

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 802**

51 Int. Cl.:

B01D 11/00 (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01)
C07C 69/82 (2006.01)
C07C 51/43 (2006.01)
C08J 11/04 (2006.01)
C08G 63/02 (2006.01)
C08G 63/18 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2020** **PCT/EP2020/051844**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2020** **WO20156965**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2020** **E 20701203 (0)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2024** **EP 3917641**

54 Título: **Método para producir un tereftalato de poliéster que incorpora un método de despolimerización**

30 Prioridad:

01.02.2019 FR 1901024

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.12.2024

73 Titular/es:

IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4 avenue du Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison, FR

72 Inventor/es:

THINON, OLIVIER y
GAUTHIER, THIERRY

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 992 802 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir un tereftalato de poliéster que incorpora un método de despolimerización

5 **Campo técnico**

La presente descripción se refiere a un método para producir un poliéster, en particular un tereftalato de polietileno (PET), que incorpora un método para despolimerizar una carga de poliéster a reciclar, que comprende en particular poliéster opaco.

10 **Técnica anterior**

El reciclaje químico del poliéster, en particular del tereftalato de polietileno (PET), ha sido objeto de muchos trabajos encaminados a descomponer el poliéster recuperado en forma de residuos en monómeros que podrán ser usados de nuevo como carga en un método de polimerización.

Numerosos poliésteres provienen de circuitos de recogida y clasificación de materiales. En particular, el poliéster, en particular el PET, puede proceder de la recogida de botellas, bandejas, películas, resinas y/o fibras compuestas de poliéster (como por ejemplo fibras textiles, fibras de neumáticos). El poliéster procedente de los sectores de recogida y clasificación se denomina poliéster a reciclar.

El PET a reciclar se puede clasificar en cuatro grandes categorías:

- el PET transparente, constituido principalmente por PET transparente incoloro (generalmente al menos 60 % en peso) y el PET transparente azulado, que no contiene pigmentos y puede usarse en métodos de reciclaje mecánico,
- el PET oscuro o de color (verde, rojo, etc.), que generalmente puede contener hasta 0,1 % en peso de colorantes o pigmentos pero permanece transparente o translúcido;
- el PET opaco, que contiene una cantidad significativa de pigmentos con contenidos que varían típicamente entre 0,25 y 5,0 % en peso para opacificar el polímero. El PET opaco se utiliza cada vez más, por ejemplo, para la fabricación de envases alimentarios, como botellas de leche, en la composición de frascos cosméticos, fitosanitarios o de colorantes;
- el PET multicapas, que comprende capas de polímeros distintos del PET o una capa de PET reciclado entre capas de PET virgen (es decir, PET que no se ha reciclado), o una película de aluminio, por ejemplo. El PET multicapas se utiliza después del termoformado para fabricar envases tales como bandejas.

Los sectores de reciclaje que se incluyen en los sectores de reciclaje se estructuran de diferentes formas según el país. Evolucionan de manera de maximizar la cantidad de plástico recuperado en los residuos en función de la naturalidad y la cantidad de las corrientes y las tecnologías de clasificación. El sector de reciclaje de estas corrientes consiste generalmente en una primera etapa de envasado en forma de escamas durante la cual los fardos de embalaje bruto se lavan, se purifican y se clasifican, se trituran, después se purifican y se clasifican nuevamente para producir una corriente de escamas que contiene generalmente menos de 1 % en peso de impurezas "macroscópicas" (vidrio, metales, otros plásticos, madera, cartón, elementos minerales), preferentemente menos de 0,2 % de impurezas "macroscópicas" y aún más preferentemente menos de 0,05 %.

Las escamas de PET transparentes pueden someterse después a una etapa de extrusión-filtración que permite producir extruidos que después se pueden reutilizar en mezcla con PET sin tratar para fabricar nuevos productos (botellas, fibras, películas). Se necesita una etapa de polimerización a vacío en estado sólido (conocida por el acrónimo SSP) para los usos alimentarios. Este tipo de reciclaje se denomina reciclaje mecánico.

Las escamas de PET oscuro (o de color) también son reciclables mecánicamente. Sin embargo, la coloración de los extruidos formados a partir de corrientes coloreadas limita sus usos: el PET oscuro se utiliza más a menudo para producir fibras o correas de embalaje. Las salidas son por lo tanto más limitadas con respecto a las del PET claro.

La presencia de PET opaco que contiene pigmentos en cantidades elevadas en el PET a reciclar plantea problemas a los recicladores ya que el PET opaco altera las propiedades mecánicas del PET reciclado. Actualmente, el PET opaco se recoge junto con el PET coloreado y termina en la corriente de PET coloreado. Dado el desarrollo de usos del PET opaco, los contenidos de PET opaco en la corriente de PET coloreado a reciclar están actualmente comprendidos entre 5-20 % en peso y tienden a aumentar aún más. Dentro de unos años, será posible alcanzar contenidos de PET opaco en la corriente de PET coloreado superiores a 20-30 % en peso. Sin embargo, se ha demostrado que más allá de 10-15 % de PET opaco en corrientes de PET coloreado, las propiedades mecánicas del PET reciclado se alteran (véase « *Impact du développement du PET opaque blanc sur le recyclage des emballages en*

PET», nota preliminar de COTREP del 12/05/13) e impiden el reciclaje en forma de fibras, principal salida del sector para el PET coloreado.

Los colorantes son sustancias naturales o sintéticas, solubles en particular en material de poliéster y que se utilizan para colorear el material en el que se introducen. Los colorantes generalmente utilizados son de diferentes naturalezas y contienen frecuentemente heteroátomos de tipo O y N, e insaturaciones conjugadas, como, por ejemplo, quinona, metino, azo, o moléculas como pirazolona y quinoftalona.

Los pigmentos son sustancias finamente divididas, en particular insolubles en material de poliéster, que se utilizan para colorear y/u opacificar el material en el que se introducen. Los principales pigmentos utilizados para colorear y/u opacificar los poliésteres, en particular el PET, son óxidos metálicos como TiO_2 , CoAl_2O_4 , Fe_2O_3 , silicatos, polisulfuros y negro de humo. Los pigmentos son partículas con un tamaño generalmente comprendido entre 0,1 y 10 μm , y mayoritariamente entre 0,4 y 0,8 μm . La eliminación total de estos pigmentos mediante filtración, necesaria para considerar el reciclaje del PET opaco, es técnicamente difícil ya que son extremadamente obstructivos.

El reciclaje de los PET coloreados y opacos es por lo tanto extremadamente delicado.

En la bibliografía se han propuesto varios métodos de reciclaje químico para poliéster, en particular PET, pero no todos abordan el mismo producto final, un producto que después se utiliza para fabricar de nuevo un polímero de éster de tereftalato.

En particular, la solicitud de patente MX 2007/004429 divulga la producción de un poliéster de buena calidad, que comprende un método de despolimerización por glucólisis a presión atmosférica de escamas de PET en presencia de etilenglicol en una base de tereftalato de bis(2-hidroxietil) (BHET). El producto intermedio obtenido al final de la etapa de despolimerización se filtra sobre un sistema de sinterizado para retener partículas de al menos 25 μm antes de ser introducido en el reactor de polimerización, para obtener un poliéster de buena calidad. En la patente US 4.578.502, los monómeros de ácido carboxílico en forma cristalizada y de poliol en forma líquida se recuperan después de la despolimerización de una resina de tereftalato de polialquileno mediante hidrólisis o metanólisis, y después se recombinan para reformar el poliéster. La solicitud de patente WO 2013/025186 describe un método para preparar un copoliéster que tiene un alto contenido de monómeros reciclados, que comprende una etapa de despolimerización por metanólisis, una etapa de separación del tereftalato de dimetilo liberado y después la polimerización del tereftalato de dimetilo con al menos un poliol.

La solicitud de patente US 2006/0074136 describe un método para la despolimerización por glucólisis de PET coloreado, en particular a partir de la recuperación de botellas de PET de color verde. La corriente de BHET obtenida al final de la etapa de glucólisis se purifica sobre carbón activado para separar determinados colorantes, como por ejemplo los colorantes azules, y después por extracción de los colorantes residuales, como los colorantes amarillos, con un alcohol o con agua. El BHET que cristaliza en el disolvente de extracción se separa entonces, con el objetivo de poder ser utilizado en un método de polimerización de PET. En la solicitud de patente US 2015/0105532, el PET posconsumo que comprende una mezcla de diferentes PET coloreados, como PET transparente, PET azul, PET verde y/o PET ámbar, se despolimeriza mediante glucólisis en presencia de un catalizador amina y de alcohol. El monómero de diéster obtenido se puede purificar entonces mediante filtración, intercambio de iones y/o paso a través de carbón activado, antes de cristalizarse y recuperarse mediante filtración para polimerizarse y así reformar un poliéster.

