BHET、MHET和TA的含量比较表明,使用通过反应性蒸馏获得的乙二醇钠溶液进行解聚得到了更高比例的BHET。这是有利的,因为结果可获得更多的产物,其可以在缩聚中直接转化成新的PET产物。