



(10) 申请公布号 CN 117321126 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 29

(21) 申请号 202280036046.1

(22) 申请日 2022.05.05

(30) 优先权数据

FR2105300 2021.05.20 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/062082 2022.05.05

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2022/243043 FR 2022.11.24

(71) 申请人 IFP 新能源公司

地址 法国吕埃—马迈松

(72) 发明人 N·卡德兰 A·肖蒙诺

V·库帕德 D·德尔克洛伊

M·杰昆 D·帕斯奎尔

(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 郭佩 张华

(51) Int.Cl.

C08J 11/02 (2006.01)

权利要求书3页 说明书20页 附图3页

(54) 发明名称

提取和通过酯交换转化PVC塑料材料中所含邻苯二甲酸酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及从含有至少一种邻苯二甲酸酯的PVC原料中获得邻苯二甲酸二烷基酯和可重复使用的目标PVC塑料的方法,其包括:a)颗粒形式的PVC原料的固液提取,其通过将PVC原料的所述颗粒与包含具有经验式 $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$ 的酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子的溶剂接触进行, $n < 4$ 或 $n > 8$ , $m$ 为1至3, $Z$ 选自R、COOR、CO、CR、CNRR'、PO、P、SO、SO2、COR和HCO,其中R和R'为烷基或芳基,以产生富含所述邻苯二甲酸酯的液相和包含贫含所述邻苯二甲酸酯的PVC塑料的固相;b)通过使用所述溶剂的酯交换将所述液相的所述邻苯二甲酸酯转化为式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的邻苯二甲酸二烷基酯;c)所述固相和所述液相之间的固液分离,以产生至少一种包含贫含所述邻苯二甲酸酯的PVC塑料的固体物流,从而获得所述目标PVC塑料;d)所述液相的液液分离,以至少产生包含所述邻苯二甲酸二烷基酯的第一液体流出物

和包含所述溶剂的第二液体流出物。

1. 从含有至少一种邻苯二甲酸酯的PVC原料中回收邻苯二甲酸二烷基酯和可重复使用的目标PVC塑料的方法,其包括以下步骤:

a) 颗粒形式的所述PVC原料(1)的固液提取,其通过将PVC原料的所述颗粒与包含至少一种具有经验式 $(C_nH_{2n+1})_mZ$ 的酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子的溶剂(9)接触进行,n和m为正整数,其中 $n < 4$ 或 $n > 8$ ,m大于或等于1且小于或等于3,且Z为选自以下的基团:R、COOR、CO、CR、CNRR'、PO、P、SO、SO<sub>2</sub>、COR和HCO,其中R和R'独立地选自直链、支链或环状烷基、或芳基,以产生富含所述邻苯二甲酸酯的液相和包含贫含所述邻苯二甲酸酯的PVC塑料的固相;

b) 将所述液相的所述邻苯二甲酸酯化学转化为式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的邻苯二甲酸二烷基酯,其通过使用具有经验式 $(C_nH_{2n+1})_mZ$ 的酯、醚、缩酮或缩醛类型的所述化学分子的酯交换进行,以使所述液相富含所述邻苯二甲酸二烷基酯;

c) 所述固相和所述液相之间的固液分离,以产生至少一种包含贫含所述邻苯二甲酸酯的PVC塑料的固体物流(6),从而回收所述目标PVC塑料;

d) 所述液相的液液分离,以至少产生包含所述邻苯二甲酸二烷基酯的第一液体流出物(5,14)和至少包含所述溶剂的第二液体流出物(7,12)。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤a)和b)在同一单独操作中进行。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤a)和b)形成两个不同的单独操作的对象,步骤a)产生包含所述液相和所述固相的物流(2)。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中步骤c)在步骤a)和b)之间进行,将由步骤a)获得的包含所述液相和所述固相的所述物流(2)送入固液分离步骤c)以产生包含贫含所述邻苯二甲酸酯的PVC塑料的所述物流(6)和送入步骤b)的包含所述液相的第一液体物流(18)。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其还包括附加的化学转化步骤f1),其通过借助所述溶剂(9)将在步骤b)中未转化和/或部分转化的所述邻苯二甲酸酯酯交换为式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的邻苯二甲酸二烷基酯进行,所述步骤f1)在步骤c)和d)之间,通过将所有步骤a)、b)和c)结束时获得的所述液相送入第一附加酯交换反应器中进行,以产生富含式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的所述邻苯二甲酸二烷基酯的第二液体物流(13),将所述第二液体物流(13)送入步骤d)。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中供应所述溶剂(9)和/或将至少部分从步骤d)获得的至少包含所述溶剂的所述第二液体流出物(7,12)再循环至第一附加酯交换反应器中。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在步骤d)中,所述第一流出物(5)基本上由所述邻苯二甲酸二烷基酯组成。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中液液分离步骤d)还产生第三流出物(10),其包含在步骤b)期间获得的酯、醚、缩酮或缩醛类型的副产物,以及任选的第四流出物(11),其包含在步骤b)中部分转化和/或未转化的所述邻苯二甲酸酯和任选的其它可溶性杂质,所述第一液体流出物(5)基本上由所述邻苯二甲酸二烷基酯组成,并且所述第二液体流出物(12)基本上由所述溶剂组成。

9. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中:

液液分离步骤d)还产生第三流出物(10),其包含在步骤b)期间获得的酯、醚、缩酮或缩醛类型的副产物,所述第一液体流出物(14)包含所述邻苯二甲酸二烷基酯、在步骤b)中部分转化和/或未转化的邻苯二甲酸酯和任选的可溶性杂质,所述第二液体流出物(12)基本

上由所述溶剂组成,并且

所述方法还包括:

e) 纯化所述第一液体流出物 (14) 以产生基本上由所述邻苯二甲酸二烷基酯组成的液体产物 (16) 和包含在步骤b) 中部分转化和/或未转化的所述邻苯二甲酸酯和任选的所述可溶性杂质的液体残余物 (17)。

10. 根据权利要求9所述的方法,其还包括附加的化学转化步骤 $f_2$ ),其通过借助所述溶剂 (9) 将在步骤b) 中未转化和/或部分转化的所述邻苯二甲酸酯交换为式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的邻苯二甲酸二烷基酯进行,所述步骤 $f_2$ ) 在步骤e) 之后,通过将所述液体残余物 (17) 送入第二附加酯交换反应器中进行,以产生富含式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的所述邻苯二甲酸二烷基酯的第三液体物流 (15),所述第三液体物流 (15) 返回至步骤d)。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中供应所述溶剂 (9) 和/或将至少部分从步骤d) 获得的至少包含所述溶剂的所述第二液体流出物 (12) 再循环至第二附加酯交换反应器中。

12. 根据权利要求9至11中任一项所述的方法,其还包括将至少部分所述液体残余物 (17) 再循环至步骤b) 和/或附加的化学转化步骤 $f_1$ ),所述步骤 $f_1$ ) 通过借助所述溶剂 (9) 将在步骤b) 中未转化和/或部分转化的所述邻苯二甲酸酯交换为式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的邻苯二甲酸二烷基酯进行,所述步骤 $f_1$ ) 在步骤c) 和d) 之间,通过将所有步骤a)、b) 和c) 结束时获得的所述液相送入第一附加酯交换反应器中进行,以产生富含式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的所述邻苯二甲酸二烷基酯的第二液体物流 (13),将所述第二液体物流 (13) 送入步骤d)。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中将从步骤d) 获得的至少包含所述溶剂 (9) 的所述第二液体流出物 (7, 12) 至少部分再循环至步骤a) 和/或步骤b)。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中将包含贫含邻苯二甲酸酯的PVC塑料的所述固体物流 (6) 至少部分再循环至步骤a)。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述溶剂 (9) 的所述化学分子是带有一个或多个式 $(C_nH_{2n+1}O)_m$ 的烷氧基的酯,其中 $n < 4$ 或 $n > 8$ 且 $m$ 大于或等于1且小于或等于3,所述酯优选选自式 $(C_nH_{2n+1}O)COR$ 的羧酸酯、式 $(C_nH_{2n+1}O)_2CO$ 的碳酸酯、式 $(C_nH_{2n+1}O)_3CR$ 的原酸酯、式 $(C_nH_{2n+1}O)CNRR'$ 的亚氨基酯、式 $(C_nH_{2n+1}O)_3P$ 的亚磷酸酯、式 $(C_nH_{2n+1}O)_3PO$ 的磷酸酯、式 $(C_nH_{2n+1}O)_2SO$ 的亚硫酸酯、式 $(C_nH_{2n+1}O)_2SO_2$ 的硫酸酯及其混合物,条件是所述混合物中涉及的酯包含具有严格相同的 $n$ 值的烷氧基 $C_nH_{2n+1}O$ ,并且更优选地所述溶剂 (9) 的所述化学分子是式 $(C_nH_{2n+1}O)COR$ 的羧酸酯,其中 $n < 4$ 或 $n > 8$ ,优选选自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、可以是直链或支链的乙酸壬酯、可以是直链或支链的乙酸癸酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、可以是直链或支链的丙酸壬酯、以及可以是直链或支链的丙酸癸酯,并且优选选自乙酸甲酯和丙酸甲酯。

16. 根据权利要求1至14中任一项所述的方法,其中所述溶剂 (9) 的所述化学分子是式 $(C_nH_{2n+1}O)R$ 的醚,其中 $n < 4$ 或 $n > 8$ ,优选选自二甲醚、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、可以是直链或支链的二壬基醚、可以是直链或支链的二癸基醚和环戊基甲基醚,更优选选自二甲醚和二乙醚。

17. 根据权利要求1至14中任一项所述的方法,其中所述溶剂 (9) 的所述化学分子是分别具有式 $(C_nH_{2n+1}O)_2CRR'$ 或 $(C_nH_{2n+1}O)_2CRH$ 的缩酮或缩醛,其中 $n < 4$ 或 $n > 8$ ,优选选自二甲缩醛、2,2-二甲氧基丙烷、2,2-二甲氧基丁烷、二乙缩醛、2,2-二乙氧基丙烷和2,2-二丙氧基

丙烷,并且更优选选自二甲缩醛、2,2-二甲氧基丙烷和2,2-二甲氧基丁烷。

18. 根据权利要求1至15中任一项所述的方法,其中所述溶剂(9)的所述化学分子是丙酸甲酯,并且所述邻苯二甲酸二烷基酯是邻苯二甲酸二甲酯。

19. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中步骤b)中和任选的步骤 $f_1$ )和/或 $f_2$ )中通过酯交换进行的化学转化在催化剂的存在下进行,所述催化剂优选选自无机或有机碱性或酸性布朗斯台德均相催化剂,或路易斯酸,以及由碱土金属氧化物,或碱金属和/或碱土金属碳酸盐或碳酸氢盐,或负载在氧化铝或沸石上的碱金属,或氧化锌及其与其它氧化物的混合物或离子交换树脂形成的非均相催化剂。

20. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述PVC原料的所述至少一种邻苯二甲酸酯是经验式 $C_6H_4(COOR_1)(COOR_2)$ 的邻苯二甲酸酯,其中酯基位于苯核的邻位, $R_1$ 或 $R_2$ 独立地选自直链或支链或环状烷基链、直链或支链烷氧基烷基链、或芳基或烷基芳基链, $R_1$ 和/或 $R_2$ 优选包含1至20个碳原子,或甚至1至15个碳原子。

21. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述目标PVC塑料基本上不含所述邻苯二甲酸酯,并且优选包含总计小于0.1质量%的选自以下的邻苯二甲酸酯:邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸二乙基己酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二异戊酯、邻苯二甲酸正戊基异戊基酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸双(2-甲氧基乙基)酯及其混合物。

22. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中步骤b)和任选的步骤 $f_1$ )和/或 $f_2$ )在室温至200°C、优选40°C至180°C的温度下,在大气压至11.0MPa、优选大气压至5.0MPa的压力下进行1分钟至10小时、优选10分钟至4小时的时间。

23. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中进行步骤a)和/或步骤b),以及任选的步骤 $f_1$ )和/或 $f_2$ ),使得所述溶剂(9)的量与待提取或待转化的所述邻苯二甲酸酯的量之间的摩尔比为2至250,优选4至90。

24. 回收含有至少一种邻苯二甲酸酯的基于PVC的物体的方法,其包括:

- 调理所述基于PVC的物体,其包括至少研磨或切碎所述基于PVC的物体以形成颗粒形式的PVC原料;