La solicitud de patente WO 2017/006217 divulga el método para preparar un tereftalato de polietilenglicol modificado (r-PETG) que comprende una etapa de despolimerización de un PET en presencia de una mezcla de monoetilenglicol (MEG) y neopentilglicol, seguida directamente de una etapa de polimerización del efluente de la reacción.

La solicitud de patente FR 3053691 y la solicitud WO 2018/007356 describen un procedimiento de despolimerización de una carga de poliéster que comprende en particular 0,1 a 10 % en peso de pigmentos, por glucólisis en presencia de etilenglicol. Un efluente de monómeros de tereftalato de bis-(2-hidroxietilo) (BHET), obtenido después de las etapas particulares de separación y de purificación, puede alimentar una etapa de polimerización con vistas a producir PET, sin que se especifiquen condiciones. En la patente EP0865464, el método de despolimerización de poliésteres, cuya naturaleza no se especifica, comprende las etapas de despolimerización en presencia de un diol, de evaporación del diol, de disolución de la mezcla en un disolvente caliente, de filtración y de precipitación de la disolución filtrada, pudiendo el precipitado ser usado para la preparación de un nuevo polímero.

La patente JP3715812 describe la obtención de BHET refinado a partir de PET, pudiendo utilizarse el BHET obtenido como carga en un método de producción de productos de material plástico. La despolimerización está seguida de una etapa de prepurificación por enfriamiento, filtración, adsorción y tratamiento sobre una resina de intercambio de iones, presentada como muy importante, realizada antes de la evaporación del glicol y de la purificación del BHET. La prepurificación permite evitar la repolimerización del BHET en las etapas de purificación subsiguientes. Sin embargo, pasar por una etapa de filtración y resina de intercambio de iones puede ser extremadamente problemático cuando la carga comprende una cantidad significativa de partículas sólidas muy pequeñas, así como pigmentos, como es el caso cuando la carga tratada comprende PET opaco, en particular en proporciones significativas (más de 10 % en peso de PET opaco). Paralelamente, la patente EP 1 120 394 divulga un método para producir BHET y/o sus oligómeros ("low

condensate thereof") a partir de un poliéster aromático y el uso de BHET obtenido como materia prima para la reproducción de un poliéster de alta calidad de tereftalato de bis-(2-hidroxietilo) de alta pureza. Para ello, la patente EP 1 120 394 describe un método de despolimerización de un poliéster que comprende una etapa de glucólisis en presencia de etilenglicol y un método de purificación de una disolución de tereftalato de bis-(2-hidroxietilo) sobre una resina intercambiadora de cationes y una resina intercambiadora de aniones.

La patente US 5.869.543 describe un método para preparar tereftalato de polietileno a partir de residuos de tereftalato de polietileno, comprendiendo dicho método una etapa g) de mezclar cristales de BHET con entre 0,2 y 1 veces la cantidad en peso de ácido tereftálico. El método comprende después una etapa de hacer reaccionar la mezcla obtenida.

La patente US 4.001.187 describe un método para producir tereftalato de polietileno a partir de un "slurry", que corresponde a una suspensión de ácido tereftálico en etilenglicol, que alimenta en continuo un sistema de reacción que contiene BHET y oligómeros. En el documento US 4.001.187 no se describe ninguna etapa de despolimerización del poliéster.

La solicitud de patente JP2003/306603 describe un método para preparar poliéster a partir de un slurry de ácido tereftálico y etilenglicol introducido en continuo en el sistema de reacción a 250 °C. Aunque el sistema de reacción probablemente contenga BHET, el documento JP2003/306603 no describe una etapa de mezclar ácido tereftálico con una carga de monómero de diéster que comprenda BHET. En el documento JP 2003/306603 no se describe ninguna etapa de despolimerización de poliéster y separación-purificación de un efluente de diéster que comprende BHET.

El documento GB 776.282 divulga la preparación de BHET a partir de ácido tereftálico y de etilenglicol, en una relación en peso de 1: 6, 1: 4 o 1: 2, a la temperatura de ebullición del etilenglicol, es decir a aproximadamente 197 °C (siendo el ácido tereftálico sólido a presión ambiente y sublimándose a 402 °C), preferiblemente en mezcla con BHET previamente formado por reacción del ácido tereftálico con etilenglicol.

El documento FR 2046924 describe un método para producir PET directamente a partir de ácido tereftálico y etilenglicol, calentándose la mezcla a 260 °C o más. En el documento FR 2046924 no se describe ninguna etapa de despolimerización de poliéster y separación-purificación de un efluente de diéster que comprende BHET.

La patente US 5.502.247 describe un método para despolimerizar el poliéster mediante hidrólisis para obtener monómeros de ácido tereftálico y etilenglicol.

La patente US 5.504.121 describe un método para despolimerizar PET para obtener ácido tereftálico y etilenglicol, que opcionalmente se pueden repolimerizar.

Otros documentos, como los documentos EP 0723951, WO 2016/096768, US 2004/0147624, EP 1306364, EP 1234812, US 2004/0182782 o incluso GB931314, describen métodos para purificar el tereftalato de bis(hidroxietileno) (BHET), obtenido después de la despolimerización de cargas de poliéster, mediante filtración, decantación, centrifugación, extracción, destilación, (re)cristalización, mediante tratamiento con un decolorante (carbón activado) y/o resinas de intercambio de iones.

Ninguno de estos documentos propone la sucesión directa de las etapas de despolimerización, en particular del PET a reciclar, que comprende PET oscuro y/u opaco, y de la polimerización de los productos intermedios obtenidos, con una integración optimizada en particular de las corrientes de materiales, en particular de las corrientes de diol, permitiendo una reducción significativa de los consumos de materias primas y energía.

Sumario de la invención

La invención tiene por objeto un método para producir un tereftalato de poliéster a partir de al menos una carga de poliéster a reciclar que comprende al menos 10 % en peso de PET opaco, que comprende al menos las siguientes etapas:

- a) una etapa de despolimerizar dicha carga de poliéster a reciclar, que comprende al menos una sección de reacción suministrada con dicha carga de poliéster a reciclar y con una carga de glicol que comprende al menos una fracción de una corriente de diol purificada, llevándose a cabo dicha sección de reacción, a una temperatura comprendida entre 150 y 400 °C, preferiblemente entre 180 y 300 °C, de manera preferida entre 200 °C y 280 °C, a una presión de al menos 0,1 MPa, preferiblemente al menos 0,4 MPa, y con un tiempo de estancia por reactor comprendido entre 0,05 y 10 h, para obtener un efluente de reacción de despolimerización,
- b) una etapa de separar, que comprende al menos una sección de separación alimentada con dicho efluente de reacción de despolimerización obtenido al final de la etapa a) de despolimerización, para obtener al menos un efluente de glicol y un efluente de diéster,

- c) una etapa de purificar el efluente de diéster obtenido al final de la etapa b), que comprende al menos una sección de separación alimentada con dicho efluente de diéster obtenido al final de la etapa b) y llevada a cabo a una temperatura menor o igual a 250 °C, a una presión menor o igual a 0,001 MPa, y con un tiempo de estancia del líquido por sección menor o igual a 10 min, después una sección de decoloración llevada a cabo a una temperatura entre 100 y 250 °C y a una presión entre 0,1 y 1,0 MPa, en presencia de un adsorbente, para obtener un efluente de diéster purificado líquido que comprende al menos tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET),
- d) una etapa de preparar una carga de polimerización que comprende al menos una sección de mezcla suministrada con al menos una carga tereftálica, que comprende ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo, y al menos una fracción de dicho efluente de diéster purificado líquido obtenido en la etapa c), las cantidades de al menos dicha carga tereftálica y dicha fracción del efluente líquido de diéster purificado, introducidos en dicha sección de mezcla, ajustándose de modo que la relación del número total de moles de unidades de diol de fórmula $[C_{(n+1)}H_{(2n+2)}O_2]^-$, siendo n un número entero mayor o igual a 1, introducidos en dicha sección de mezcla, con respecto al número total de moles de unidades de tereftalato de fórmula $[-CO-(C_6H_4)-CO]-$, introducidos en dicha sección de mezcla, está comprendido entre 1,0 y 2,0, siendo llevada a cabo dicha sección de mezcla a una temperatura comprendida entre 100 y 150 °C y a una presión mayor o igual a 0,1 MPa,
- e) una etapa de condensar dicha carga de polimerización procedente de la etapa d), para producir al menos un efluente de reacción de condensación, un efluente de diol y un efluente acuoso o un efluente de metanol, comprendiendo dicha etapa de condensación al menos una sección de reacción llevada a cabo a una temperatura entre 150 y 400 °C, a una presión entre 0,05 y 1 MPa, y con un tiempo de estancia entre 1 y 10 h, y al menos una sección de separación,
- f) una etapa de policondensación de dicho efluente de reacción de condensación obtenido en la etapa e) para obtener al menos dicho tereftalato de poliéster y un efluente de diol, comprendiendo dicha etapa de policondensación al menos una sección de reacción que comprende al menos un reactor en el que se usa la policondensación y siendo llevada a cabo a una temperatura entre 200 y 400 °C, a una presión entre 0,0001 y 0,1 MPa, con un tiempo de estancia entre 0,1 y 5 h, comprendiendo también dicha sección de reacción al menos una extracción de dicho efluente de diol,
- g) una etapa de tratamiento de dioles, que comprende una sección de recuperación alimentada al menos por todo o parte del efluente de glicol procedente de la etapa b) y todo o parte del efluente de diol de la etapa f), para obtener una corriente de diol a tratar, y una sección de purificación de dicha corriente de diol a tratar para obtener la corriente de diol purificada que se envía total o parcialmente a la etapa a).

