

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08J 11/10 (2006.01)

C07C 51/09 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880024343.4

[43] 公开日 2010年3月31日

[11] 公开号 CN 101688015A

[22] 申请日 2008.7.9

[21] 申请号 200880024343.4

[30] 优先权

[32] 2007.7.13 [33] CZ [31] PV2007-469

[86] 国际申请 PCT/EP2008/058917 2008.7.9

[87] 国际公布 WO2009/010435 英 2009.1.22

[85] 进入国家阶段日期 2010.1.12

[71] 申请人 捷克共和国化工研究院

地址 捷克共和国布拉格

[72] 发明人 M·哈耶克 J·索贝克

J·布鲁斯特曼

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 柴丽敏 于辉

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

废弃的聚对苯二甲酸乙二酯的化学解聚方法

[57] 摘要

通过微波辐射的应用和在催化剂存在下的溶剂分解,对聚对苯二甲酸乙二酯进行化学解聚的方法,其包括在第一阶段中,将废弃的聚对苯二甲酸乙二酯与微波吸收活化剂混合,通过将混合物在230-330℃温度下,在常压下暴露于频率为915-2450MHz,输出功率为0.1-0.5kW/kg进料的微波辐射,将所述的混合物熔化,以及在第二阶段中,将熔化的混合物进行溶剂分解,包括在连续微波辐射和常压下,在催化剂存在下的酸性或碱性水解,醇解或二醇解,所述的溶剂分解产生对苯二甲酸、其盐或酯、和乙二醇。

1、废弃的聚对苯二甲酸乙二酯的化学解聚方法，其通过微波辐射的应用和在催化剂存在下的溶剂分解进行，其特征在于在第一阶段中，将所述废弃的聚对苯二甲酸乙二酯与微波吸收活化剂混合，通过将混合物在230-330°C 温度下，在常压下暴露于频率为 915-2450 MHz，输出功率为 0.1-0.5 kW/kg 进料的微波辐射，将所述的混合物熔化，并且在第二阶段中，将熔化的混合物进行溶剂分解，其包括在常压下，在连续微波辐射和催化剂存在下的酸性或碱性水解、醇解或二醇解，所述的溶剂分解产生对苯二甲酸、其盐或酯、和乙二醇。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述的活化剂选自由以下的活化剂构成的组：碳化硅、碳化钨、铁氧体、磁铁矿、活性炭、或极性液体，如醇(甲醇、乙醇)、二醇(乙二醇、丙二醇)、酮(丙酮、苯乙酮)、酸(对甲苯磺酸、对苯二甲酸、甲酸、乙酸)、或水、以及它们的混合物，所述活化剂的量基于 PET 原材料是 1-30 重量%。

3、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于在酸性催化剂存在下进行所述的酸性水解，所述的酸性催化剂选自由以下的酸性催化剂构成的组：多相催化剂，如蒙脱石 K10 和 KSF、离子交换剂、沸石、由载体如氧化铝或二氧化硅负载的磷酸，此外分别如铜(II)、铁(III)、锌(II)、铝(III)、镱(III)、铋(III)的氯化物或乙酸盐，或均相催化剂，如对甲苯磺酸、甲酸、乙酸、苯甲酸、对苯二甲酸或硫酸。

4、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于在强碱或相转移催化剂存在下进行所述的碱性水解，所述的强碱例如是碱金属氢氧化物(分别如氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂)，所述的相转移催化剂例如是 TOMAB(三辛基甲基溴化铵)。

5、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于在醇和酯交换催化剂

的存在下进行所述的醇解，所述的醇例如是甲醇、乙醇、乙二醇，所述的酯交换催化剂选自自由以下的酯交换催化剂构成的组：氯化锌(II)、氯化铁(III)、乙酸锰(II)、乙酸钴(II)、乙酸钙(II)和乙酸镁(II)。

6、根据权利要求1至5任一项所述的方法，其特征在于在解聚的第二阶段中，在向所述的熔化混合物加入的离子液体的存在下进行所述解聚。

7、根据权利要求1至5任一项所述的方法，其特征在于在第一阶段和第二阶段中，在空气、或氮气或氩气的惰性环境下进行所述解聚。

8、根据权利要求1至7任一项所述的方法，其特征在于在所述的解聚方法的第二阶段中，在100-220°C的温度下将所述的熔化混合物暴露于微波辐射。

9、根据权利要求1至8任一项所述的方法，其特征在于在第一阶段和第二阶段中，在间歇或连续过程中进行所述解聚。

废弃的聚对苯二甲酸乙二酯的化学解聚方法

技术领域

本发明涉及特别是以 PET 瓶形式的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的化学解聚方法，所述的方法通过微波辐射的应用和在催化剂存在下溶剂分解将其解聚为合适的单体，即对苯二甲酸或它的衍生物和乙二醇而进行。