- 根据权利要求1至23中任一项所述从颗粒形式的所述PVC原料中回收邻苯二甲酸二烷基酯和可重复使用的目标PVC塑料。

25. 用于制造柔性的基于PVC的物体的方法,所述物体包含通过根据权利要求1至23中任一项所述的方法获得的回收的PVC塑料和/或邻苯二甲酸二烷基酯。

## 提取和通过酯交换转化PVC塑料材料中所含邻苯二甲酸酯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及基于聚氯乙烯 (PVC) 的塑料的回收领域,具体涉及提取和通过酯交换转化邻苯二甲酸酯的方法,邻苯二甲酸酯是包含在PVC组合物中的增塑剂。更具体地,本发明涉及从含有至少一种邻苯二甲酸酯的PVC原料中回收邻苯二甲酸二烷基酯 (DAP) 和可重复使用的目标PVC塑料的方法。

### 现有技术

[0002] 根据定义,塑料是由基础聚合物材料和多种添加剂组成的混合物,该组合物 (assembly) 能够模制或成型 (通常在升高的温度下和/或在压力下),以获得半成品或物体。一种普遍接受的做法是用制造塑料的聚合物的名称来命名所述塑料。因此,塑料聚氯乙烯 (PVC) 实际上对应于聚合物PVC (在说明书的其余部分中被称为“PVC树脂”) 与根据所述塑料所需的功能而选择的各种添加剂的组合。所述添加剂可以是有机分子或大分子或替代地无机 (纳米) 颗粒,并且根据它们赋予PVC树脂的性质而使用:耐热性、耐光性或耐机械应力性 (稳定剂)、柔性 (增塑剂)、可加工性 (润滑剂)、着色 (染料/颜料) 等。

[0003] 回收PVC塑料的方法有多种:通过简单机械回收塑料的“传统”方法、涉及改变其组成的方法,或甚至是对制造它们的化合物进行化学转化。

[0004] 自20世纪中叶以来,涉及化学作用的PVC塑料回收已成为众多研究的主题,第一步骤涉及用不同比例的添加剂溶解PVC树脂,然后在第二步骤中,在所有或一些可溶性添加剂的存在下,使用各种化学方法 (沉淀、蒸发等) 来回收所述树脂。例如,专利EP0945481、EP1268628和EP2276801分别涉及根据以下方法回收各种基于PVC的物体 (柔性或刚性管道、窗框、电缆等),特别是纤维增强的基于PVC的物体 (防水布、地板覆盖物等),该方法包括将PVC树脂和可溶性添加剂溶解在有机溶剂中的第一步骤,然后是用水蒸气沉淀,从而能够回收树脂和大部分添加剂的第二步骤。

[0005] 然而,并不总是希望将所述添加剂保留在由此回收的PVC中以供再循环。例如,有关它们的法规随时间的变化是一个决定因素。因此,在大约40年前被广泛用于配制“柔性”PVC的某些属于邻苯二甲酸酯家族的增塑剂在欧洲逐渐变得须根据REACH法规获得授权,并最终逐渐被排除在允许使用的添加剂之外,所述法规自2006年底以来,旨在建立欧洲工业中化学物质生产和使用的安全性。对于以下非详尽的邻苯二甲酸酯列表尤其如此:邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸二乙基己酯 (DOP或DEHP)、邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)、邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)、邻苯二甲酸二戊酯 (DPP)、邻苯二甲酸二异戊酯、邻苯二甲酸正戊基异戊基酯、邻苯二甲酸二己酯等。

[0006] 这些新法规目前正禁止在回收原材料 (RRM) 中存在此类化合物。考虑到基于PVC的物体的使用寿命通常很长 (数十年),2006年底之前配制并且现在其使用寿命结束的基于PVC的物体无法通过导致保持这些禁用添加剂的再生方法回收,无论所述方法是否是传统的,例如机械回收方法,或者不是,例如上述溶解/沉淀方法实例。

[0007] 此外,目前在欧洲和世界其它地区使用的邻苯二甲酸酯增塑剂(符合REACH的邻苯二甲酸酯)是高附加值添加剂,当它们保留在PVC回收原料中时不会改质。其原因是它们是昂贵的产品,在初始PVC配方中以相当大的比例存在(百分之几十),并且不能直接赋予PVC RRM特有的柔性性质。因此,供应大量“新鲜”增塑剂对于回收PVC材料的可重复使用至关重要。

[0008] 因此,从基于PVC的物体中提取邻苯二甲酸酯类添加剂以除去或改质是优化PVC可回收性的主要挑战。

[0009] 为了实现这种提取,已经采用了几种涉及溶解PVC树脂步骤的方法。例如,专利EP 1311599和JP2007191586都提出了用第一有机溶剂溶解PVC树脂和至少邻苯二甲酸酯类添加剂的第一步骤,然后通过使用不同于第一有机溶剂的第二有机溶剂从之前获得的溶液中液液萃取邻苯二甲酸酯的第二步骤。专利JP2007092035公开了另一个可能的实施实例,其中通过在超临界条件下使用溶剂来溶解PVC树脂和至少邻苯二甲酸酯类添加剂,并在所述超临界条件“破裂”之后在该相同溶剂中回收所述邻苯二甲酸酯。

[0010] 从PVC塑料中除去或改质邻苯二甲酸酯类添加剂也可以不经过溶解所述塑料的初步步骤进行,特别是通过用合适的有机溶剂从固体聚合物基质中直接提取所述邻苯二甲酸酯,如在Ügdüler等人于2020年发表的出版物“Challenge and opportunities of solvent-based additive extraction methods for plastic recycling”,Waste Management,104,148-182中完全索引的。接下来的挑战在于优化提取条件(溶剂的性质、接触时间、温度、压力等),以实现邻苯二甲酸酯的最佳可能提取收率。尽管这种从PVC塑料中除去邻苯二甲酸酯的方法被经常使用,特别是用于检测和分析量化所述塑料中的这些特定添加剂,但据申请人所知,没有基于PVC的物体的再生方法涉及该技术。

[0011] 尽管对于确保PVC塑料的有效回收和获得可重复使用的回收PVC至关重要,但邻苯二甲酸酯类增塑剂的提取不足以确保基于PVC的物体的再生方法的经济可行性。经常提出的主要原因是难以在所述再生方法中进行的各个操作的成本与所获得的产品的转售成本(相当于附加值)之间找到经济上可行的平衡。所述产品由可自然改质的不含邻苯二甲酸酯的基于PVC的回收材料和本身难以改质的所述提取的邻苯二甲酸酯组成。具体而言,任何涉及从基于PVC的物体中提取邻苯二甲酸酯的步骤的再生方法都将导致邻苯二甲酸酯混合物的回收,该混合物可能包含不“符合REACH”的邻苯二甲酸酯。当然,排除所述不符合REACH的邻苯二甲酸酯的改质,并且所述邻苯二甲酸酯将需要作为特定废物处理,从而产生额外成本。本身有利的符合REACH的邻苯二甲酸酯的改质实际上是困难的,因为它涉及技术复杂且昂贵的分离/纯化步骤。

## 发明内容

[0012] 本发明的目的在于至少部分地克服现有技术的问题,并且特别涉及提供用于再生基于PVC的物体的方法,该方法允许处理任何类型的含有邻苯二甲酸酯的PVC原料并将其转化为两种可以改质的感兴趣的产物:特定的邻苯二甲酸二烷基酯和不含邻苯二甲酸酯,特别是不合意的邻苯二甲酸酯,通常是那些须经欧洲REACH法规授权的邻苯二甲酸酯的可回收PVC塑料。本发明的另一个目的是在含有邻苯二甲酸酯的PVC的回收过程中限制通常与邻苯二甲酸酯分离/纯化操作相关的各个步骤的数量,从而使得可以限制工艺成本。

[0013] 因此,为了实现上述目标中的至少一个,根据第一方面,本发明提出了从含有至少一种邻苯二甲酸酯的PVC原料中回收邻苯二甲酸二烷基酯和可重复使用的目标PVC塑料的方法,其包括以下步骤:

[0014] a) 颗粒形式的所述PVC原料的固液提取,其通过将PVC原料的所述颗粒与包含至少一种具有经验式  $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$  的酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子的溶剂接触进行,  $n$  和  $m$  为正整数,其中  $n < 4$  或  $n > 8$ ,  $m$  大于或等于 1 且小于或等于 3, 且  $Z$  为选自以下的基团:  $R$ 、 $COOR$ 、 $CO$ 、 $CR$ 、 $CNRR'$ 、 $PO$ 、 $P$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $COR$  和  $HCO$ , 并且其中  $R$  和  $R'$  独立地选自直链、支链或环状烷基、或芳基,以产生富含所述邻苯二甲酸酯的液相和包含贫含所述邻苯二甲酸酯的PVC塑料的固相;

[0015] b) 将所述液相的所述邻苯二甲酸酯化学转化为式  $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$  的邻苯二甲酸二烷基酯,其通过使用具有经验式  $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$  的酯、醚、缩酮或缩醛类型的所述化学分子的酯交换进行,以使所述液相富含所述邻苯二甲酸二烷基酯;

[0016] c) 所述固相和所述液相之间的固液分离,以产生至少一种包含贫含所述邻苯二甲酸酯的PVC塑料的固体物流,从而回收所述目标PVC塑料;

[0017] d) 所述液相的液液分离,以至少产生包含所述邻苯二甲酸二烷基酯的第一液体流出物和至少包含所述溶剂的第二液体流出物。

[0018] 本发明的一个优点在于该方法能够通过化学酯交换反应将最初捕获在基于PVC塑料的各种物体的聚合物基质中的邻苯二甲酸酯的混合物(与所述混合物的组成无关(即与各种邻苯二甲酸酯的性质和来源无关),并且尽管可能存在许多其它添加剂)转化为单一的符合REACH且可改质的DAP类型的邻苯二甲酸酯产物。由邻苯二甲酸酯混合物生产单一特定DAP产物还可以限制与分离/纯化操作相关的各个步骤的数量,从而限制成本。

[0019] 根据第一变体,步骤a)和b)在同一单独操作内进行。

[0020] 根据替代第一变体的第二变体,步骤a)和b)形成两个不同的单独操作的对象,步骤a)产生包含液相和固相的物流。

[0021] 根据该第二变体,步骤c)可以在步骤a)和b)之间进行,可以将从步骤a)获得的包含液相和所述固相的物流送入固液分离步骤c)以产生包含贫含所述邻苯二甲酸酯的PVC塑料的物流和送入步骤b)的包含所述液相的第一液体物流。

[0022] 根据一个或多个实施方案,该方法还包括附加的化学转化步骤 $f_1$ ),其通过借助所述溶剂将在步骤b)中未转化和/或部分转化的所述邻苯二甲酸酯酯交换为式  $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$  的邻苯二甲酸二烷基酯进行,所述步骤 $f_1$ ) 在步骤c)和d)之间,通过将所有步骤a)、b)和c)结束时获得的所述液相送入第一附加酯交换反应器中进行,以产生富含式  $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$  的所述邻苯二甲酸二烷基酯的第二液体物流,将所述第二液体物流送入步骤d)。

[0023] 根据一个或多个实施方案,供应所述溶剂和/或将至少部分从步骤d)获得的至少包含所述溶剂的所述第二液体流出物再循环至第一附加酯交换反应器中。

[0024] 根据一个或多个实施方案,在步骤d)中,所述第一流出物基本上由所述邻苯二甲酸二烷基酯组成。

[0025] 根据一个或多个实施方案,液液分离步骤d)还产生第三流出物,其包含在步骤b)期间获得的酯、醚、缩酮或缩醛类型的副产物,以及任选的第四流出物,其包含在步骤b)中部分转化和/或未转化的所述邻苯二甲酸酯和任选的其它可溶性杂质,所述第一液体流出

物基本上由所述邻苯二甲酸二烷基酯组成,并且所述第二液体流出物基本上由所述溶剂组成。

[0026] 根据一个或多个实施方案,液液分离步骤d)还产生第三流出物,其包含在步骤b)期间获得的酯、醚、缩酮或缩醛类型的副产物,所述第一液体流出物包含所述邻苯二甲酸二烷基酯、在步骤b)中部分转化和/或未转化的邻苯二甲酸酯和任选的可溶性杂质,所述第二液体流出物基本上由所述溶剂组成,并且该方法还包括:

[0027] e) 纯化所述第一液体流出物以产生基本上由所述邻苯二甲酸二烷基酯组成的液体产物和包含在步骤b)中部分转化和/或未转化的所述邻苯二甲酸酯和任选的所述可溶性杂质的液体残余物。

[0028] 根据一个或多个实施方案,该方法还包括附加的化学转化步骤f<sub>2</sub>),其通过借助所述溶剂将在步骤b)中未转化和/或部分转化的所述邻苯二甲酸酯交换为式C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>的邻苯二甲酸二烷基酯进行,所述步骤f<sub>2</sub>) 在步骤e)之后,通过将所述液体残余物送入第二附加酯交换反应器中进行,以产生富含式C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>的所述邻苯二甲酸二烷基酯的第三液体物流,所述第三液体物流返回至步骤d)。