Preferiblemente, la presente invención se refiere a un método para producir un tereftalato de poliéster a partir de al menos una carga de poliéster a reciclar que consiste en las etapas a), b), c), d), e), f) y g), descritas anteriormente.

Un interés importante del procedimiento para producir un tereftalato de poliéster reside en la producción de un poliéster a partir de, al menos en parte, un compuesto derivado del poliéster a reciclar, comprendiendo el poliéster a reciclar en particular poliéster opaco, en una cantidad no despreciable y conforme a la encontrada en el material poliéster procedente de los sectores de recogida y clasificación, sin deterioro de la calidad del poliéster producido. En efecto, el presente método permite producir un poliéster a partir de poliéster al menos en parte reciclable y que presenta propiedades, en particular fisicoquímicas y mecánicas, similares a las de un poliéster virgen de la misma naturaleza.

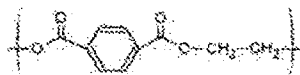
El presente método, que comprende una sucesión de un método de despolimerización, en particular mediante glucólisis de un material de poliéster a reciclar, y un método de polimerización de un poliéster, permite la integración de corrientes de materiales. Permite más particularmente, en particular mediante un sistema de reciclaje específico, una integración optimizada de las corrientes de diol introducidos y recuperados entre las fases de despolimerización y polimerización. El presente método también permite la producción de un intermedio de diéster purificado líquido que cumple con las especificaciones del método de polimerización y que por lo tanto puede alimentar directamente las etapas de polimerización sin una etapa intermedia de purificación y/o acondicionamiento, tal como por ejemplo la cristalización de dicho intermedio y después pasar a una fase líquida de dicho intermedio de diéster cristalizado, lo que permite evitar manipulaciones adicionales y un consumo de energía significativo. Paralelamente, la incorporación de un intermedio diéster purificado obtenido en forma líquida al final de las etapas de despolimerización, en las etapas de polimerización, en particular en la mezcla de monómeros, permite reducir la cantidad de alimentación de monómero diol que suministra el método de polimerización, manteniendo al mismo tiempo una buena operatividad en particular de la etapa de preparación de la mezcla de monómeros del método de polimerización. Al reducirse la cantidad de diol introducida en la mezcla, se reduce la cantidad de diol a reciclar en las operaciones ulteriores del método de polimerización, reduciendo así el consumo de energía del método global para producir un poliéster a partir de al menos una parte del material poliéster a reciclar.

Otra ventaja es la puesta en común de operaciones de recuperación y de purificación de efluentes de diol del método de despolimerización y del método de polimerización, lo que conduce a una reducción de los consumos energéticos de todo el método y a una reducción de los costes de equipos.

5 Descripción de realizaciones

La presente descripción se refiere a un método para producir un poliéster que incorpora un método para despolimerizar una carga de poliéster a reciclar, que comprende en particular poliéster opaco.

- Según la presente descripción, las expresiones "poliéster", "tereftalato de poliéster" y "tereftalato de polialquileno" son intercambiables y designan un polímero (es decir, una molécula de elevada masa molecular constituida por monómeros unidos entre sí mediante enlaces covalentes) cuya unidad elemental repetitiva comprende una unidad de tereftalato $[-CO-(C_6H_4)-CO-]$, en la que $-(C_6H_4)-$ representa un anillo aromático, unido covalentemente a una unidad de diol $[-O-C_{(n+1)}H_{(2n+2)}-O-]$, en la que n es un número entero mayor o igual a 1, preferiblemente comprendido entre 1 y 5, preferiblemente entre 1 y 3. Muy convencionalmente, un tereftalato de polialquileno es el resultado de la policondensación de un monómero de diol (o de glicol) con un monómero de ácido tereftálico (o de tereftalato de dimetilo). El tereftalato de poliéster, o tereftalato de polialquileno, es, en particular, el tereftalato de polietileno (PET), el tereftalato de polibutileno (PBT), el tereftalato de politrimetileno (PTT), o cualquier otro polímero cuya unidad de repetición de la cadena principal contiene una función éster y un anillo aromático derivado del ácido tereftálico (o uno de sus ésteres, en particular tereftalato de dimetilo). El tereftalato de poliéster preferido es tereftalato de polietileno o poli(tereftalato de etileno), también denominado simplemente PET, cuya unidad elemental de repetición tiene la siguiente fórmula:



- Convencionalmente, el PET se obtiene mediante policondensación del ácido tereftálico (PTA), o del tereftalato de dimetilo (DMT), con etilenglicol.

- Según la presente descripción, la expresión "a reciclar" designa cualquier material, en particular que comprende poliéster, procedente de los sectores de recogida y clasificación de residuos plásticos. Por el contrario, un poliéster virgen procede únicamente de la polimerización de cargas monoméricas que comprende al menos un ácido dicarboxílico (por ejemplo ácido tereftálico, PTA) o un éster dicarboxílico (por ejemplo, tereftalato de dimetilo, DMT) y al menos un compuesto de la familia de los dioles o glicoles (por ejemplo etilenglicol).

- Según la presente descripción, la expresión "monómero de diéster" designa un compuesto éster de tereftalato de fórmula química $HOC_{(m+1)}H_{(2m+2)}CO_2-(C_6H_4)-CO_2-C_{(n+1)}H_{(2n+2)}OH$, en el que: $-(C_6H_4)-$ representa un anillo aromático; n y m son números enteros, idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos (es decir $n = m$), y mayores o iguales a 1, preferiblemente comprendido entre 1 y 5, de manera preferida comprendido entre 1 y 3. Una molécula de monómero de diéster corresponde a un compuesto que resultaría de la esterificación de una molécula de ácido tereftálico $HOOC-(C_6H_4)-COOH$ (en la que $-(C_6H_4)-$ representa un anillo aromático) con dos moléculas de al menos un diol (o glicol), más particularmente con una molécula de un diol de fórmula química $HO-C_{(n+1)}H_{(2n+2)}-OH$ y una molécula de un diol de fórmula química $HO-C_{(m+1)}H_{(2m+2)}-OH$. El monómero de diéster preferido es el tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET).

- El término oligómero designa típicamente un polímero pequeño, que generalmente consta de 2 a 20 unidades elementales de repetición.

- Según la presente descripción, la expresión "oligómero de éster" designa un oligómero de éster de tereftalato que comprende entre 2 y 20, preferiblemente entre 2 y 5, unidades elementales de repetición de fórmula $[-O-CO-(C_6H_4)-CO-O-C_{(n+1)}H_{(2n+2)}-]$, con: $-(C_6H_4)-$ un anillo aromático, y n un número entero mayor o igual a 1, preferentemente comprendido entre 1 y 5, de manera preferida entre 1 y 3.

- Por "colorante" se refiere a una sustancia soluble en el material de poliéster y que se utiliza para colorearlo. El colorante puede ser de origen natural o sintético.

- Por "pigmento", más particularmente un pigmento colorante y/u opacificante, se entiende una sustancia finamente dividida, insoluble en el material de poliéster. Los pigmentos se encuentran en forma de partículas de tamaño generalmente comprendido entre 0,1 y 10 μm , y principalmente entre 0,4 y 0,8 μm . A menudo son de naturaleza mineral. Los pigmentos utilizados generalmente, en particular para la opacificación, son óxidos metálicos como TiO_2 , $CoAl_2O_4$, Fe_2O_3 , silicatos, polisulfuros y negro de humo.

- Según la presente descripción, la expresión «comprendido entre... y...» significa que los valores límites del intervalo están incluidos en el intervalo de valores descrito. Si no fuera así y que los valores límites no estuvieran incluidos en el intervalo descrito, tal precisión será proporcionada por la presente descripción.

Cargas

El método se suministra con al menos una carga de poliéster a reciclar.

Ventajosamente, dicha carga de poliéster a reciclar procede de sectores de recogida y clasificación de residuos, en particular residuos plásticos. Dicha carga de poliéster a reciclar puede proceder, por ejemplo, de la recogida de botellas, bandejas, películas, resinas y/o fibras constituidas de tereftalato de polietileno.