背景技术

在聚合物回收利用工业中，废弃的聚对苯二甲酸乙二酯特别是 PET 瓶的回收利用是目前最重要的任务之一。所述的 PET 瓶回收利用背后的驱动力是由饮料工业生产的累积的废弃 PET 材料。现在，将大多数的 PET 瓶处理为纤维。因为在所谓的“瓶-瓶”(“bottle to bottle”)技术中，将废弃的 PET 瓶用于新 PET 瓶生产存在困难以及不充分的分类，使将废弃的 PET 瓶转化为单体的化学处理变得更有吸引力。所述的化学解聚是基于溶剂分解，并且通常包括水解，甲醇醇解、乙二醇醇解，或潜在地氨解，即通过所述方法形成可用于新的 PET 产品合成的单体，所述的化学解聚在重度污染的 PET 材料的情况中是特别有优势的。

这些方法包括使用在水性介质中的酸或碱的水解，见 US 4,355,175，在多种催化剂存在下的醇解或乙二醇醇解，见 *Journal of Applied Polymer Science* 34, 235 (1989)，或潜在地在超临界介质中的水解或醇解，见 US 4,605,762。但是，所有这些前述的方法都需要苛刻的反应条件，如强酸或强碱、高温，特别是高压的使用。专利 US 3,544,622、EP 597751 和 EP 587751，以及捷克专利 CZ 288622、CZ 296280 也涉及所述废弃的 PET 材料的化学回收利用。

已知通过在化学反应中使用微波辐射作为能源，甚至在温和的反应条件下也可以达到提高的反应速率，即减少的反应时间和更高的产率。最近，在专利 SI 9800060 中描述了用于醇解(甲醇醇解、丙二醇醇解、聚乙二醇醇解)微波辐射的 PET 材料的解聚。在作为催化剂的乙酸锌存在下，所述的解

聚在高压下进行。相似地，中国专利 CN 1401688 和 CN 1594268 描述了通过只使用水而无催化剂，但在高压(20 bar)和高温(220-230°C)下进行的，在微波辐射存在下的 PET 材料解聚。

最近，在期刊 *Advances of Polymer Technology* 25, 242-246 (2006)中，伊朗作者描述了通过在常压下进行微波作用的 PET 材料解聚。该文章描述了在碱性催化剂(氢氧化钠、氢氧化钾)的存在下以及乙酸钠和乙酸锌的分别存在下过量的 C₂-C₆ 醇进行的醇解(hydroglycolysis)。但是，经受解聚反应的材料是纯 PET 材料，其甚至在无微波辐射存在下也易于被解聚(100°C, 30 min, 100%转化)，并且其也不是废弃的 PET。捷克专利 CZ 296343 描述了通过微波辐射作用，通过强酸如硝酸或高氯酸或其混合物进行废弃的 PET 材料的酸性水解。所述的水解明显地在高压下进行，但是所形成的乙二醇被完全破坏。

发明内容

本发明的主要目的是提供通过微波辐射的应用和在催化剂存在下的溶剂分解，对聚对苯二甲酸乙二酯化学解聚的方法，其包括在第一阶段中，将废弃的聚对苯二甲酸乙二酯与微波吸收活化剂混合，通过将混合物在 230-330°C 温度下，在常压下暴露于频率为 915-2450 MHz，输出功率为 0.1-0.5 kW/kg 进料的微波辐射将所述的混合物熔化，以及在第二阶段中，将熔化混合物进行溶剂分解，包括在连续微波辐射和常压下，在催化剂存在下的酸性或碱性水解，醇解或二醇解，所述的溶剂分解产生对苯二甲酸、其盐或酯、和乙二醇。

本发明方法的其他方面在在此及后所描述的或细化的潜在的实施方式中是明显的。

可以使用基于 PET 原材料以 1-30 重量%的量的碳化硅、碳化钨、铁氧化物、磁铁矿、活性炭、或极性液体如醇(甲醇、乙醇)、二醇(乙二醇、丙二醇)、酮(丙酮、苯乙酮)、酸(对甲苯磺酸、对苯二甲酸、甲酸或乙酸)、或水及它们的混合物作为活化剂。

可在酸性催化剂存在下进行酸性水解，所述的酸性催化剂例如是多相催化剂，如蒙脱石 K10 和 KSF、离子交换剂、沸石、由氧化铝或二氧化硅

负载的磷酸，此外如铜(II)、铁(III)、锌(II)、铝(III)、铈(III)、铋(III)的氯化物或乙酸盐，或是均相催化剂，如对甲苯磺酸、甲酸、乙酸、苯甲酸、对苯二甲酸或硫酸。

可选地，可在如碱金属氢氧化物(氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂)的强碱的存在下，或可以在相转移催化剂如 TOMAB(三辛基甲基溴化铵)存在下进行碱性水解。

可在醇，如甲醇或乙醇、或二醇，如乙二醇，以及酯交换催化剂，特别地如氯化锌(II)或氯化铁(III)、或如乙酸锰(II)、乙酸钴(II)、乙酸钙(II)或乙酸镁(II)的存在下进行醇解。