[0029] 根据一个或多个实施方案,供应所述溶剂和/或将至少部分从步骤d)获得的至少包含所述溶剂的所述第二液体流出物再循环至第二附加酯交换反应器中。

[0030] 根据一个或多个实施方案,该方法还包括将至少部分所述液体残余物再循环至步骤b)和/或附加的化学转化步骤f<sub>1</sub>),所述步骤f<sub>1</sub>)通过借助所述溶剂将在步骤b)中未转化和/或部分转化的所述邻苯二甲酸酯交换为式C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>的邻苯二甲酸二烷基酯进行,所述步骤f<sub>1</sub>) 在步骤c)和d)之间,通过将所有步骤a)、b)和c)结束时获得的所述液相送入第一附加酯交换反应器中进行,以产生富含式C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>的所述邻苯二甲酸二烷基酯的第二液体物流,将所述第二液体物流送入步骤d)。

[0031] 根据一个或多个实施方案,将从步骤d)获得的至少包含所述溶剂的第二液体流出物至少部分再循环至步骤a)和/或步骤b)。

[0032] 根据一个或多个实施方案,将包含贫含邻苯二甲酸酯的PVC塑料的固体物流至少部分再循环至步骤a)。

[0033] 根据一个或多个实施方案,所述溶剂的化学分子是带有一个或多个式(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O)<sub>m</sub>的烷氧基的酯,其中n<4或n>8且m大于或等于1且小于或等于3,所述酯优选选自式(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O)<sub>1</sub>COR的羧酸酯、式(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O)<sub>2</sub>CO的碳酸酯、式(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O)<sub>3</sub>CR的原酸酯、式(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O)CNRR'的亚氨基酯、式(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O)<sub>3</sub>P的亚磷酸酯、式(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O)<sub>3</sub>PO的磷酸酯、式(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O)<sub>2</sub>SO的亚硫酸酯、式(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>的硫酸酯及其混合物,条件是所述混合物中涉及的酯包含具有严格相同的n值的烷氧基C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O,并且更优选地所述溶剂(9)的所述化学分子是式(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O)COR的羧酸酯,其中n<4或n>8,优选选自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、可以是直链或支链的乙酸壬酯、可以是直链或支链的乙酸癸酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、可以是直链或支链的丙酸壬酯、以及可以是直链或支链的丙酸癸酯,并且优选是乙酸甲酯或丙酸甲酯。

[0034] 根据一个或多个实施方案,所述溶剂的化学分子是式(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O)R的醚,其中n<4或n>8,优选选自二甲醚、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、可以是直链或支链的二壬基醚、可以是直链或支链的二癸基醚,更优选二甲醚或二乙醚。

[0035] 根据一个或多个实施方案,所述溶剂的化学分子是分别具有式  $(C_nH_{2n+1}O)_2CRR'$  或  $(C_nH_{2n+1}O)_2CRH$  的缩酮或缩醛,其中  $n < 4$  或  $n > 8$ , 优选选自二甲缩醛(dimethylal)、2,2-二甲氧基丙烷、2,2-二甲氧基丁烷、二乙缩醛、2,2-二乙氧基丙烷和2,2-二丙氧基丙烷,并且更优选为二甲缩醛、2,2-二甲氧基丙烷或2,2-二甲氧基丁烷。

[0036] 根据一个或多个实施方案,所述溶剂的化学分子是丙酸甲酯,并且所述邻苯二甲酸二烷基酯是邻苯二甲酸二甲酯。

[0037] 根据一个或多个实施方案,步骤b) 和任选地步骤 $f_1$ ) 和/或 $f_2$ ) 中通过酯交换进行的化学转化使用酯交换催化剂进行,所述酯交换催化剂优选选自无机或有机碱性或酸性布朗斯台德均相催化剂,或路易斯酸,以及由碱土金属氧化物,或碱金属和/或碱土金属碳酸盐或碳酸氢盐,或负载在氧化铝或沸石上的碱金属,或氧化锌及其与其它氧化物的混合物或离子交换树脂形成的非均相催化剂。

[0038] 根据一个或多个实施方案,所述PVC原料的所述至少一种邻苯二甲酸酯是具有经验式  $C_6H_4(COOR_1)(COOR_2)$  的邻苯二甲酸酯,其中酯基位于苯核的邻位, $R_1$  或  $R_2$  独立地选自直链或支链或环状烷基链、直链或支链烷氧基烷基链、或芳基或烷基芳基链, $R_1$  和/或  $R_2$  优选包含1至20个碳原子,或甚至1至15个碳原子。

[0039] 根据一个或多个实施方案,目标PVC塑料基本上不含所述邻苯二甲酸酯,并且优选包含总计小于0.1质量%的选自以下的邻苯二甲酸酯:邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸二乙基己酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二异戊酯、邻苯二甲酸正戊基异戊基酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸双(2-甲氧基乙基)酯及其混合物。

[0040] 根据一个或多个实施方案,步骤b) 和任选的步骤 $f_1$ ) 和/或 $f_2$ ) 在室温至200°C、优选40°C至180°C的温度下,在大气压至11.0MPa、优选大气压至5.0MPa的压力下进行1分钟至10小时、优选10分钟至4小时的时间。

[0041] 根据一个或多个实施方案,进行步骤a) 和/或步骤b), 以及任选的步骤 $f_1$ ) 和/或 $f_2$ ), 使得所述溶剂(9) 的量与待提取或待转化的所述邻苯二甲酸酯的量之间的摩尔比为2至250, 优选4至90。

[0042] 根据第二方面,本发明涉及回收含有至少一种邻苯二甲酸酯的基于PVC的物体的方法,其包括:

[0043] - 调理所述基于PVC的物体,其包括至少研磨或切碎所述基于PVC的物体以形成颗粒形式的PVC原料;

[0044] - 根据本发明从所述颗粒形式的PVC原料中回收邻苯二甲酸二烷基酯和可重复使用的目标PVC塑料。

[0045] 根据第三方面,本发明涉及用于制造柔性的基于PVC的物体的方法,该物体包含通过根据本发明的回收邻苯二甲酸二烷基酯和可重复使用的目标PVC塑料的方法获得的回收的PVC塑料和/或邻苯二甲酸二烷基酯。

[0046] 通过阅读下面对本发明的特定实例的描述,本发明的其它主题和优点将变得显而易见,这些实例作为非限制性实例给出,并且参考下面描述的附图进行描述。

## 附图说明

[0047] 图1是根据本发明的一个实施方案的方法的方案,包括步骤a)、b)、c)和d)。

[0048] 图2是根据另一个实施方案的方法的方案,包括步骤a)、b)、c)和d),在步骤d)中具有DAP、溶剂、步骤b)中获得的酯、醚、缩酮或缩醛类型的副产物,以及任选作为与可溶性杂质的混合物的部分转化和/或未转化的邻苯二甲酸酯之间的分离。

[0049] 图3是根据图1或图2所示的实施方案的方法的方案,包括步骤a)、b)、c)和d),并且示出了酯交换( $f_1$ )和再循环各种物流的其它任选步骤的实施。

[0050] 图4是根据本发明的另一个实施方案的方法的方案,包括步骤a)、b)、c)和d)以及纯化步骤d)中获得的包含DAP的第一流出物的步骤e)。

[0051] 图5是根据图4所示的实施方案的方法的方案,并且示出了酯交换( $f_1$ ;  $f_2$ )和再循环各种物流的其它任选步骤的实施。

[0052] 图6是根据本发明的优选实施方案的方法的方案,包括在同一单独操作内实施步骤a)和b)(根据本发明的方法的第一变体)、纯化步骤d)中获得的包含DAP的第一流出物的步骤e)和从步骤e)获得的残余物的附加酯交换步骤 $f_2$ )。

[0053] 图7是根据本发明的另一个实施方案的方法的方案,包括步骤a)、b)、c)和d),其中步骤a)和b)形成两个不同的单独操作的对象(根据本发明的方法的第二变体),并且其中步骤c)在步骤a)和b)之间进行。

[0054] 图8是根据优选实施方案的如图7所示的方法的方案,包括纯化步骤d)中获得的包含DAP的第一流出物的步骤e)和从步骤e)获得的残余物的附加酯交换步骤 $f_2$ )。

[0055] 在附图中,相同的附图标记表示相同或类似的要素。

[0056] 实施方案的描述

[0057] 术语

[0058] 下面给出了某些定义,尽管稍后在描述中可能给出关于下面定义的对象의进一步细节。

[0059] 术语“基于PVC的物体”是指包含至少一种PVC塑料并且优选由至少一种PVC塑料组成的物体,通常是消费品。

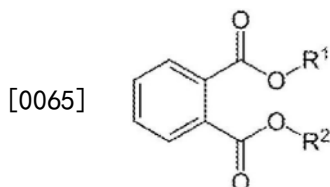
[0060] 术语“聚氯乙烯塑料”,也称为PVC塑料或简称PVC,是指PVC聚合物(也称为PVC树脂)与根据PVC塑料所需功能而选择的各种添加剂的组合,这些添加剂本身是根据预期应用选择的。

[0061] 所述PVC聚合物衍生自氯乙烯(VCM)的自由基聚合,该单体本身由氯和乙烯获得。根据所述聚合的实施,可以使用四类PVC树脂:1) 悬浮PVC或S-PVC树脂(VCM的悬浮聚合),2) 乳液PVC或PVC“糊状”树脂(乳液聚合),3) 本体PVC或M-PVC树脂(本体聚合)和4) 过氯化PVC或C-PVC树脂,通过作为前述树脂的后处理的过氯化获得。

[0062] PVC塑料组成中包含的所述添加剂可以是有机分子或大分子或者替代地无机(纳米)颗粒,并且根据它们赋予PVC树脂的性质而使用:耐热性、耐光性或耐机械应力性(稳定剂)、柔性(增塑剂)、可加工性(润滑剂)、着色(染料/颜料)等。

[0063] 术语“邻苯二甲酸酯”是指由邻苯二甲酸的二羧酸酯形成的一组化学产物。它们由苯核和位于苯核邻位的两个羧酸酯基团组成。它们可以通过下式描述:

[0064] 化学式1



[0066] 或者替代地通过经验式 $C_6H_4(COOR_1)(COOR_2)$ 描述,其中 $R_1$ 和 $R_2$ 独立地选自直链、支链或环状烷基链、直链或支链烷氧基烷基链,或芳基或烷基芳基链。所述烷基、烷氧基烷基、芳基或烷基芳基链通常可以包含1至20个碳原子,或者甚至可以包含1至15个碳原子。

[0067] 例如, $R_1$ 和/或 $R_2$ 可选自乙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、异癸基、甲氧基乙基和苄基。邻苯二甲酸酯通常用作塑料的增塑剂,特别是用作PVC型塑料的增塑剂,特别是使它们具有柔性。

[0068] 在本说明书中,术语“酯交换”表示将如上所定义的邻苯二甲酸酯的至少一个羧酸酯官能团 $-COOR_1$ 或 $-COOR_2$ 转化成新的羧酸酯官能团 $-COO(C_nH_{2n+1})$ 的化学反应,其中 $n < 4$ 或 $n > 8$ ,无论使用何种反应物。

[0069] 在本说明书中,术语“邻苯二甲酸二烷基酯”(DAP)表示由存在于基于PVC的物体中的至少一种邻苯二甲酸酯型增塑剂(并且特别具有如上所述的经验式 $C_6H_4(COOR_1)(COOR_2)$ )与具有经验式 $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$ 的酯、醚、缩酮或缩醛类型的任何化学分子之间的酯交换反应产生的具有经验式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的产物,所述化学分子在说明书的其余部分中也可称为“反应物”或“溶剂”, $n$ 和 $m$ 是正整数,使得 $n < 4$ 或 $n > 8$ 并且 $m$ 大于或等于1且小于或等于3, $Z$ 是选自以下的基团: $R$ 、 $COOR$ 、 $CO$ 、 $CR$ 、 $CNRR'$ 、 $PO$ 、 $P$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $COR$ 和 $HCO$ ,其中 $R$ 和 $R'$ 独立地选自(直链、支链或环状)烷基或芳基,例如包含1至20个碳原子,或甚至1至15个碳原子。所述化学分子将在说明书后面更详细地描述。邻苯二甲酸二甲酯是DAP的一个实例。