Dicha carga de poliéster a reciclar puede estar, total o parcialmente, en forma de escamas (o flakes según el término inglés), cuya longitud mayor es menor que 10 cm, preferentemente comprendida entre 5 y 25 mm, o en forma de un sólido micronizado, es decir de partículas que tienen preferiblemente un tamaño comprendido entre 10 micrómetros y 1 mm. La carga de poliéster a reciclar comprende preferentemente menos de 2 % en peso, preferentemente menos de 1 % en peso de impurezas "macroscópicas" tales como vidrio, metal, plástico distinto del tereftalato de poliéster, madera, cartón, elementos minerales. Dicha carga de poliéster a reciclar también puede estar, total o parcialmente, en forma de fibras, tales como fibras textiles, opcionalmente pretratadas para eliminar fibras de algodón, de poliamida, o cualquier otra fibra textil distinta del poliéster, o como las fibras de neumático, eventualmente pretratadas para eliminar en particular fibras de poliamida o residuos de caucho o de polibutadieno. Dicha carga de poliéster a reciclar puede, además, comprender poliéster procedente de restos de producción de métodos de polimerización y/o de transformación del material de poliéster.

Ventajosamente, dicha carga de poliéster a reciclar contiene más de 50 % en peso de tereftalato de polialquileno, preferiblemente más de 70 % en peso, de manera preferida más de 90 % en peso de tereftalato de polialquileno.

Preferiblemente, dicha carga de poliéster a reciclar es una carga de tereftalato de polietileno a reciclar (o carga de PET a reciclar) que comprende más de 50 % en peso de tereftalato de polietileno (PET), preferiblemente más de 70 % en peso de tereftalato de polietileno (PET), de manera preferida más de 90 % en peso de tereftalato de polietileno (PET). Dicha carga de PET a reciclar comprende ventajosamente PET opaco, oscuro (o coloreado), multicapa, claro (es decir transparente incoloro y/o transparente azulado) y sus mezclas, preferiblemente al menos PET opaco. Comprende al menos un 10 % en peso de PET opaco, muy preferentemente al menos 15 % en peso de PET opaco.

Dicha carga de poliéster a reciclar puede contener hasta 10 % en peso de pigmentos, en particular entre 0,1 % y 10 % en peso de pigmentos, en particular entre 0,1 y 5 % en peso de pigmentos de pigmentos, y/o hasta 1 % en peso de colorantes, en particular entre 0,05 % y 1 % en peso de colorantes, en particular entre 0,05 y 0,2 % en peso de colorantes.

Dicha carga de poliéster a reciclar también puede contener elementos utilizados como catalizador de polimerización y/o como agentes estabilizantes en los métodos de producción de poliéster, tales como antimonio, titanio, estaño.

La etapa a) de despolimerización se suministra además con una carga de glicol. Dicha carga de glicol comprende al menos un, preferiblemente uno, compuesto de glicol (o diol), de igual o diferente naturaleza que el diol que corresponde a la unidad diol de la unidad elemental del tereftalato de polialquileno de la carga de poliéster a reciclar. Ventajosamente, el contenido en peso de dicha carga de glicol en dicho compuesto de glicol es mayor o igual a 80 % en peso, preferentemente mayor o igual a 90 % en peso, de manera preferida mayor o igual a 95 % en peso, con respecto al peso total de dicha carga de glicol.

Preferiblemente, la carga de glicol del método que alimenta la etapa a) de despolimerización comprende etilenglicol, también denominado monoetilenglicol (MEG), ventajosamente en un contenido en peso mayor o igual a 80 % en peso, preferiblemente mayor o igual a 90 % en peso, de manera preferida mayor o igual a 95 % en peso, con respecto al peso total de dicha carga de glicol. En este caso, la carga de glicol se denomina carga de etilenglicol.

El etilenglicol se puede producir ventajosamente por hidrólisis del óxido de etileno o por hidrogenación selectiva de glicolaldehído o por despolimerización de poliésteres o por cualquier otro método que permite obtener una carga de etilenglicol con las especificaciones requeridas por los métodos de polimerización. El etilenglicol puede provenir de fuentes de hidrocarburos fósiles o de biomasa.

Dicha carga de glicol que alimenta la etapa a) de despolimerización del método comprende, preferiblemente consiste en, al menos una fracción de dicha corriente de diol purificada obtenida al final de la etapa g) del método para producir tereftalato de poliéster.

Dicho método también se suministra, en la etapa d) de preparación de una carga de polimerización, con al menos una carga tereftálica. Según la presente descripción, una carga tereftálica es una carga de ácido tereftálico, que comprende ácido tereftálico como un compuesto a unidad de tereftalato, o una carga de tereftalato de dimetilo, que comprende tereftalato de dimetilo como un compuesto de unidad de tereftalato.

Dicha carga tereftálica comprende ácido tereftálico (PTA) o tereftalato de dimetilo (DMT), en un contenido en peso mayor o igual a 95 % en peso, preferiblemente mayor o igual a 98 % en peso, de manera preferida mayor o igual a 99 % en peso, con respecto al peso total de dicho ácido tereftálico.

En una realización preferida, dicha carga es una carga tereftálica que comprende ácido tereftálico (PTA). El ácido tereftálico de la carga de ácido tereftálico puede producirse ventajosamente por oxidación de para-xileno o por despolimerización de poliésteres o por cualquier otro método que permite obtener una carga de ácido tereftálico con las especificaciones requeridas por los expertos en la técnica, tal como por ejemplo mediante difracción láser o mediante tamizado, preferiblemente mediante tamizado sobre una columna de tamices adecuados según una técnica conocida por el experto en la materia.

La carga de ácido tereftálico está ventajosamente en forma de polvo, es decir en forma de partículas sólidas de ácido tereftálico. Las partículas de ácido tereftálico incorporadas en la mezcla de monómeros tienen preferiblemente un diámetro medio preferiblemente comprendido entre 1 y 1000 μm , particularmente entre 30 y 500 μm y en particular entre 80 y 200 μm . El diámetro medio de las partículas de ácido tereftálico se determina mediante cualquier método de análisis granulométrico conocido por los expertos en la técnica, tal como por ejemplo mediante difracción láser o mediante tamizado, preferiblemente mediante tamizado sobre una columna de tamices adecuados según una técnica conocida por el experto en la materia.

Etapas a) de despolimerización

El método para producir un tereftalato de poliéster comprende una etapa a) de despolimerización de una carga de poliéster a reciclar, para obtener un efluente de la reacción de despolimerización. Dicha etapa a) de despolimerización comprende al menos una sección de reacción suministrada en dicha carga de poliéster a reciclar y en una carga de glicol.

Ventajosamente, el suministro de dicha carga de glicol se ajusta de manera que la cantidad del compuesto de glicol contenido en dicha carga de glicol corresponde, en la entrada de dicha sección de reacción, a 1 a 20 moles, preferiblemente a 3 a 10 moles, de compuesto de glicol por mol de unidad elemental de repetición del poliéster contenido en dicha carga de poliéster a reciclar.

Dicha carga de glicol comprende, preferiblemente consiste en, al menos una fracción de dicha corriente de diol purificada obtenida al final de la etapa g) del método para producir tereftalato de poliéster.

Ventajosamente, la etapa a) de despolimerización implementa, en particular en dicha sección de reacción, una reacción de glucólisis del tereftalato de polialquileno de dicha carga de poliéster a reciclar en presencia del o de los compuestos de glicol de dicha carga de glicol.

Dicha sección de reacción de la etapa a) de despolimerización se lleva a cabo, preferiblemente en uno o más reactores, a una temperatura comprendida entre 150 y 400 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre 180 y 300 $^{\circ}\text{C}$, de manera preferida entre 200 $^{\circ}\text{C}$ y 280 $^{\circ}\text{C}$, a una presión de al menos 0,1 MPa, preferentemente al menos 0,4 MPa, y con un tiempo de estancia por reactor comprendido entre 0,05 y 10 h, preferentemente de entre 0,1 y 6 h, y de manera preferida entre 0,5 y 4 h. El tiempo de estancia, en un reactor de dicha sección de reacción de la etapa a), se define como la relación entre el volumen de líquido de reacción en un reactor de dicha sección de reacción y el caudal volumétrico de la corriente que alimenta dicho reactor de dicha sección de reacción.

En la sección de reacción de la etapa a) se puede utilizar cualquier tipo de reactor conocido por el experto en la materia que permite realizar una reacción de despolimerización o transesterificación. Preferiblemente, el o los reactores en la sección de reacción de la etapa a) se agitan mediante un sistema de agitación mecánico y/o mediante un bucle de recirculación y/o mediante fluidización. Dicho o dichos reactores pueden comprender un fondo cónico que permite purgar las impurezas. Ventajosamente, dicha sección de reacción de la etapa a) puede comprender uno o más reactores tubulares o una combinación de uno o más reactores agitados y tubulares en serie o en paralelo.