可在解聚的第二阶段中所加入的离子液体的存在下进行所述的解聚。

在所述的解聚方法的第二阶段中，可在 100-220°C 的温度下将熔化混合物暴露于微波辐射，并且在第一阶段和第二阶段中，以间歇或连续过程，所述的解聚可在空气或在氮气或氩气的惰性环境下进行。

所述的熔化方法以整体体积高速地运行，并且进料的形状对熔化速率没有影响。熔化和被部分解聚的 PET 材料可直接转移至进行水解或醇解的溶剂分解溶液中，或可将其放至固化，并且将其在被转移至第二阶段之前压碎或切碎至 0.1-2 mm 大小的颗粒。

根据本发明所述的微波技术和方法的组合，包括活化剂的应用，显示出非常节能的技术，与常规的热解聚方法相比仅消耗 30-50%数量级的电能，并且提供有价值的所得产物，随后可将该产物直接使用或进一步进行简便地处理。

具体实施方式

实施例 1

将 2 kg 包含 7 wt%杂质的废弃的聚对苯二甲酸乙二酯与作为活化剂的 10%乙酸以 10:1 的比例混合。将所得混合物进料至带有底部出料阀的陶瓷坩埚中，并且将所述的坩埚放入衬有可渗透微波的绝热材料的微波炉中。然后在 250°C 温度下，将坩埚中的混合物暴露在频率为 2450 MHz 和 0.7 kW 输出功率的微波辐射下 30 分钟，直到所述的混合物材料熔化。然后将所述的熔化和被部分解聚的 PET 材料卸出至含有水或碱性氢氧化物溶液、或酸

的溶剂分解反应器中，并且在溶剂分解催化剂存在下，在微波辐射下在微波炉中完成解聚反应，得到乙二醇、对苯二甲酸或其衍生物。然后通过减压蒸馏将乙二醇分离，并且通过常规步骤，即通过酸过滤和酯蒸馏将对苯二甲酸和它的衍生物分离。

实施例 2

除随后使用 20 wt% 的碳化硅、碳化钨、铁氧体、磁铁矿、活性炭、或如醇(甲醇、乙醇)、二醇(乙二醇、丙二醇)、酮(丙酮、苯乙酮)、酸(对甲苯磺酸、对苯二甲酸、甲酸或乙酸)的极性液体、或水及它们的混合物作为活化剂之外，以与实施例 1 中相同的条件进行熔化废弃的 PET 材料的过程。然后从底部出口放出所述的熔化物，并且通过上部的进口连续再充入。将所述的熔化物加入溶剂分解的溶液中，或将熔化物放至固化，并且在压碎为 0.1-2.0 mm 大小的颗粒后，将其在第二阶段中进行解聚。

实施例 3

在第二阶段中，在 40 ml 水和 10 g 氯化铁(III)的混合物中将 20 g 根据实施例 2 制备的压碎的 PET 材料进行酸性水解。在氮气环境下，在微波炉中将反应混合物暴露于微波辐射，并且保持在它的沸点下。在 90 分钟内，达到 83% 的对苯二甲酸和乙二醇的转化。

实施例 4

除在第二阶段中，将氯化铁(III)随后替换为蒙脱石 K10 和 KSF、离子交换剂、沸石、由氧化铝或二氧化硅负载的磷酸，铜(II)、铁(III)、锌(II)、铝(III)、铈(III)、铋(III)的氯化物或乙酸盐，或替换为均相催化剂，如对甲苯磺酸、甲酸、乙酸、苯甲酸、对苯二甲酸或硫酸，以及替换为离子液体之外，在微波辐射下以根据实施例 3 的第二阶段相同的条件进行酸性水解。

实施例 5

在 50 ml 水和 10 g 氢氧化锂、或潜在的氢氧化钠或氢氧化钾，以及如 TOMAB(三辛基甲基溴化铵)的相转移催化剂的混合物中，将在实施例 2 中

的 20 g 压碎的废弃 PET 材料进行碱性水解。在 106°C 的温度下，在 60 分钟内达到 91% 的对苯二甲酸相应的盐和乙二醇的转化。

实施例 6

在 20 ml 甲醇和 20 g 氯化锌(II)的存在下，将在实施例 2 中的 20 g 压碎的废弃 PET 材料进行醇解。在反应混合物的沸点温度下，在 60 分钟内达到 95% 的对苯二甲酸甲酯和乙二醇的转化。

实施例 7

除了将氯化锌(II)替换为氯化铁(III)或分别替换为乙酸锰(II)、乙酸钴(II)、乙酸钙(II)和乙酸镁(II)之外，在相同的条件下在乙醇或乙二醇存在下进行根据实施例 6 所述的醇解步骤。

工业实用性

本发明通过全部解聚成单体，即乙二醇和对苯二甲酸或其衍生物，，以及将单体再使用于 PET 瓶生产可用于累积的废物，特别是基于 PET 瓶的废物问题的解决。