[0070] 术语“酯、醚、缩酮或缩醛类型的副产物”(BP)是指由存在于基于PVC的物体中的至少一种邻苯二甲酸酯型增塑剂(并且特别具有如上所述的经验式 $C_6H_4(COOR_1)(COOR_2)$ )与反应物(具有如上所述的经验式 $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$ 的酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子)之间的酯交换反应产生的具有式 $R_1OZ$ 或 $R_2OZ$ 的副产物。 $R_1$ 和 $R_2$ 与邻苯二甲酸酯的 $R_1$ 和 $R_2$ 定义相同。 $Z$ 的定义与反应物的 $Z$ 相同。

[0071] 术语“中间体邻苯二甲酸烷基酯”(IAP)是指由存在于基于PVC的物体中的至少一种邻苯二甲酸酯型增塑剂(并且特别具有如上所述的经验式 $C_6H_4(COOR_1)(COOR_2)$ )与反应物(具有如上所述的经验式 $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$ 的酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子)之间的不完全酯交换反应产生的具有经验式 $C_6H_4(COOR_1)(COOC_nH_{2n+1})$ 或 $C_6H_4(COOR_2)(COOC_nH_{2n+1})$ 的副产物。 $R_1$ 和 $R_2$ 与邻苯二甲酸酯的 $R_1$ 和 $R_2$ 定义相同。 $Z$ 的定义与反应物的 $Z$ 相同。

[0072] 术语“可重复使用的目标PVC塑料”是指“不含邻苯二甲酸酯的PVC”,即包含至少一种补充有至少一种最初存在于根据本发明处理的PVC原料的PVC塑料中的添加剂的PVC树脂的固体,并且已经根据本发明从PVC原料中提取邻苯二甲酸酯并转化为至少一种邻苯二甲酸二烷基酯的形式。术语“不含邻苯二甲酸酯”特别是指作为根据本发明的方法的产物获得的固体PVC含有总计小于0.1重量%的须经欧洲REACH法规(2006年12月18日的欧洲议会和理事会第1907/2006号法规(EC)的附录XIV)授权的邻苯二甲酸酯,特别是小于0.1%重量的选自以下的邻苯二甲酸酯:邻苯二甲酸二丁酯(DBP),邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸二乙基己酯(DOP或DEHP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异

丁酯 (DIBP)、邻苯二甲酸二戊酯 (DPP)、邻苯二甲酸二异戊酯、邻苯二甲酸正戊基异戊基酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸双(2-甲氧基乙基)酯,单独或作为混合物。

[0073] 在本说明书中,术语“大于……”被理解为严格大于,并且由符号“>”来表示,并且术语“小于……”被理解为严格小于,并且由符号“<”来表示。

[0074] 在本说明书中,所引用的化学式中的下标“n”和“m”是正整数(即严格大于零)。根据本发明,n小于4或大于8,优选小于或等于20,甚至小于或等于15。根据本发明,m为大于或等于1且小于或等于3的整数。

[0075] 在本说明书中,术语“室温”(r. t.)通常是指 $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的温度,并且术语“大气压”是指0.101325MPa的压力。

[0076] 在本说明书中,术语“包含”与“包括”和“含有”同义(意思相同),并且是包容性的或开放式的,并且不排除未指定的其它要素。应当理解,术语“包含”包括排他性和封闭性术语“由……组成”。

[0077] 在本说明书中,表述“在……和……之间”意味着该区间的限值包括在所描述的数值范围内,除非另有说明。

[0078] 在本说明书中,给定步骤的各种参数范围,例如压力范围和温度范围,可以单独使用或组合使用。例如,在本说明书中,一系列优选的压力值可以与一系列更优选的温度值组合。

[0079] 在下文中,可以描述本发明的特定实施方案。在技术可行的情况下,它们可以单独实施或组合在一起实施,对组合没有限制。

[0080] 根据本发明的方法的以下描述参考图1至图8中的方案,图1至图8示出了根据本发明的方法的各种实施方式。

[0081] 根据本发明,从含有至少一种邻苯二甲酸酯的PVC原料中回收DAP和可重复使用的目标PVC塑料的方法包括以下步骤,并且可以由以下步骤组成:

[0082] a) 颗粒形式的所述PVC原料1的固液提取,其通过将PVC原料的所述颗粒与包含至少一种具有经验式 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_m\text{Z}$ 的酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子的溶剂9接触进行,n和m为正整数,其中 $n < 4$ 或 $n > 8$ ,m大于或等于1且小于或等于3,且Z为选自以下的基团:R、COOR、CO、CR、CNRR'、PO、P、SO、SO<sub>2</sub>、COR和HCO,并且其中R和R'独立地选自直链、支链或环状烷基、或芳基,以产生富含所述邻苯二甲酸酯的液相和包含贫含所述邻苯二甲酸酯的PVC塑料的固相;

[0083] b) 将所述液相的所述邻苯二甲酸酯化学转化为式 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1})_2$ 的邻苯二甲酸二烷基酯,其通过使用具有经验式 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_m\text{Z}$ 的酯、醚、缩酮或缩醛类型的所述化学分子的酯交换进行,以使所述液相富含所述邻苯二甲酸二烷基酯;

[0084] c) 所述固相和所述液相之间的固液分离,以产生至少一种包含贫含所述邻苯二甲酸酯的PVC塑料的固体物流6,从而回收所述目标PVC塑料;

[0085] d) 所述液相4的液液分离,以至少产生包含所述邻苯二甲酸二烷基酯的第一液体流出物(5或14)和至少包含所述溶剂的第二液体流出物(7或12)。

[0086] 原料

[0087] 根据本发明的方法进料有称为“PVC原料”的原料1,其包含至少一种PVC塑料,所述PVC塑料必须包含至少一种如本发明所述的邻苯二甲酸酯。

[0088] 所述PVC塑料可以包含至少0.1质量%的邻苯二甲酸酯,或者甚至至少1质量%的邻苯二甲酸酯或者至少5质量%的邻苯二甲酸酯。通常,PVC塑料有利地包含小于60重量%的邻苯二甲酸酯,通常小于30重量%的邻苯二甲酸酯。

[0089] 所述PVC原料有利地是以下类型的待回收的PVC原料:“生产废料”类型,即由用于在其聚合过程中生产PVC聚合物的方法产生的废物或者在其生产过程中,在其配制/形成基于PVC的物体过程中由PVC塑料产生的废物,或“消费后废物”类型,即用户消耗所述基于PVC的物体后产生的废物。

[0090] 特别地,待回收的PVC原料可以源自用于生产废料和/或消费后废物的任何现有的收集和分拣渠道或网络,其使得可以分离基于包含至少一种邻苯二甲酸酯的至少一种PVC塑料的物流,特别是针对塑料废物的收集和分拣渠道或网络。

[0091] 因此,通常为“生产废料”类型和/或“消费后废物”类型的PVC原料通常来自使用PVC塑料的主要应用领域,例如,以非穷举的方式,建筑行业、包装、机动车辆、电气和电子设备、体育、医疗设备等。优选地,PVC原料来自建筑行业。更准确地,基于PVC的物体通常在这些领域中用作各种刚性型材(窗、门、遮阳篷、卷帘外壳)、管道和连接件、以及刚性瓶子、板和膜、柔性膜和片材、柔性管和型材、电缆、地板覆盖物、涂布织物等。优选地,形成PVC原料的基于PVC的物体包含至少一种“柔性”PVC,即包含增塑剂类型、优选邻苯二甲酸酯类型的添加剂的PVC,例如,以下基于PVC的物体就是这种情况:柔性膜和片材、柔性管和型材、电缆、地板覆盖物、涂布织物等。

[0092] 有利地,PVC原料包含至少50质量%、优选至少70质量%、优选至少90质量%、甚至更优选至少95质量%的包含至少一种邻苯二甲酸酯的PVC塑料。

[0093] 优选地,PVC原料包含“柔性”PVC,即包含增塑剂类型、优选邻苯二甲酸酯类型的添加剂的PVC。

[0094] 甚至更优选地,PVC原料主要或甚至排他地包含“柔性”PVC,即包含增塑剂类型、优选邻苯二甲酸酯类型的添加剂的PVC。

[0095] 在根据本发明的回收DAP和可重复使用的目标PVC塑料的方法中处理的PVC原料是颗粒形式。因此,如果PVC原料处于特定于生产废料或消费后废物的初始形式,特别是在后一种情况下,处于基于PVC的物体的初始形式,则它可以首先经历调理步骤,其至少包括研磨或切碎以形成颗粒形式的PVC原料。根据这些生产废料和/或在其使用寿命结束时基于PVC的物体来自的渠道和/或网络,PVC废物可以被研磨和/或洗涤和/或可以经历如下文所述的任何其它调理步骤,以便形成适合于根据本发明的方法的颗粒形式的PVC原料。例如,PVC原料可以有利地为研磨和任选洗涤的材料的形式,其最大尺寸小于20cm,优选小于10cm,优选小于1cm,甚至更优选小于5mm。PVC原料还可以有利地为微粉化固体形式,即优选具有小于1mm、例如10微米( $\mu\text{m}$ )至800微米( $\mu\text{m}$ )的平均尺寸的颗粒形式。平均尺寸有利地对应于所述颗粒外接的球体的平均直径。

[0096] 因此,术语“颗粒形式的PVC原料”是指通常具有如前所定义的10 $\mu\text{m}$ 至20cm的平均尺寸的PVC塑料颗粒,例如平均尺寸为1mm至20cm,优选1mm至10cm,更优选1mm至1cm,甚至更优选1mm至5mm的研磨材料类型的颗粒,或者源自微粉化(非常精细的研磨以产生粉末)的平均尺寸小于1mm,优选10 $\mu\text{m}$ 至800 $\mu\text{m}$ 的颗粒。

[0097] 优选地,在根据本发明的方法中处理的PVC原料是研磨材料类型的颗粒的形式,优

选平均尺寸为1mm至5mm的颗粒,或源自微粉化(非常精细的研磨以产生粉末)的平均尺寸小于1mm的颗粒。

[0098] PVC原料还可以包含“宏观”杂质,例如玻璃、金属、除PVC之外的塑料(例如PET等)、木材、纸张、纸板、矿物元素等。有利地,PVC原料包含不超过50质量%、优选不超过30质量%、优选不超过10质量%、甚至更优选不超过5质量%的“宏观”杂质。

[0099] 有利地,颗粒形式的PVC原料的水含量小于或等于0.3质量%,优选小于或等于0.1质量%。

[0100] 产生DAP和可重复使用的目标PVC塑料的根据本发明的方法的各个步骤在以下段落中详细描述。

[0101] 调理PVC原料的任选初步步骤

[0102] 根据本发明,该方法可以包括调理PVC原料的初步步骤(图中未示出),包括至少一个研磨或切碎PVC原料以形成如上所定义的固体颗粒形式的PVC原料的步骤,可将所述PVC原料送入固液提取步骤a)。该预处理步骤还可以包括以下非详尽列表中提及的一个或多个步骤:通过微粉化进行研磨、分拣、过度分拣、洗涤、干燥等。取决于所处理的PVC原料的性质,预处理步骤中涉及的一个或多个步骤以及它们可能的频率和顺序尤其由本领域技术人员选择,以限制宏观杂质的量并减小最初组成PVC原料的固体成分的尺寸。

[0103] 例如,预处理步骤使得可以提供颗粒形式的PVC原料,例如平均尺寸小于5mm的经洗涤的研磨材料,其宏观杂质含量优选不超过10质量%,更优选不超过5质量%。所述预处理的PVC原料还可以是微粉化固体颗粒的形式,即平均尺寸小于1mm、例如10 $\mu\text{m}$ 至800 $\mu\text{m}$ 的颗粒的形式。

[0104] PVC原料的预处理步骤优选包括至少一个干燥PVC原料的步骤,该PVC原料已经是具有特定尺寸和宏观杂质含量的固体颗粒形式,使得所述PVC原料具有不超过0.3质量%,优选不超过0.1质量%的残余水含量。

[0105] 邻苯二甲酸酯的固液提取步骤a)

[0106] 根据本发明的方法包括颗粒形式的PVC原料1的一种或多种邻苯二甲酸酯的固液提取步骤a),通过将所述原料1与溶剂9接触进行,所述溶剂9包含且优选由以下组成:具有经验式 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_m\text{Z}$ 的酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子,其中 $n < 4$ 或 $n > 8$ , $m$ 大于或等于1且小于或等于3,并且Z是选自以下的基团:R、COOR、CO、CR、CNRR'、PO、P、SO、SO<sub>2</sub>、COR和HCO,其中R和R'独立地选自:(直链、支链或环状)烷基或芳基,例如包含1至20个碳原子,或甚至1至15个碳原子,以获得至少包含液相和固相的流出物2。