En una realización particular, la etapa a) de despolimerización comprende al menos una sección de reacción alimentada con una carga de PET a reciclar y con una carga de etilenglicol, de modo que la cantidad de etilenglicol contenida en dicha carga de etilenglicol corresponde a 1 a 20 moles, preferiblemente a 3 a 10 moles de etilenglicol de dicha carga de etilenglicol por mol de unidad elemental de repetición, es decir, de unidad de tereftalato en dicha carga de PET a reciclar, llevándose a cabo dicha sección de reacción, en uno o más reactores, a una temperatura comprendida entre 150 $^{\circ}\text{C}$ y 400 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre 180 y 300 $^{\circ}\text{C}$, de manera preferida entre 200 $^{\circ}\text{C}$ y 280 $^{\circ}\text{C}$, a una presión de funcionamiento de al menos 0,1 MPa, preferiblemente al menos 0,4 MPa, y con un tiempo de estancia por reactor comprendido entre 0,05 y 10 h, preferentemente entre 0,1 y 6 h, y de manera preferida entre 0,5 y 4 h, definiéndose dicho tiempo de estancia por reactor como la relación entre el volumen de líquido del reactor y el caudal volumétrico de la corriente que suministra dicho reactor.

La reacción de despolimerización de la etapa a) se puede llevar a cabo con o sin adición de un catalizador. Cuando la reacción de despolimerización se lleva a cabo después de la adición de un catalizador, este último puede ser homogéneo o heterogéneo y escogido de los catalizadores de esterificación conocidos por el experto en la técnica.

tales como los complejos óxidos y sales de antimonio, de estaño, titanio, alcóxidos de metales de los grupos (I) y (IV) de la tabla periódica de elementos, peróxidos orgánicos, óxidos metálicos ácido-básicos. Preferiblemente, la reacción de despolimerización se lleva a cabo sin la adición de catalizador.

5 La reacción de despolimerización también puede llevarse a cabo ventajosamente en presencia de un agente adsorbente sólido, en forma de polvo o moldeado, cuya función es capturar al menos una parte de las impurezas, en particular las impurezas coloreadas, aliviando así la fase de purificación de la etapa b). Dicho agente adsorbente sólido es, en particular, un carbón activado.

10 El efluente de la reacción de despolimerización obtenido al final de la etapa a) de despolimerización comprende una mezcla de monómero de diéster(es decir, compuestos de fórmula química $\text{HOC}_{(m+1)}\text{H}_{(2m+2)}\text{-CO}_2\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-CO}_2\text{-C}_{(n+1)}\text{H}_{(2n+2)}\text{OH}$, en la que: $\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-}$ representa un anillo aromático; n y m son números enteros, idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, y mayores o iguales a 1, preferiblemente comprendidos entre 1 y 5, de manera preferida comprendidos entre 1 y 3), de oligómeros que comprenden entre 1 y 5, preferiblemente entre 1 y 3, unidades elementales de fórmula $\text{[O-CO-(C}_6\text{H}_4\text{)-CO-O-C}_{(n+1)}\text{H}_{(2n+2)}\text{]-}$, siendo n un número entero comprendido entre 1 y 5, preferiblemente entre 1 y 5, de compuestos diol, de impurezas eventualmente presentes en dicha carga de poliéster a reciclar y de compuestos eventualmente producidos al final de reacciones secundarias tales como, por ejemplo, reacciones de eterificación o degradación. Los compuestos de diol eventualmente comprendidos en el efluente de la reacción de despolimerización son ventajosamente los monómeros y comonómeros de diol que entran en la composición de la carga de poliéster a reciclar, y liberados al final de la reacción de despolimerización, y aquellos que no reaccionaron procedentes de la carga de glicol que suministra la etapa a) de despolimerización. Dicho efluente de la reacción de despolimerización también puede contener poliésteres no convertidos y otros polímeros.

Etapas b) de separación

25 El método para producir un tereftalato de poliéster comprende una etapa b) de separar, que comprende al menos una sección de separación alimentada con dicho efluente de reacción de despolimerización obtenido al final de la etapa a) de despolimerización, para obtener al menos un efluente de glicol y un efluente de diéster.

30 Dicha etapa b) de separación permite ventajosamente recuperar los compuestos de diol de la carga de glicol de la etapa a) que no han reaccionado y los compuestos de diol eventualmente liberados durante la reacción de despolimerización. Dicho efluente de glicol obtenido al final de dicha etapa b) comprende preferentemente al menos 50 % en peso, preferentemente al menos 70 % en peso, de manera preferida más de 90 % en peso de compuestos de diol.

35 Ventajosamente, dicha sección de separación comprende una o más operaciones de separación, para permitir la recuperación de un efluente enriquecido en dioles (denominado efluente de glicol), y eventualmente la recuperación de un efluente enriquecido en impurezas ligeras y de un efluente enriquecido en impurezas pesadas. En particular, la sección de separación puede comprender una o varias columnas de separación (destilación, separación, rectificación) que permiten obtener al menos un efluente enriquecido en dioles (es decir, el efluente de glicol), y eventualmente un efluente enriquecido en impurezas ligeras y un efluente enriquecido en impurezas pesadas. Preferiblemente, dicha sección de separación comprende una sucesión de separaciones gas-líquido, preferiblemente de 1 a 5 separaciones gas-líquido, preferiblemente entre 3 y 5 separaciones gas-líquido, llevadas a cabo a una temperatura comprendida entre 100 y 250 °C, de manera preferida entre 120 y 210 °C, y a una presión comprendida entre 0,00001 y 0,2 MPa, preferiblemente entre 0,00004 y 0,15 MPa, de manera preferida entre 0,00004 y 0,1 MPa. Dichas separaciones gas-líquido se agitan ventajosamente mediante cualquier método conocido por el experto en la técnica. En estas condiciones de presión y temperatura, al menos una parte del diol comprendido en el efluente de la reacción, en forma líquida, se vaporiza en cada separación gas-líquido y se separa de un flujo líquido que comprende el monómero de diéster, de tal manera que se evita la cristalización del monómero de diéster y su polimerización. Ventajosamente, la temperatura y presión de la separación gas-líquido ulterior es inferior a la de la separación gas-líquido anterior de modo que al menos parte del efluente de glicol que sale de la separación anterior puede, mediante condensación, volver a hervir parte del efluente líquido de la separación ulterior. En esta configuración, se minimiza el aporte de calor para recuperar el glicol.

55 Ventajosamente, en dicha etapa de separación b) se puede implementar una operación de separación de los diferentes dioles y eventualmente de colorantes, alcoholes ligeros o agua, eventualmente comprendidos en el glicol recuperado mediante la sucesión de separaciones gas-líquido. Así, el efluente de glicol obtenido al final de la etapa b) comprende el compuesto diol que corresponde a la unidad de diol de la unidad elemental del tereftalato de polialquileno de la carga de poliéster a reciclar, en un contenido mayor o igual a 50 % en peso, preferiblemente mayor o igual a 70 % en peso, de manera preferida mayor o igual a 90 % en peso. Preferiblemente, esta eventual operación de separación se lleva a cabo en columnas de destilación, de extracción o de rectificación, y se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura entre 50 y 250 °C, preferiblemente entre 60 y 210 °C, de manera preferida entre 70 y 180 °C, y a una presión entre 0,00001 y 0,2 MPa, preferiblemente entre 0,00004 y 0,15 MPa, de manera preferida entre 0,00004 y 0,1 MPa.

65

Preferiblemente, todo o parte de dicho efluente de glicol recuperado al final de la etapa b) se envía ventajosamente a la etapa g) de tratamiento.

Todo o parte de dicho efluente de glicol recuperado al final de la etapa b) se puede prepurificar en una sección de prepurificación de dioles comprendida en la etapa b) para eliminar parte de las impurezas arrastradas con dicho efluente de glicol como por ejemplo colorantes, pigmentos u otras partículas sólidas. La sección de prepurificación alimentada con todo o parte de dicho efluente de glicol puede comprender, de manera no exhaustiva, una adsorción sobre un sólido (por ejemplo sobre carbón activado) y un sistema de filtración. Al menos una fracción de dicho efluente de glicol prepurificado puede reciclarse directamente a la etapa a) de despolimerización y/o a la etapa c) de preparación de una carga de esterificación.

El efluente de diéster obtenido al final de la etapa b) de separación, ventajosamente en forma líquida, comprende ventajosamente más de 10 % en peso, preferiblemente más de 25 % en peso, de manera preferida más de 50 % en peso de monómeros de diéster y de oligómeros de éster.

La sección de separación de la etapa b) puede eventualmente comprender, ventajosamente, uno o más sistemas de evaporación de película descendente o de película raspada, en serie o en paralelo, llevado o llevados a cabo a una temperatura menor o igual a 200 °C, de manera preferida menor o igual a 180 °C, y a una presión menor o igual a 0,001 MPa, preferiblemente menor o igual a 0,0005 MPa, para reducir aún más la cantidad de dioles que posiblemente se quedan en el efluente de diéster minimizando al mismo tiempo la polimerización del monómero de diéster en dicho efluente de diéster.