[0107] 特别地,在式 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_m\text{Z}$ 中:

[0108] 当 $m = 1$ 时,Z选自R、COOR、COR、CNRR'、HCO;

[0109] 当 $m = 2$ 时,Z选自CO、SO、SO<sub>2</sub>;

[0110] 当 $m = 3$ 时,Z选自PO、P、CR。

[0111] 然后,所述液相富含所述一种或多种邻苯二甲酸酯,并且固相包含贫含所述一种或多种邻苯二甲酸酯的PVC塑料。

[0112] 溶剂的酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子中n的具体选择(排除选择C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>和C<sub>8</sub>链的烷基链 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ )使得可以在步骤b)期间通过所述酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子的酯交换将所述邻苯二甲酸酯转化成至少一种如本说明书中所定义的DAP,这不属于不

合意的邻苯二甲酸酯,例如上文讨论的须经REACH法规授权的那些。

[0113] 根据一个或多个实施方案,所述酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子具有经验式  $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$ ,其中 $n < 4$ ,优选 $n = 1$ 或 $n = 2$ ,甚至更优选 $n = 1$ 。

[0114] 根据一个或多个实施方案,所述酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子具有经验式  $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$ ,其中 $n > 8$ 且 $n$ 小于或等于20,或甚至 $n$ 小于或等于15。

[0115] 优选地, $n$ 是整数,使得 $n < 4$ 并且更优选地 $n$ 等于1或2。

[0116] 根据一个或多个实施方案,所述化学分子是带有一个或多个式  $(C_nH_{2n+1}O)_m$ 的烷氧基的酯,其中 $n < 4$ 或 $n > 8$ 且 $m$ 大于或等于1且小于或等于3。

[0117] 所述酯优选选自式  $(C_nH_{2n+1}O)COR$ 的羧酸酯、式  $(C_nH_{2n+1}O)_2CO$ 的碳酸酯、式  $(C_nH_{2n+1}O)_3CR$ 的原酸酯、式  $(C_nH_{2n+1}O)CNR'$ 的亚氨基酯、式  $(C_nH_{2n+1}O)_3P$ 的亚磷酸酯、式  $(C_nH_{2n+1}O)_3PO$ 的磷酸酯、式  $(C_nH_{2n+1}O)_2SO$ 的亚硫酸酯、式  $(C_nH_{2n+1}O)_2SO_2$ 的硫酸酯、式  $(C_nH_{2n+1}O)HCO$ 的甲酸酯(甲酸烷基酯),例如甲酸乙酯或甲酸甲酯,及其混合物,条件是所述混合物中涉及的酯包含具有严格相同的 $n$ 值的烷氧基 $C_nH_{2n+1}O$ 。所述酯的列表并不详尽。基团 $R$ 和 $R'$ 独立地选自(直链、支链或环状)烷基或芳基,例如包含1至20个碳原子,或甚至1至15个碳原子。

[0118] 优选地,酯类型的所述化学分子是式  $(C_nH_{2n+1}O)COR$ 的羧酸酯,其中 $n$ 使得 $n < 4$ 或 $n > 8$ ,选自:乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸壬酯(直链或支链)、乙酸癸酯(直链或支链)、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丙酸壬酯(直链或支链)、丙酸癸酯(直链或支链)。甚至更优选地,酯类型的所述化学分子是乙酸甲酯或丙酸甲酯。

[0119] 根据一个或多个实施方案,所述化学分子是式  $(C_nH_{2n+1}O)R$ 的醚,其中 $n < 4$ 或 $n > 8$ ,优选选自:二甲醚、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二壬基醚(直链或支链)、二癸基醚(直链或支链)。优选地,所述化学分子是二甲醚或二乙醚。

[0120] 优选的醚还可以是环戊基甲基醚(CPME)。

[0121] 根据一个或多个其它实施方案,所述化学分子是分别具有式  $(C_nH_{2n+1}O)_2CRR'$ 或  $(C_nH_{2n+1}O)_2CRH$ 的缩酮或缩醛,其中 $n < 4$ 或者 $n > 8$ 并且 $R$ 和 $R'$ 独立地选自(直链、支链或环状)烷基或芳基,所述缩酮或缩醛化学分子优选选自:二甲缩醛、2,2-二甲氧基丙烷、2,2-二甲氧基丁烷、二乙缩醛、2,2-二乙氧基丙烷和2,2-二丙氧基丙烷。优选地,缩酮或缩醛类型的所述化学分子是二甲缩醛、2,2-二甲氧基丙烷或2,2-二甲氧基丁烷。

[0122] 优选地,PVC原料1的一种或多种邻苯二甲酸酯的固液提取步骤a)通过将颗粒形式的所述原料1与乙酸甲酯或丙酸甲酯,例如丙酸甲酯接触来进行。在这种情况下,该方法产生的DAP是邻苯二甲酸二甲酯(DMP)。

[0123] PVC原料1的一种或多种邻苯二甲酸酯的固液提取步骤a)优选在以下操作条件下进行:温度为室温至200°C,优选40°C至180°C,更优选60°C至150°C,压力为大气压至11.0MPa,优选大气压至5.0MPa,更优选大气压至2.0MPa,停留时间为1分钟至10小时,优选10分钟至4小时,更优选10分钟至2小时。

[0124] 优选地,进行步骤a)使得溶剂9的酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子的量与待从PVC原料1中提取的一种或多种邻苯二甲酸酯的量之间的摩尔比为2至250,优选4至90,甚至更优选4至30。

[0125] 根据本发明方法的步骤a)的反应器可以有利地是用机械搅拌系统和/或用再循环回路和/或用流化进行搅拌的类型的反应器,例如不连续或连续类型的完全搅拌反应器,或

转鼓型反应器。

[0126] 关于实施,有利地将颗粒形式的PVC原料1和溶剂9混合。

[0127] 根据第一选项,所述混合可以在将原料和溶剂引入到固液提取步骤a)的反应器中之前进行。在这种情况下,所述混合物可以在混合器中形成,然后可以引入到反应器中,所述反应器保持在期望的压力和温度下。

[0128] 根据第二选项,可以将颗粒形式的PVC原料1和溶剂9分别引入到根据本发明的方法的步骤a)的反应器中。然后优选将所述固体PVC原料和溶剂通过两条单独的管线注入到反应器中,一条允许注入溶剂9,另一条允许注入颗粒形式的固体PVC原料1。在这种情况下,PVC原料和溶剂的混合物直接在所述反应器中形成。

[0129] 根据本发明,所述固液提取步骤a)使得可以获得至少一种流出物2,所述流出物2至少包含至少含有提取的邻苯二甲酸酯的液相和含有贫含邻苯二甲酸酯,优选不含邻苯二甲酸酯的PVC塑料的固相。

[0130] 所述邻苯二甲酸酯的化学转化步骤b)

[0131] 根据本发明的方法包括将步骤a)中提取的一种或多种邻苯二甲酸酯化学转化成至少一种式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的DAP的步骤b),其优选在液相中,通过从步骤a)获得的液相的所述一种或多种邻苯二甲酸酯与如上文步骤a)中所定义的溶剂9的具有经验式 $(C_nH_{2n+1}O)_m$ Z的酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子,还包括步骤a)中对于所述溶剂9所定义的所有优选分子之间的酯交换反应进行。

[0132] 通过酯交换反应将步骤a)结束时存在于液相中的一种或多种邻苯二甲酸酯化学转化成式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的DAP的步骤b)优选在以下操作条件下进行:温度为室温至200℃,优选40℃至180℃,更优选60℃至150℃,压力为大气压至11.0MPa,优选大气压至5.0MPa,更优选大气压至2.0MPa,停留时间为1分钟至10小时,优选10分钟至4小时,更优选10分钟至2小时。

[0133] 优选地,进行步骤b),使得溶剂9的酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子的量与含有步骤a)结束时提取的一种或多种邻苯二甲酸酯的液相的待转化的一种或多种邻苯二甲酸酯的量之间的摩尔比为2至250,优选4至90,甚至更优选4至30。

[0134] 用于进行步骤b)的溶剂与用于进行步骤a)的溶剂相同。

[0135] 优选地,通过酯交换反应将步骤a)中提取的一种或多种邻苯二甲酸酯化学转化成式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的DAP的所述步骤b)在酯交换催化剂的存在下进行,所述催化剂有利地引入到反应介质中。

[0136] 由此使用的酯交换催化剂选自例如本领域技术人员公知的以下非详尽列表的催化剂,并且优选选自以下列表:

[0137] -均相催化剂,如碱性催化剂(氢氧化钠或氢氧化钾、甲醇钠或甲醇钾、碳酸钠或碳酸钾等)、无机布朗斯台德酸催化剂(盐酸、硫酸、磷酸等)、有机布朗斯台德酸催化剂(甲磺酸、三氟甲磺酸、三氟乙酸等)、路易斯酸催化剂,特别包括硼化合物( $BH_3$ 、 $BF_3$ )和铝化合物( $AlF_3$ 、 $AlCl_3$ )、以及有机金属化合物;

[0138] -非均相催化剂,例如碱土金属氧化物(CaO、BaO等)、碱金属和/或碱土金属碳酸盐或碳酸氢盐( $CaCO_3$ 等)、负载在氧化铝或沸石上的碱金属、氧化锌及其与其它氧化物的混合物(例如氧化锌和氧化铝)、离子交换树脂(阳离子或阴离子)例如磺酸树脂等。

[0139] 例如,根据本发明使用的催化剂是均相催化剂,特别是碱性催化剂类型的均相催化剂,例如甲醇钠。

[0140] 当化学分子是如上文在步骤a)中所定义的酯时,特别是式 $(C_nH_{2n+1}O)COR$ 的酯,其中n使得 $n < 4$ 或 $n > 8$ ,优选选自:乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸壬酯(直链或支链)、乙酸癸酯(直链或支链)、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丙酸壬酯(直链或支链)、丙酸癸酯(直链或支链),例如乙酸甲酯或乙酸乙酯,优选的催化剂是均相催化剂,尤其是碱性类型的均相催化剂如甲醇钠。

[0141] 当化学分子是如上文在步骤a)中所定义的醚时,特别是式 $(C_nH_{2n+1}O)R$ 的醚,其中 $n < 4$ 或 $n > 8$ ,优选选自:二甲醚、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二壬基醚(直链或支链)、二癸基醚(直链或支链)和环戊基甲基醚,例如二甲醚或二乙醚,优选的催化剂是均相催化剂,尤其是酸催化剂,通常是有机布朗斯台德酸催化剂,如甲磺酸、三氟甲磺酸或三氟乙酸。

[0142] 当化学分子是如上文在步骤a)中所定义的缩酮或缩醛时,特别是分别具有式 $(C_nH_{2n+1}O)_2CRR'$ 或 $(C_nH_{2n+1}O)_2CRH$ 的缩酮或缩醛,其中 $n < 4$ 或 $n > 8$ 且R和R'独立地选自(直链、支链或环状)烷基或芳基,所述缩酮或缩醛化学分子优选选自:二甲缩醛、2,2-二甲氧基丙烷、2,2-二甲氧基丁烷、二乙缩醛、2,2-二乙氧基丙烷和2,2-二丙氧基丙烷,例如二甲缩醛,优选的催化剂是均相催化剂,尤其是酸催化剂,通常是有机布朗斯台德酸催化剂例如甲磺酸、三氟甲磺酸或三氟乙酸。

[0143] 优选地,引入的催化剂的量使得催化剂与待转化的一种或多种邻苯二甲酸酯之间的质量比为0.5质量%至15质量%,优选为1质量%至10质量%,甚至更优选为1质量%至8质量%。

[0144] 无论催化剂是均相的还是非均相的,催化剂都可以根据本领域技术人员公知的方法在方法中再循环和/或除去,并且优选再循环。它可以在该方法的下游步骤中,例如在步骤c)、步骤d)和/或步骤e)中,或在任何其它专用步骤中被分离以除去或优选再循环用于酯交换反应。

[0145] 根据本发明方法的步骤b)的反应器可以有利地是用机械搅拌系统和/或用再循环回路和/或用流化进行搅拌的类型的反应器,例如不连续或连续类型的完全搅拌反应器,或转鼓型反应器。

[0146] 根据本发明,转化邻苯二甲酸酯的所述步骤b)使得可以获得至少一种流出物,其包含至少一种至少含有在酯交换反应后获得的式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的DAP的液相,即步骤a)结束时形成并在步骤b)中富含DAP的液相。

[0147] 根据本发明的方法的步骤a)和b)可以在同一单独操作中进行,或者可以是两个不同且连续的单独操作的对象,步骤a)的单独操作总是在步骤b)的单独操作之前进行。

[0148] 在图1至图5所示的实施方案中,步骤a)和b)虽然以单独的“框”的形式为特征,但是可以在同一单独操作中进行,或者可以是两个不同且连续的单独操作的对象。在第一种情况下,流出物2存在于例如用于进行两个步骤a)和b)的同一反应器中。

[0149] 在作为根据本发明的优选实施方案之一的图6所示的实施方案中,步骤a)和b)是同一单独操作的对象,这次其特征在于使用单个“框”(a+b)。

[0150] 在图7和图8所示的实施方案中,图8的实施方案是根据本发明的优选实施方案之一,步骤a)和b)形成两个不同且连续的单独操作的对象,对应于其中步骤c)在步骤a)和b)

之间进行的方案,如下所述。

[0151] 固液分离步骤c)

[0152] 根据本发明的方法包括固液分离步骤c),其一方面分离含有在步骤a)中提取的一种或多种邻苯二甲酸酯和/或在步骤b)中的酯交换反应之后获得的式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的DAP的液相,并且另一方面分离含有贫含邻苯二甲酸酯,优选不含邻苯二甲酸酯的PVC塑料的固相。

[0153] 液相和固相的物理分离可以有利地根据本领域技术人员已知的技术进行,例如以非穷举的方式,过滤、离心、静电沉淀或倾析,所述技术单独或以任何顺序组合使用。

[0154] 因此,该固液分离步骤c)使得可以产生至少一种包含贫含在步骤a)中提取的一种或多种邻苯二甲酸酯的PVC塑料的固体物流(6),从而回收所述可重复使用的目标PVC塑料。

[0155] 根据本发明定义的可重复使用的目标PVC的生产可能需要将步骤c)中获得的固体物流(6)的全部或一部分返回到步骤a)中,进行尽可能多的循环,以便产生所述目标PVC塑料。

[0156] 这种再循环固体物流的可能性如图2至图8所示。

[0157] 根据本发明方法的第一变体,所述固液分离步骤c)在进行步骤a)和b)之后发生。该第一变体在图1至图6中示出。在这种情况下,将从步骤b)获得的液体流出物3送入固液分离步骤c),这导致分离至少含有在步骤b)中的酯交换反应之后获得的DAP的液相和含有贫含一种或多种邻苯二甲酸酯的PVC塑料的固相。有利地,对于根据本发明的方法的该第一变体,步骤a)和b)在同一单独操作中一起进行,该具体实施方式导致进行根据本发明的方法所需的单独操作的数量的减少,从而限制了设备的数量、所用溶剂的量、所使用的能量等,从而降低了成本。图6示出了根据该变体的实施方式的优选实例。

[0158] 根据本发明方法的第二变体,固液分离步骤c)在进行步骤a)之后且进行b)之前发生。该第二变体特别在图7和图8中示出。在这种情况下,将从步骤a)获得的液体流出物2送入固液分离步骤c),这导致含有提取的邻苯二甲酸酯的液相与含有贫含一种或多种邻苯二甲酸酯的PVC的固相的分离。因此,对于该第二变体,步骤a)和b)形成两个不同的单独操作的对象。步骤c)因此产生包含贫含一种或多种邻苯二甲酸酯的PVC塑料的固体物流6,和包含步骤a)中提取的一种或多种邻苯二甲酸酯的第一液体物流18,然后将其送入步骤b)以通过酯交换转化所述一种或多种邻苯二甲酸酯。该第二变体特别适合于待处理的PVC原料在步骤a)期间导致形成不利于进行酯交换化学反应(就化学或流变性质等而言)的固相的情况。

[0159] 例如,根据图7和图8所示的方法的第二变体的实施方案,其中步骤c)在步骤a)和b)之间进行,根据本发明的步骤a)和c)可以在同一不连续反应器中连续进行,该反应器具用于过滤液体流出物2的装置,其允许从固相提取邻苯二甲酸酯的多个循环,以及用于至少取出固相6的装置,其允许最终回收目标PVC塑料。

[0160] 对于另一实例,步骤c)可以通过离心包含至少含有提取的邻苯二甲酸酯和/或DAP的液相以及从步骤a)获得的固相的液体流出物2或3来进行,导致分离所述固体6,有利地将全部或部分所述固体返回到步骤a)中,优选预先置于悬浮液中,例如通过供应溶剂9(图中未示出),直到产生可重复使用的目标PVC塑料。

[0161] 液液分离步骤d)

[0162] 根据本发明的方法包括液液分离步骤d),其用于从实施至少步骤a)、b)和c)结束时获得的液相中提取式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的DAP。

[0163] 将含有所述液相的液体物流(4、13)有利地进料至该液液分离步骤d),从而使得可以至少产生包含DAP的第一液体流出物(根据附图的物流5或14)和至少包含所述溶剂的第二液体流出物(根据附图的物流7或12)。

[0164] 液液分离步骤d)可以根据本领域技术人员公知的方法进行,例如以非穷举的方式,蒸馏、倾析、蒸发、液液萃取等,单独或组合进行。该步骤的操作条件(温度、压力等)根据所选分离方法来确定。

[0165] 根据一个或多个实施方案,第一流出物5基本上由所述DAP组成。在这种情况下(这些情况)下,例如在图1中(或作为选项,在图3中)表示的第二液体流出物7由提取DAP之后的残余液相组成,其至少含有溶剂、酯、醚、缩酮或缩醛类型的副产物(BP)、中间体邻苯二甲酸烷基酯(IAP)和在根据本发明方法的步骤a)结束时提取的可能未被转化的一种或多种邻苯二甲酸酯。第二液体流出物7可以全部或部分,优选全部返回到根据本发明的方法的步骤b)中。

[0166] 在这种情况下(这些情况)下,尤其取决于所选择的液液分离方法,例如侧取蒸馏或液液萃取,还可以从液相中不仅分离溶剂,而且还分离BP以及非常有利的IAP,任选地具有在步骤a)中提取的未转化的邻苯二甲酸酯。这种分离例如在图2或图7中示出(并且作为图3中物流7的产生的替代),其中可以看出,除了基本上由所述DAP组成的第一流出物5和基本上由所述溶剂组成的第二流出物12之外,步骤d)还产生包含在步骤b)中的酯交换过程中获得的BP的第三流出物10、以及包含在步骤b)中部分转化的一种或多种邻苯二甲酸酯(IAP)和/或未转化的一种或多种邻苯二甲酸酯以及可能的其它可溶性杂质的第四流出物11。然后,第四流出物11可以有利地返回到根据本发明的方法的步骤b)中,特别是根据本发明的方法的第一和第二变体,以便继续产生DAP的化学反应,从而提高本产物的收率。

[0167] 根据一个或多个替代实施方案,如图4至图6和图8所示,包含DAP的第一液体流出物14还包含其它化合物,例如在步骤b)中部分转化的一种或多种邻苯二甲酸酯(IAP)和/或未转化的一种或多种邻苯二甲酸酯和/或可溶性杂质(例如IAP)。如下所述,根据这个或这些实施方案,第一流出物的DAP的纯化步骤是必要的。根据这个或这些实施方案,液液分离步骤d)因此有利地产生不纯DAP的所述第一液体流出物14、优选基本上由所述溶剂组成的第二液体流出物12、以及优选的包含在步骤b)中的酯交换过程中获得的BP的第三流出物10。BP和溶剂的分离尤其可以根据所选择的液液分离方法来实现,例如侧取蒸馏或液液萃取。在第二液体流出物12基本上由由此回收的所述溶剂组成的情况下,第二液体流出物12然后可以有利地部分或全部,优选全部返回到根据本发明的方法的步骤a)和/或步骤b)中,特别是根据本发明的第一和第二方法变体。

[0168] DAP的纯化步骤e)(任选的)

[0169] 根据本发明的方法可以包括纯化由液液分离步骤d)获得的包含DAP的第一流出物14的任选步骤e),以改善其品质并因此最终改善其改质。图4、5、6和8中所示的实施方案示出了这种纯化步骤e)的实施。

[0170] 在进行所述步骤e)的情况下,有利地在步骤d)的实施过程中分离溶剂。此外,IAP和在根据本发明的方法的步骤a)结束时提取的并且在步骤b)结束时未转化的任选的一种

或多种邻苯二甲酸酯可以在根据本发明的方法的步骤d)期间被分离,或者替代地可以在实施所述纯化步骤e)期间分离。

[0171] 因此,可以将包含DAP、在步骤b)中部分转化和/或未转化的一种或多种邻苯二甲酸酯以及可能的可溶性杂质的第一流出物14送入该纯化步骤e)以形成基本上由所述DAP组成的液体产物16,以及包含在步骤b)中部分转化和/或未转化的一种或多种邻苯二甲酸酯和可能的可溶性杂质的液体残余物17。

[0172] 由此回收的液体残余物17然后可以有利地返回到根据本发明的方法的步骤b)中,特别是根据本发明的方法的第一和第二变体,以便继续产生DAP的化学反应,如图4或图5所示。

[0173] 纯化步骤e)可以有利地通过本领域技术人员公知的方法进行,例如沉淀、结晶或吸附,任选地随后过滤或离心。纯化步骤e)可以包括并联或串联实施这些方法中的几种。例如但并非穷尽性地,纯化步骤e)可以包括沉淀和过滤步骤,随后是吸附步骤,或者可以包括吸附和过滤步骤,任选地随后是沉淀步骤,或者可以包括结晶和过滤步骤。该步骤e)的操作条件(温度、压力等)根据所选择的纯化方法来确定。

[0174] 通过酯交换进行附加的化学转化步骤 $f_1$ )和/或 $f_2$ ) (任选的)

[0175] 为了促进根据本发明的DAP的生产,可以独立于步骤a)中提取的一种或多种邻苯二甲酸酯的化学转化的步骤b)进行附加化学转化步骤,以允许将IAP和/或可能在步骤b)结束时未转化的提取的一种或多种邻苯二甲酸酯转化。

[0176] 因此,该方法还可包括附加的化学转化步骤 $f_1$ ),如图3或图5所示,其通过使用溶剂将步骤b)中未转化的一种或多种邻苯二甲酸酯和/或在步骤b)中产生的至少一种IAP的酯交换成式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的DAP进行。在这些实施方案中,步骤 $f_1$ ) 在步骤c)和d)之间进行,并且有利地在步骤b)之后,通过将有利地在所有步骤a)、b)和c)结束时获得的液相4送入第一附加酯交换反应器进行,以产生富含DAP的第二液体物流13,将所述第二液体物流13送入步骤d)。根据该实施方案,步骤c)优选地在步骤b)结束时进行。

[0177] 该方法还可以包括附加的化学转化步骤 $f_2$ ),其通过使用溶剂将步骤b)中的未转化的一种或多种邻苯二甲酸酯和/或步骤b)中或任选地在任选的步骤 $f_1$ )中产生的至少一种IAP酯交换成式 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ 的DAP进行,步骤 $f_2$ ) 在步骤e)之后,通过将液体残余物17送入第二附加酯交换反应器中进行,以产生富含所述DAP的第三液体物流15,所述第三液体物流15返回至步骤d)。

[0178] 通过酯交换实施附加的化学转化步骤 $f_1$ )和/或附加的化学转化步骤 $f_2$ )可以根据本发明方法的第一变体(在步骤a)和b)之后进行固液分离步骤c)),或者第二变体(在步骤a)和b)之间进行固液分离步骤c))来进行。

[0179] 优选地,根据本发明的方法仅包括一个通过酯交换进行的附加的化学转化步骤,并且优选地包括步骤 $f_2$ )。

[0180] 步骤 $f_1$ )和/或步骤 $f_2$ )的实施如针对根据本发明的方法的步骤b)所述。特别地,与步骤b)和 $f_1$ )和/或 $f_2$ )的操作条件相关的范围是相似的,并且所述范围由本领域技术人员根据在所述步骤 $f_1$ )和/或步骤 $f_2$ )的入口处待处理的物流的化学性质进行选择以促进DAP的生产。

[0181] 这同样是优选使用酯交换催化剂8的情况,如步骤b)中所述。步骤 $f_1$ )和/或 $f_2$ )中的

酯交换催化剂可以与步骤b)中使用的相同或不同。

[0182] 送入步骤 $f_1$ )和/或步骤 $f_2$ )的所述物流(物流4或液体残余物17)是包含在步骤a)中提取且在步骤b)中可能部分转化(IAP)和/或未转化的一种或多种邻苯二甲酸酯以及可能的可溶性杂质的液相,然后在实施根据本发明方法的液液分离步骤d)期间或在实施根据本发明方法的纯化步骤e)(如果有利地进行所述步骤)期间分离所述杂质。