Etapas c) de purificación

Dicho efluente de diéster obtenido al final de la etapa b) de separación alimenta después una etapa c) de purificación, que comprende al menos una sección de separación y después una sección de decoloración.

Ventajosamente, la etapa de purificación del efluente de diéster obtenido al final de la etapa b) de separación permite separar al menos un efluente de diéster purificado, de todo o parte de los siguientes compuestos resultantes de la etapa a) de despolimerización: oligómeros de ésteres, poliéster eventualmente no convertidos, impurezas eventualmente presentes en la carga de poliéster a reciclar tales como otros polímeros, pigmentos, colorantes, catalizadores de polimerización o cualquier otro compuesto inorgánico que compone dicha carga de poliéster a reciclar o formado durante la etapa a) de despolimerización, y, llegado el caso, compuestos de diol aún no separados, minimizando al mismo tiempo la pérdida de monómero de diéster.

Dicha etapa de purificación permite así recuperar un efluente de diéster purificado con un rendimiento de monómero de diéster en dicho efluente de diéster purificado mayor o igual a 50 % en peso, preferentemente mayor o igual a 70 % en peso, de manera preferida mayor o igual a 80 % en peso. La expresión "rendimiento de monómero de diéster en dicho efluente de diéster" designa la cantidad de monómero de diéster en dicho efluente de diéster purificado con respecto a la cantidad total de monómero de diéster introducido en la sección de purificación de la etapa b).

Preferiblemente, la etapa de purificación implementa una o más operaciones de purificación, tales como filtración, evaporación, destilación, adsorción en una masa de captación.

La etapa c) de purificación comprende una o más secciones para separar el efluente de diéster obtenido al final de la etapa b), con el objetivo de separar el monómero de diéster, que se vaporiza, de las impurezas pesadas, en particular oligómeros y poliéster eventualmente no convertido en la etapa a) que permanecen líquidas y por lo tanto capturan impurezas sólidas, en particular pigmentos, del polímero no convertido, otros polímeros eventualmente presentes y catalizadores de polimerización, minimizando al mismo tiempo la pérdida de monómero de diéster, en particular mediante repolimerización. Algunos oligómeros de éster pueden ser arrastrados con el monómero de diéster.

Dicha o dichas secciones de separación de la etapa c) se suministran ventajosamente con dicho efluente de diéster obtenido al final de la etapa b) y se llevan a cabo a una temperatura menor o igual a 250 °C, preferiblemente menor o igual a 230 °C, y de manera muy preferida menor o igual a 200 °C, a una presión menor o igual a 0,001 MPa, preferiblemente menor o igual a 0,0001 MPa, de manera preferida menor o igual a 0,00005 MPa, y con un tiempo de estancia del líquido por sección menor o igual a 10 min, preferiblemente menor o igual a 5 min, de manera preferida menor o igual a 1 min. El tiempo de estancia del líquido por sección se define, según la presente descripción, por la relación entre el volumen de líquido en dicha sección y el caudal volumétrico de la corriente más caliente que sale de dicha sección. Al final de dicha o dichas secciones de separación de la etapa c) de purificación, se obtienen al menos un efluente líquido concentrado en impurezas pesadas y un efluente de diéster prepurificado, preferiblemente bajo en impurezas.

La separación de dicho efluente de diéster prepurificado y de dicho efluente líquido concentrado en impurezas pesadas se lleva a cabo ventajosamente en un sistema de evaporación de película descendente o de película raspada, mediante destilación de recorrido corto con película descendente o película raspada, o mediante una sucesión de varias evaporaciones y/o destilaciones de recorrido corto de película descendente o película raspada, a una

temperatura menor o igual a 250 °C, preferentemente menor o igual a 230 °C, muy preferentemente menor o igual a 200 °C, y a una presión menor o igual a 0,001 MPa, preferiblemente menor o igual a 0,0001 MPa, de manera preferida menor o igual a 0,00005 MPa. La muy baja presión de funcionamiento es necesaria para poder llevar a cabo dicha separación a una temperatura menor o igual a 250 °C, preferiblemente menor o igual a 230 °C y permitir al mismo tiempo la vaporización del monómero de diéster.

Ventajosamente, se puede mezclar un inhibidor de la polimerización con el efluente de diéster obtenido al final de la etapa b), antes de suministrar dicha etapa c) de purificación. También se puede mezclar ventajosamente un fluxante con el efluente de diéster de la etapa b) antes de suministrar dicha etapa c), de manera a facilitar la eliminación de las impurezas pesadas, en particular de los pigmentos, en el fondo del sistema de evaporación o destilación de recorrido corto. Cuando se introduce, el fluxante debe tener una temperatura de ebullición mucho mayor que la del monómero de diéster del efluente de diéster en las condiciones de funcionamiento de la etapa c). Puede tratarse, por ejemplo, de polietilenglicol u oligómeros de PET.

El efluente líquido concentrado en impurezas pesadas concentra ventajosamente los oligómeros, el PET no convertido y las impurezas pesadas, en particular los pigmentos, otros polímeros eventualmente presentes y catalizadores de polimerización. Las condiciones de funcionamiento de la separación en la o las secciones de separación de dicha etapa c) se ajustan de tal manera que se minimiza la pérdida de monómeros de diéster por repolimerización. Algunos oligómeros pueden ser arrastrados con el monómero de diéster en el efluente de diéster prepurificado, particularmente en forma gaseosa.

Al menos una fracción de dicho efluente líquido concentrado en impurezas pesadas se puede reciclar ventajosamente a la etapa a) de despolimerización para aumentar el rendimiento de monómeros diéster del método de despolimerización. Antes de cualquier operación de reciclaje, dicho efluente líquido concentrado en impurezas pesadas se somete ventajosamente al menos una etapa de purificación, de manera preferida una etapa de filtración de manera a reducir la cantidad de pigmentos y/u otras impurezas sólidas eventualmente presentes. Todo o parte de dicho efluente líquido concentrado en impurezas pesadas también puede purgarse ventajosamente del método y enviarse a un sistema de incineración o a un sistema de recuperación de pigmentos.

El efluente líquido concentrado en impurezas pesadas se puede mezclar ventajosamente con al menos una fracción del efluente de glicol obtenido al final de la etapa b) de separación y/o al menos una fracción de la corriente de diol purificada obtenida al final de la etapa g), de manera a reducir la viscosidad de dicho efluente líquido concentrado en impurezas pesadas y facilitar su transporte a la etapa a) de despolimerización, y eventualmente su tratamiento en una etapa de filtración opcional.

Opcionalmente, el efluente de diéster prepurificado se puede mezclar ventajosamente con al menos una fracción del efluente de glicol de la etapa b) de separación y/o con al menos una fracción de la corriente de diol purificada resultante de la etapa g).

La etapa c) de purificación comprende una sección para decolorar el efluente de diéster prepurificado, llevada a cabo ventajosamente a una temperatura entre 100 y 250 °C, preferiblemente entre 110 y 200 °C, y de manera preferida entre 120 y 180 °C, y a una presión entre 0,1 y 1,0 MPa, preferiblemente entre 0,2 y 0,8 MPa, y de manera preferida entre 0,3 y 0,5 MPa, en presencia de un adsorbente, para producir un efluente de diéster purificado. Dicho adsorbente puede ser cualquier adsorbente conocido por el experto en la materia capaz de captar los colorantes, tales como carbón activo, arcillas, preferiblemente un carbón activo.

El efluente de diéster purificado obtenido al final de la etapa c) comprende al menos un monómero de diéster, en particular al menos tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET). Puede comprender eventualmente al menos un diol (o glicol), que corresponde preferentemente a la unidad de diol contenida en dicho monómero de diéster de dicho efluente de diéster purificado. Ventajosamente, el efluente de diéster purificado obtenido al final de la etapa c) comprende al menos 10 % en peso de monómero de diéster, preferentemente al menos 20 % en peso. Contiene preferentemente menos de 1 % en peso, preferentemente menos de 0,1 % en peso, de los pigmentos introducidos en el método con la carga de poliéster a reciclar y menos de 10 % en peso, preferentemente menos de 1 % en peso, de los colorantes introducidos en el método con la carga de poliéster a reciclar. Preferiblemente, el efluente de diéster purificado obtenido al final de la etapa c) comprende menos de 10 % en peso, preferiblemente menos de 1 % en peso, de manera preferida menos de 0,1 % en peso de impurezas más pesadas que dicho monómero de diéster distintas eventualmente de los oligómeros de dicho monómero de diéster. De manera muy ventajosa, el efluente de diéster purificado obtenido al final de la etapa c) está libre de impurezas coloreadas o de impurezas inorgánicas tales como pigmentos, colorantes, catalizadores de despolimerización e iones. Preferiblemente, el monómero de diéster purificado comprende moléculas de monómero de diéster y eventualmente oligómeros de dicho diéster con un grado de polimerización comprendido entre 2 y 5. Según al menos bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET), el término "libre" significa que el contenido del compuesto considerado en el efluente de diéster purificado es menor que el límite de determinación del método de análisis usado para determinar dicho contenido.