[0183] 取决于涉及步骤 $f_1$ )和/或步骤 $f_2$ )的考虑的步骤的顺序,可能需要使用额外的溶剂供应,该额外的溶剂供应可能来自“新鲜”溶剂9的供应或来自任选地在根据本发明方法的步骤d)结束时分离的所述溶剂的物流12的再循环。通过供应新鲜溶剂9,和/或通过再循环由所述溶剂组成的第二流出物12,在步骤 $f_1$ )中进行在第一附加酯交换反应器中的额外供应/或在步骤 $f_2$ )中进行在第二附加酯交换反应器中的额外供应,其在图3、5、6和8中示出。

[0184] 当进行纯化步骤e)时,步骤e)中产生的所述液体残余物17的至少一部分可以再循环至步骤 $f_1$ ),如图5所示,以便继续产生DAP的化学反应。

[0185] 图6和图8分别表示根据本发明方法的第一变体(在步骤a)和b)之后进行固液分离步骤c))和根据第二变体(在步骤a)和b)之间进行固液分离步骤c))的优选实施方案。

[0186] 如图6中可见,根据本发明的第一变体的优选实施方案,该方法包括在同一单独操作中实施步骤a)和b)、在步骤a)和b)之后进行固液分离步骤c)、液液分离步骤d)、纯化步骤d)中获得的包含DAP的第一流出物14的步骤e),以及有利地从步骤e)获得的残余物17的附加酯交换步骤 $f_2$ )。

[0187] 根据该实施方案,如图6中示意性地示出的,将任选地预处理的颗粒形式的PVC原料1引入反应器中,该反应器结合了分别实施固液提取和优选在催化剂8存在下通过酯交换进行的化学转化的步骤a)和b)。还向反应器进料方法外部的的新鲜溶剂物流9,其至少包含具有如先前定义的经验式 $(C_nH_{2n+1}O)_m$ 的酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子,并且优选由其组成,该化学分子是例如乙酸甲酯或丙酸甲酯,优选丙酸甲酯,并且任选地进料在液液分离步骤d)中分离的溶剂物流12的至少一部分。将含有至少包含DAP、优选DMP的液相和包含贫含邻苯二甲酸酯、优选不含邻苯二甲酸酯的PVC塑料的固相的反应流出物3送入固液分离步骤c),例如进行离心,以产生固体物流6和液体物流4,所述固体物流6包含贫含提取的一种或多种邻苯二甲酸酯的所述PVC塑料,以便回收所述可重复使用的目标PVC塑料,所述液体物流4至少含有DAP,优选DMP,和至少溶剂。固体物流6可以部分再循环至步骤a)中。将由步骤c)获得的包含DAP、溶剂、可能的未转化的一种或多种邻苯二甲酸酯或部分转化的一种或多种邻苯二甲酸酯(IAP)和可能的副产物(BP)的液体物流4送入液液分离步骤d),其一方面可以分离作为物流12的溶剂,以及优选的作为物流10的BP,和最后分离包含DAP,优选DMP,和可能部分转化和/或未转化的一种或多种邻苯二甲酸酯和可能的可溶性杂质的液体流出物14。将液体流出物14送入纯化步骤e),以获得纯化的DAP,优选DMP。由于从该纯化步骤e)获得的残余物17可能仍含有未转化的一种或多种邻苯二甲酸酯或部分转化的一种或多种邻苯二甲酸酯(IAP),因此优选进行附加的酯交换化学转化步骤 $f_2$ )。因此,有利地将残余物17送入含有合适的酯交换催化剂的第二酯交换反应器中,以使用溶剂9进行未转化的一种或多种邻苯二甲酸酯或部分转化的一种或多种邻苯二甲酸酯(IAP)的酯交换。溶剂可以是新鲜溶剂的供应或可以源自至少部分再循环至该步骤 $f_2$ )中的物流12。该步骤 $f_2$ )产生富含所述DAP、优选富含DMP的液体物流15,其返回至液液分离步骤d)。

[0188] 如图8所示,根据本发明的第二变体的另一个优选实施方案,该方法包括在两个不同的单独操作中进行步骤a)和b),其中在步骤a)和b)之间进行步骤c),随后是步骤d),并且还包含纯化步骤d)中获得的包含DAP的第一流出物14的步骤e),以及从步骤e)获得的残余物17的附加酯交换步骤f<sub>2</sub>)。

[0189] 根据该实施方案,如图8示意性地示出的,将任选地预处理的颗粒形式的PVC原料1引入反应器中以进行从所述PVC原料中固液提取一种或多种邻苯二甲酸酯的步骤a)。向反应器进料方法外部的的新鲜溶剂物流9,其包含酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子,例如乙酸甲酯或丙酸甲酯,优选丙酸甲酯,并且任选地进料在后续液液分离步骤d)中分离的溶剂物流12。步骤a)中产生的流出物2至少包含至少含有从所述原料1提取的一种或多种邻苯二甲酸酯的液相和含有贫含邻苯二甲酸酯、优选不含提取的邻苯二甲酸酯的PVC塑料的固相。将流出物2送入固液分离步骤c),例如进行离心,以产生包含贫含一种或多种邻苯二甲酸酯的所述PVC塑料的固体物流6,从而回收所述可重复使用的目标PVC塑料,以及至少含有步骤a)中提取的一种或多种邻苯二甲酸酯和至少溶剂的液体物流18。然后将液体物流18送入反应器中以优选在催化剂8的存在下通过酯交换进行提取的一种或多种邻苯二甲酸酯的化学转化的步骤b)。还可以向酯交换反应器进料方法外部的的新鲜溶剂物流9,其包含酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子,例如乙酸甲酯或丙酸甲酯,优选丙酸甲酯,并且任选地进料在液液分离步骤d)中分离的溶剂物流12的至少一部分。将含有至少包含DAP,优选DMP,溶剂、可能未转化的一种或多种邻苯二甲酸酯或部分转化的一种或多种邻苯二甲酸酯(IAP)和可能的副产物(BP)的液相的反应流出物4送入液液分离步骤d),这使得能够一方面分离作为物流12的溶剂,以及作为物流10的BP,和最后分离包含DAP、优选DMP和可能部分转化的一种或多种邻苯二甲酸酯(IAP)和/或未转化的一种或多种邻苯二甲酸酯和可能的可溶性杂质的液体流出物14。优选将液体流出物14送入纯化步骤e),以获得纯化的DAP16,优选DMP。由于从该纯化步骤e)获得的残余物17可能仍含有未转化的一种或多种邻苯二甲酸酯或部分转化的一种或多种邻苯二甲酸酯(IAP),因此优选进行附加的酯交换化学转化步骤f<sub>2</sub>)。有利地将残余物17送入优选含有合适的酯交换催化剂的第二酯交换反应器中,以使用包含具有如先前定义的经验式(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O)<sub>m</sub>Z的酯、醚、缩酮或缩醛类型的化学分子的溶剂9进行未转化的一种或多种邻苯二甲酸酯或部分转化的一种或多种邻苯二甲酸酯(IAP)的酯交换。溶剂可以是新鲜溶剂的供应或者可以源自至少部分再循环至该步骤f<sub>2</sub>)中的物流12。该步骤f<sub>2</sub>)产生富含所述DAP、优选富含DMP的液体物流15,其返回至液液分离步骤d)。

[0190] 本发明还涉及回收含有至少一种邻苯二甲酸酯的基于PVC的物体的方法,所述回收方法包括:

[0191] -调理基于PVC的物体,其包括至少研磨或切碎基于PVC的物体以形成颗粒形式的PVC原料;

[0192] -根据上面详细描述的方法用于回收DAP和可重复使用的目标PVC塑料的方法,从颗粒形式的所述PVC原料中回收DAP和可重复使用的目标PVC塑料。

[0193] 基于PVC的物体的调理步骤可包括上文详述的用于在将PVC原料引入步骤a)之前预处理PVC原料的各种步骤。

[0194] 本发明还涉及用于制造柔性的基于PVC的物体的方法,该物体包含通过上述详细描述的方法获得的回收的PVC塑料和/或DAP。

[0195] 这样的制造方法通常包括从PVC原料中回收DAP和可重复使用的目标PVC塑料的步骤,如上文详述,随后是将所述可重复使用的目标PVC塑料与添加剂混合的步骤或将所述回收的DAP与PVC树脂混合的步骤,然后是形成所述混合物的步骤。

## 实施例

### [0196] 实施例1

[0197] 该实施例1举例说明本发明,但不限制其范围,并且特别举例说明了提取PVC塑料中所含的邻苯二甲酸酯和在催化剂存在下,通过使用羧酸酯化学分子丙酸甲酯进行酯交换将邻苯二甲酸酯转化为邻苯二甲酸二甲酯。

[0198] 将18.2g平均尺寸为2mm的挤出物形式的含有4.4g邻苯二甲酸二癸酯(DIDP)的PVC塑料原料(从“医用管材”类型的基于PVC的物体获得)引入用桨式机械搅拌系统搅拌的反应器中。然后添加17.35g丙酸甲酯,丙酸甲酯/DIDP的摩尔比为20。然后将0.17g催化剂(NaOMe)添加到前述混合物中,使得NaOMe/DIDP的质量百分比为4%。

[0199] 将反应器密闭,用氮气吹扫,然后在约1.2MPa的自生压力下加热至100℃,并在1000rpm的搅拌下在这些条件下保持4小时。然后冷却反应器。

[0200] 4小时后,获得固体和液体并进行分析。

[0201] 通过具有火焰离子化检测器的气相色谱(GC-FID)分析液相,显示其含有0.13g由DIDP转化得到的邻苯二甲酸二甲酯(DMP)和0.07g由于DIDP的部分转化得到的邻苯二甲酸癸基甲基酯。通过比较纯的分析标准品的保留时间可以进行鉴定,并通过确定从这些相同标准品的分析中得出的响应系数来进行定量。

[0202] 获得的固体通过配备有双光学检测器(UV/可见光)和折射计(RI)的制备型尺寸排阻色谱SEC进行预分级。通过配备有定量UV-可见光类型的光学检测器的高效液相色谱(HPLC)对收集的级分进行分析。结果表明目标PVC塑料中DIDP的含量低于1000ppm,符合现行欧洲法规。

[0203] 这些结果显示获得了根据本发明的不含邻苯二甲酸酯的PVC,并且DIDP转化了10%。该转化程度考虑了DIDP转化为DMP的完全转化及其部分转化。未转化的DIDP在液相中。在此实施例中,DIDP的提取及其转化在同一步骤中进行。

### [0204] 实施例2

[0205] 该实施例2举例说明了本发明,但不限制其范围,并且特别举例说明了提取PVC塑料中所含的邻苯二甲酸酯和在催化剂存在下,通过使用羧酸酯化学分子乙酸甲酯进行酯交换将邻苯二甲酸酯转化为邻苯二甲酸二甲酯。

[0206] 将13.23g平均尺寸为2mm的挤出物形式的含有3.2g邻苯二甲酸二癸酯(DIDP)的PVC塑料原料(从“医用管材”类型的基于PVC的物体获得)引入用桨式机械搅拌系统搅拌的反应器中。然后添加10.61g乙酸甲酯,乙酸甲酯/DIDP的摩尔比为20。然后将0.12g催化剂(NaOMe)添加到前述混合物中,使得NaOMe/DIDP的质量百分比为4%。

[0207] 将反应器密闭,用氮气吹扫,然后在约1.2MPa的自生压力下加热至100℃,并在1000rpm的搅拌下在这些条件下保持4小时。然后冷却反应器。

[0208] 4小时后,获得固体和液体并进行分析。

[0209] 通过具有火焰离子化检测器的气相色谱(GC-FID)分析液相,显示其含有0.07g由

DIDP转化得到的邻苯二甲酸二甲酯(DMP)和0.17g由于DIDP的部分转化得到的邻苯二甲酸癸基甲基酯。通过比较纯的分析标准品的保留时间可以进行鉴定,并通过确定从这些相同标准品的分析中得出的响应系数来进行定量。

[0210] 获得的固体通过配备有双光学检测器(UV/可见光)和折射计(RI)的制备型尺寸排阻色谱SEC进行预分级。通过配备有定量UV-可见光类型的光学检测器的高效液相色谱(HPLC)对收集的级分进行分析。结果表明目标PVC塑料中DIDP的含量低于1000ppm,符合现行欧洲法规。

[0211] 这些结果表明获得了根据本发明的不含邻苯二甲酸酯的PVC,并且DIDP转化了9%。该转化程度考虑了DIDP转化为DMP的完全转化及其部分转化。未转化的DIDP在液相中。在此实施例中,DIDP的提取及其转化在同一步骤中进行。

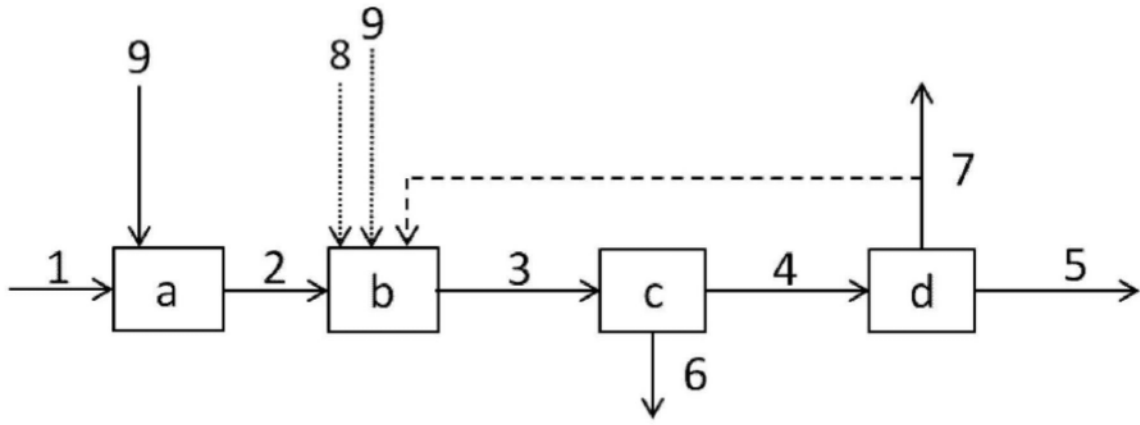


图1

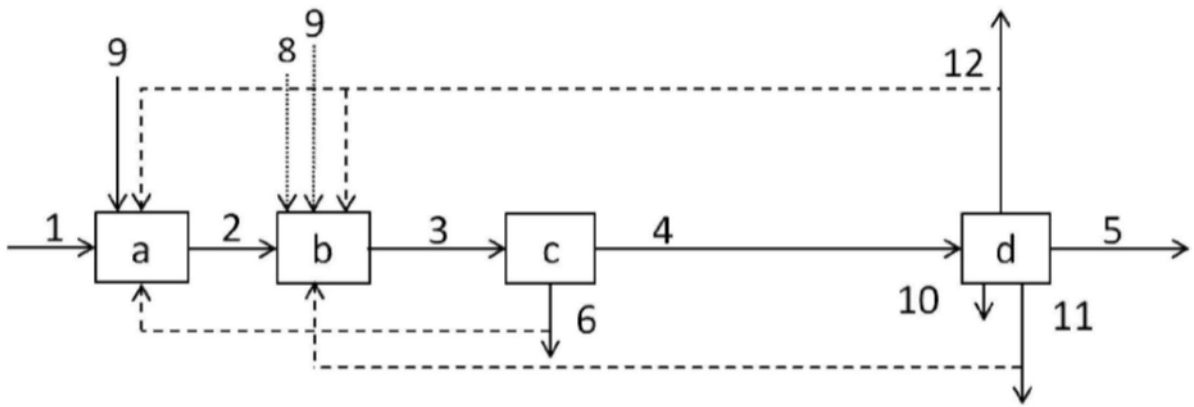


图2

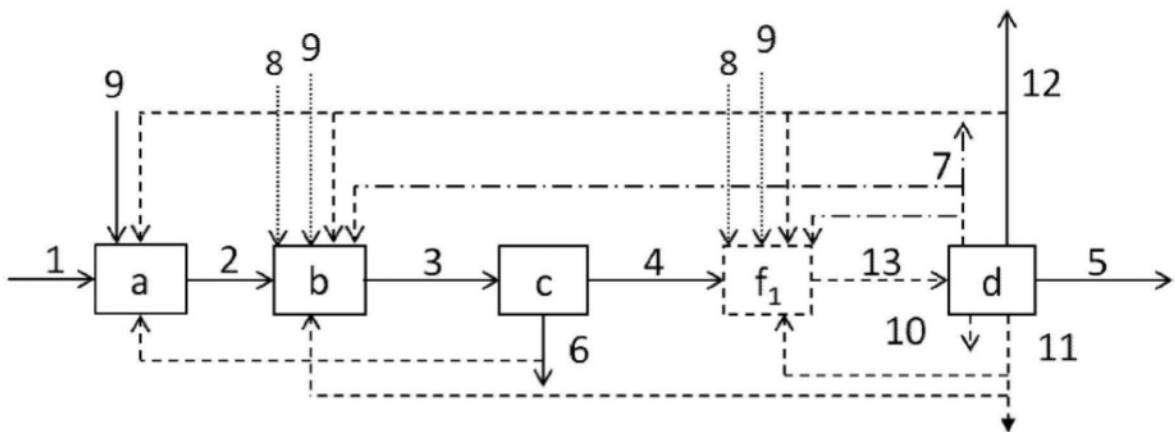


图3

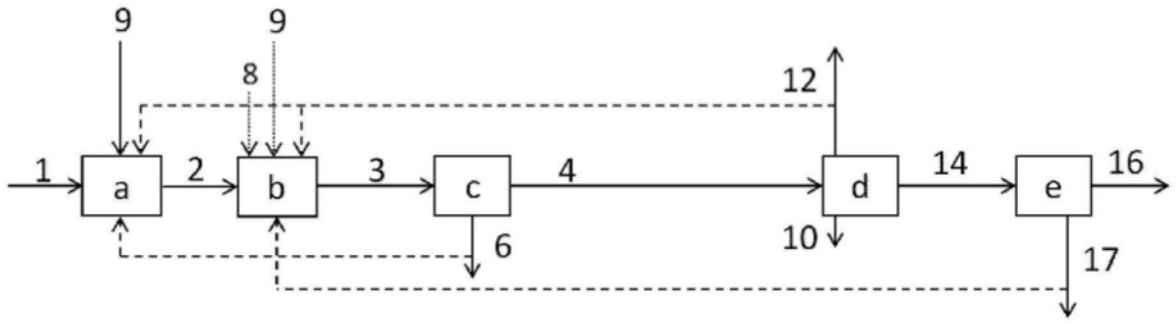


图4

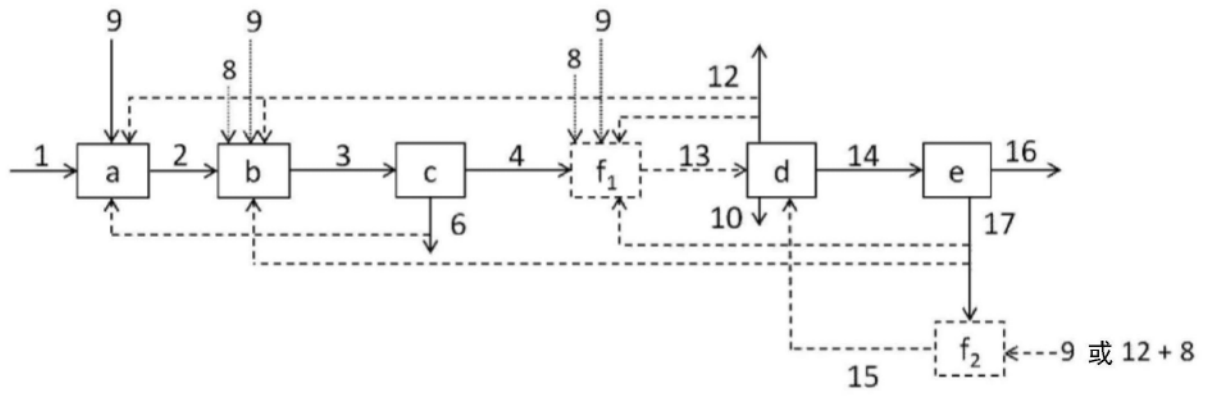


图5

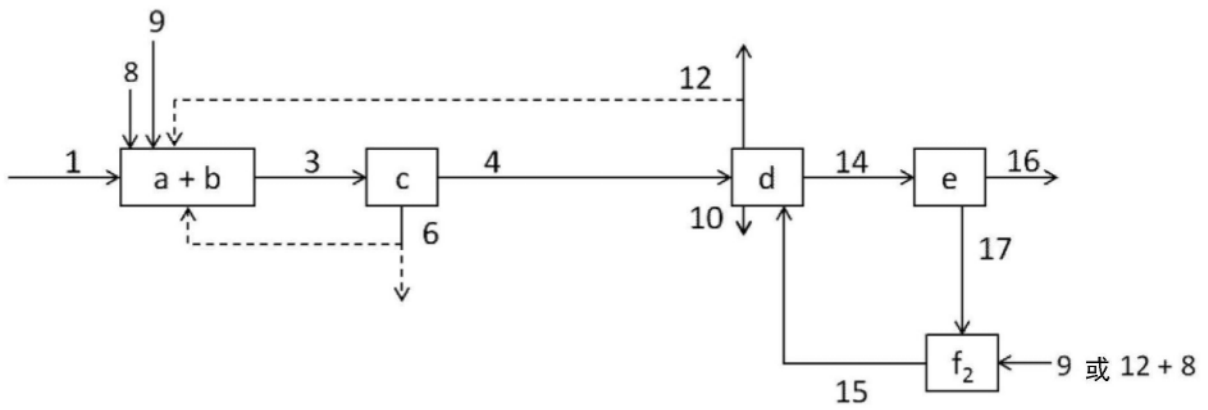


图6

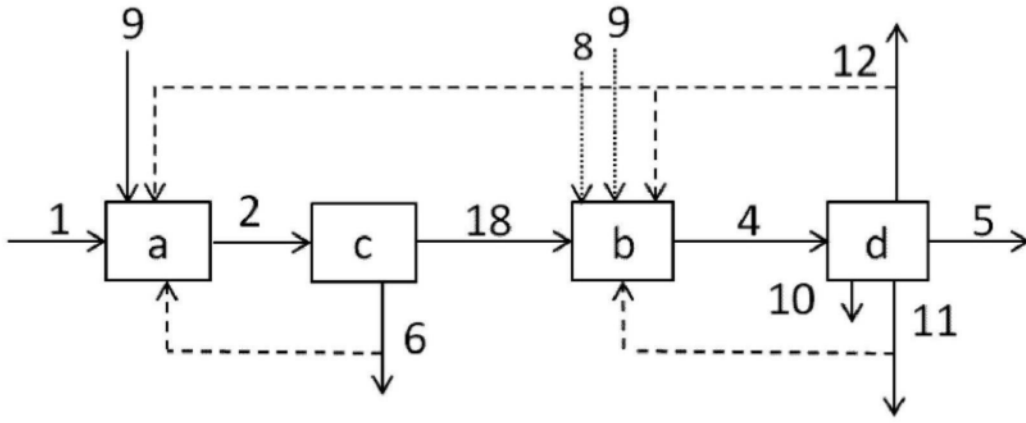


图7

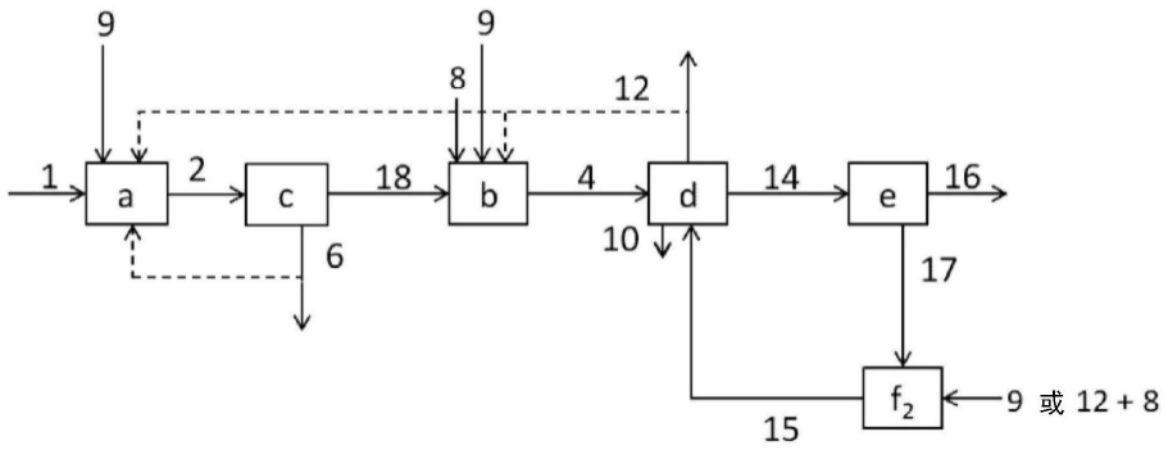


图8