Ventajosamente, el efluente de diéster purificado se obtiene al final de la etapa c) en forma líquida. Al menos una fracción de dicho efluente de diéster purificado obtenido al final de la etapa c) en forma líquida suministra la etapa d)

del método. Al menos una fracción de dicho efluente de diéster purificado también puede reciclarse a la etapa a) del método para producir un tereftalato de poliéster.

Etapas d) preparación de la carga de polimerización

El método para producir un tereftalato de poliéster comprende una etapa d) de preparar una carga de polimerización. Dicha etapa d) comprende al menos una sección de mezcla suministrada con al menos una carga tereftálica y al menos una fracción de dicho efluente de diéster purificado obtenido líquido al final de la etapa c). Dicha carga tereftálica es una carga de ácido tereftálico, que comprende ácido tereftálico como un compuesto a unidad de tereftalato, o una carga de tereftalato de dimetilo, que comprende tereftalato de dimetilo como un compuesto de unidad de tereftalato.

En la realización particular en la que la carga tereftálica es una carga de ácido tereftálico que comprende ácido tereftálico, la carga de polimerización que se obtiene al final de la etapa d), es una mezcla bifásica homogénea, que comprende al menos ácido tereftálico, un monómero de diéster y eventualmente un diol (o glicol). Por "bifásica" se entiende ventajosamente una suspensión de una fase sólida en una fase líquida o pastosa. Por "homogénea" se entiende que la fase sólida, en suspensión en la fase líquida o pastosa, se distribuye por toda la fase líquida o pastosa de manera homogénea. Más particularmente, la carga de polimerización en esta realización es una mezcla de partículas sólidas de ácido tereftálico, con un diámetro típicamente comprendido entre 1 y 1000 μm , en particular entre 80 y 300 μm , distribuidas de manera homogénea en una fase líquida o pastosa que comprende el monómero de diéster.

En otra realización particular, en la que la carga tereftálica es una carga de tereftalato de dimetilo que comprende tereftalato de dimetilo, la carga de polimerización, que comprende al menos tereftalato de dimetilo, un monómero de diéster y eventualmente una carga de diol (o glicol), es ventajosamente una mezcla monofásica. Ventajosamente, las cantidades de dicha carga tereftálica y de efluente de diéster purificado, introducidas en dicha sección de mezcla, se ajustan de manera que la relación del número total de moles de unidades de diol de fórmula $[\text{C}_{(n+1)}\text{H}_{(2n+2)}\text{O}_2]$ -, siendo n un número entero mayor o igual a 1, preferiblemente comprendido entre 1 y 5, preferiblemente entre 1 y 3, introducidos en dicha sección de mezcla, con respecto al número total de moles de unidades de tereftalato de fórmula $[\text{CO}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CO}]$ -, introducidos en dicha sección de mezcla, está comprendido entre 1,0 y 2,0, preferentemente entre 1,0 y 1,5, preferentemente entre 1,0 y 1,3.

Según una realización, dicha sección de mezcla de dicha etapa d) del método se suministra además con una carga de monómero de diol, que comprende preferiblemente un monómero de diol de fórmula química $\text{HO}-\text{C}_{(n+1)}\text{H}_{(2n+2)}-\text{OH}$, siendo n un número entero mayor o igual a 1, preferentemente comprendido entre 1 y 5, de manera preferida entre 1 y 3. Preferiblemente, dicha carga de monómero de diol comprende al menos 90 % en moles, preferiblemente al menos 95 % en moles, de manera muy preferida 98 % en moles, de un monómero de diol que entra en la composición de la unidad unitaria del tereftalato de poliéster objetivo. Preferiblemente, la carga de monómero de diol comprende etilenglicol, preferiblemente en un contenido mayor o igual a 90 % en moles, al menos 95 % en moles, preferiblemente al menos 98 % en moles. El diol de dicha carga de monómero de diol puede tener una estructura química diferente o la misma estructura química, preferiblemente la misma estructura química, que la de la unidad de diol que entra en la composición de la carga de poliéster a reciclar de la etapa a) de despolimerización. Preferiblemente, dicha carga de monómero de diol puede ser, al menos en parte, una fracción de la corriente de diol purificada obtenida en la etapa g) y/o al menos en parte una fracción del efluente de glicol obtenido al final de la etapa b).

Cuando se incorpora una carga de monómero de diol en la sección de mezcla de la etapa d), la cantidad de dicha carga de diol introducida en la sección de mezcla de la etapa d) se ajusta de modo que la relación del número de unidades de diol con respecto al número de unidades de tereftalato en la mezcla de la etapa d), como se define anteriormente, está comprendido entre 1,0 y 2,0, preferiblemente entre 1,0 y 1,5, preferiblemente entre 1,0 y 1,3.

Ventajosamente, la cantidad de moléculas de monómero de diéster del efluente de diéster purificado introducidas en la sección de mezcla de la etapa d) representa al menos 5 % en peso con respecto al peso de ácido tereftálico (PTA), o de tereftalato de dimetilo (DMT), preferentemente al menos 15 % en peso.

En la medida en la que una molécula de monómero de diéster comprende dos unidades de diol y una unidad de tereftalato, una molécula de ácido tereftálico o de tereftalato de dimetilo comprende una unidad de tereftalato y una molécula de diol comprende una unidad de diol, la incorporación de un mol de monómeros de diéster, por ejemplo un mol de bis(tereftalato de 2-hidroxietilo) (BHET), en mezcla con las cargas monoméricas de ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo y diol, tal como etilenglicol, permite sustituir parte de dicha carga tereftálica y toda o parte de dicha carga diol.

Ventajosamente, la mezcla de dicha carga tereftálica, de al menos una fracción de dicho efluente de diéster purificado y eventualmente de dicha carga de monómero de diol se lleva a cabo en cualquier equipo conocido por el experto en la técnica y que permite una mezcla eficaz. En la realización particular en la que la carga de polimerización comprende ácido tereftálico, la etapa d) permite obtener una distribución homogénea de los sólidos en suspensión en la mezcla líquida o la pasta. Preferiblemente, la mezcla de la etapa d) se implementa en un mezclador con agitación mecánica

o agitado mediante recirculación de un líquido o de dicha mezcla, por ejemplo utilizando una bomba que hace circular la mezcla en un bucle.

Dicha carga tereftálica, la fracción de dicho efluente de diéster purificado y eventualmente dicha carga de monómero de diol se introducen juntas o por separado en el mezclador.

Ventajosamente, dicha sección de mezcla en la etapa d) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 25 y 250 °C, preferiblemente entre 60 y 200 °C, de manera preferida entre 100 y 150 °C, y a una presión mayor o igual a 0,1 MPa. La presión de dicha sección de mezcla es muy ventajosamente menor o igual a 5 MPa.

Además, a la mezcla de la etapa d) se le pueden incorporar uno o más catalizadores de polimerización.

También se pueden introducir ventajosamente otros compuestos monoméricos (o comonómeros) en la mezcla y encontrarse en la carga de esterificación. De manera no exhaustiva, dichos otros compuestos monoméricos pueden ser ácidos dicarboxílicos tales como por ejemplo ácido isoftálico y dioles tales como, por ejemplo, 1,4-dihidroximetilciclohexano y dietilenglicol.

Según uno de los modos particulares en el que se usa una carga de ácido tereftálico, la incorporación a la carga de polimerización de un monómero de diéster, por ejemplo monómeros BHET, permite sustituir parte del ácido tereftálico, que es un compuesto en la forma de polvo de partículas sólidas, en la mezcla bifásica de monómeros para la producción de poliéster. Esta sustitución de una parte del ácido tereftálico y de todo o parte del diol por monómeros de diéster permite, con porcentaje de sólido de la mezcla de dos fases idéntico al de los métodos clásicos de producción de poliéster, reducir de manera significativa la cantidad de diol, por ejemplo de etilenglicol, introducido en exceso en la mezcla, lo que provoca una reducción de los costes, en particular de las materias primas, pero también una reducción significativa de los consumos de energía del método de producción del poliéster, debido a la reducción de la cantidad de diol que se debe recuperar durante la polimerización, a tratar y a reciclar.

Etapas e) de condensación

El método para producir un tereftalato de poliéster comprende una etapa d) de condensar la carga de polimerización obtenida al final de la etapa d), para producir al menos un efluente de la reacción de condensación, un efluente de diol y un efluente acuoso o un efluente de metanol. Dicha etapa e) de condensación comprende al menos una sección de reacción y al menos una sección de separación.

En la realización particular en la que la carga tereftálica es una carga de ácido tereftálico, la reacción llevada a cabo en la etapa e) comprende ventajosamente una reacción de esterificación que consiste en una reacción de condensación de al menos los grupos hidroxilo (-OH) de monómeros de diéster de la fracción del efluente de diéster purificado, producido en la etapa c) e incorporado al menos en parte a la carga de polimerización en la etapa d), y monómeros de diol eventualmente presentes en la carga de polimerización, con al menos los grupos carboxilo (-COOH) del ácido tereftálico de la carga de ácido tereftálico incorporada a la carga de polimerización en la etapa d). Esta reacción de esterificación produce moléculas de monómeros de diéster, por ejemplo tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET), y oligómeros de diéster que comprenden ventajosamente de 2 a 5 unidades de tereftalato. También libera agua. La reacción llevada a cabo en la etapa e) comprende también ventajosamente reacciones de transesterificación que consisten en la reacción de condensación de moléculas de monómero de diéster entre ellas, liberando así moléculas de diol.

En la otra realización particular en la que la carga tereftálica es una carga de tereftalato de dimetilo, la reacción llevada a cabo en la etapa e) comprende ventajosamente una reacción de transesterificación que consiste en una reacción de condensación de al menos los grupos hidroxilo (-OH) de monómeros de diéster de la fracción del efluente de diéster purificado, producido en la etapa c) e incorporado al menos en parte a la carga de polimerización en la etapa d), y monómeros de diol eventualmente presentes en la carga de polimerización, con al menos los grupos carboxilato (-COO-) de tereftalato de dimetilo de la carga de tereftalato de dimetilo incorporada a la carga de polimerización en la etapa d). Esta reacción de transesterificación produce moléculas de monómeros de diéster, por ejemplo tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET), y oligómeros de diéster que comprenden ventajosamente de 2 a 5 unidades de tereftalato. También libera metanol. La reacción llevada a cabo en la etapa e) comprende también ventajosamente reacciones de transesterificación que consisten en la reacción de condensación de moléculas de monómero de diéster entre ellas, liberando así moléculas de diol.

Ventajosamente, dicha sección de reacción se lleva a cabo en uno o más reactores en serie o en paralelo, a una temperatura entre 150 y 400 °C, preferiblemente entre 200 y 300 °C, a una presión entre 0,05 y 1 MPa, preferiblemente entre 0,1 y 0,3 MPa, y con un tiempo de estancia entre 0,5 y 10 h, preferentemente entre 1 y 5 h. Según la presente descripción, el tiempo de estancia en dicha etapa d) de esterificación se define como la relación entre el volumen de reacción de un reactor de dicha sección de reacción y el caudal volumétrico de la corriente de líquido que sale de dicho reactor.

Ventajosamente, se puede introducir eventualmente un catalizador de polimerización conocido por el experto en la técnica, eventualmente en mezcla con una corriente de diol, en la sección de reacción de la etapa e) de condensación, en particular en el caso de una reacción de esterificación a partir de una carga de polimerización. Los catalizadores de polimerización son, de manera no exhaustiva, catalizadores a base de antimonio, titanio, germanio o aluminio, acetato de zinc, calcio o manganeso. En la realización particular en la que la carga de polimerización comprende la carga de tereftalato de dimetilo, se añade opcionalmente en la sección de reacción de la etapa e), ventajosamente en mezcla con una corriente de diol, un catalizador de transesterificación conocido por el experto en la técnica.

Las reacciones de condensación se llevan a cabo ventajosamente en uno o más reactores agitados, en uno o más reactores tubulares o en una combinación de reactores agitados y tubulares.

Ventajosamente, la sección de reacción comprende también al menos un traspaso de un efluente traspasado, rico en agua o en metanol, y en diol. El agua o metanol y el diol comprendidos en dicho efluente traspasado se separan en la sección de separación de la etapa e). Este último se alimenta con dicho efluente traspasado, rico en agua o metanol y en diol, y produce ventajosamente un efluente acuoso, o metanol, y un efluente de diol. Ventajosamente, el agua o el metanol se separan por diferencia de volatilidad, por ejemplo por destilación o por adsorción, a partir de dicho efluente traspasado que contiene al menos una parte del diol y del agua o del metanol liberados presentes en el medio de reacción.

Ventajosamente, al menos una fracción de dicho efluente de diol obtenido en la etapa e) del método puede eventualmente ser enviado a la etapa g) de tratamiento de dioles o ser reenviado directamente a la sección de reacción de dicha etapa e). Preferiblemente, dicho efluente de diol obtenido al final de la sección de separación de la etapa e) se envía directamente a la sección de reacción de dicha etapa e).

Dicho efluente de la reacción de condensación obtenido al final de dicha etapa e), en particular a la salida de la sección de reacción de la etapa e), comprende monómeros de diéster y oligómeros de éster. Preferiblemente, los monómeros de diéster en dicho efluente de la reacción de condensación son de la misma naturaleza que los monómeros de diéster del efluente de diéster purificado, líquido, obtenido en la etapa c) e incorporado al menos parcialmente en la mezcla de la etapa d). Preferiblemente, los oligómeros de éster en dicho efluente de la reacción de condensación se componen ventajosamente en unidades elementales que corresponden a las unidades elementales de repetición del tereftalato de poliéster objetivo del método como se describe en la presente descripción.

La incorporación de al menos una fracción del efluente de diéster purificado a las cargas monoméricas de la polimerización permite sustituir al menos una parte de la carga tereftálica, y toda o parte de la carga diol, permitiendo así reducir la cantidad de agua o metanol liberada y por lo tanto limitar la cantidad de efluente acuoso o de metanol, traspasados del medio de reacción y a tratar. Se reduce así ventajosamente el consumo de energía.

Etapas f) de policondensación

El método para producir un tereftalato de poliéster comprende una etapa f) de policondensación del efluente de la reacción de condensación obtenido en la etapa e), para obtener al menos dicho tereftalato de poliéster y un efluente de diol. Dicho efluente de diol comprende al menos un monómero de diol que corresponde ventajosamente a la unidad de diol de fórmula $-\text{[C}_{(n+1)}\text{H}_{(2n+2)}\text{O}_2]-$, siendo n un número entero mayor o igual a 1, preferentemente comprendido entre 1 y 5, preferentemente entre 1 y 3, del monómero de diéster del efluente de diéster purificado que alimenta al menos en parte la sección de mezcla de la etapa d) del método.

La etapa f) de policondensación consiste en llevar a cabo una reacción de condensación entre los monómeros de diéster y los oligómeros de éster del efluente de la reacción de condensación obtenido en la etapa e) para obtener un poliéster con un grado de polimerización determinado y las propiedades fisicoquímicas deseadas (por ejemplo: índice de viscosidad, cristalinidad, color, propiedades mecánicas, etc.). Dicha reacción de condensación libera compuestos de diol, posiblemente agua o metanol y coproductos, que conviene eliminar.

La etapa f) de policondensación comprende al menos una sección de reacción que comprende al menos un reactor en el que se lleva a cabo la reacción de policondensación y al menos un traspaso de un efluente de diol que comprende al menos un monómero de diol, que corresponde ventajosamente a la unidad de diol de fórmula $-\text{[C}_{(n+1)}\text{H}_{(2n+2)}\text{O}_2]-$, siendo n un número entero mayor o igual a 1, preferentemente comprendido entre 1 y 5, preferentemente entre 1 y 3, del monómero de diéster del efluente de diéster purificado.

Ventajosamente, dicha sección de reacción de la etapa f) se lleva a cabo, en uno o más reactores que funcionan en serie o en paralelo, a una temperatura entre 200 a 400 °C, preferiblemente entre 250 y 300 °C, a una presión entre 0,0001 y 0,1 MPa, preferentemente entre 0,0004 y 0,01 MPa, con un tiempo de estancia entre 0,1 y 5 h, preferentemente entre 0,5 y 3 h. Según la presente descripción, el tiempo de estancia en dicha etapa f) de policondensación se define como la relación entre el volumen de reacción de un reactor de dicha sección de reacción y el caudal volumétrico de la corriente de líquido que sale de dicho reactor. La reacción de policondensación de la etapa f) se puede llevar a cabo en dos etapas de reacción sucesivas: una etapa de condensación en fase fundida y seguida de una etapa de postcondensación en fase sólida.

Ventajosamente, en la etapa f) de policondensación se pueden introducir aditivos y catalizadores de polimerización. De manera no exhaustiva, los aditivos pueden comprender agentes para inhibir reacciones secundarias de eterificación tales como por ejemplo aminas (n-butilamina, diisopropilamina o trietilamina), hidróxido de sodio o hidróxidos orgánicos, o carbonato de litio, agentes estabilizantes tales como fosfitos o fosfatos, y compuestos de tipo poliamidas para reducir la cantidad de producto de degradación como el acetaldehído. Los catalizadores de polimerización utilizados habitualmente son, por ejemplo, catalizadores a base de antimonio, titanio, germanio o aluminio, acetato de zinc, de calcio o de manganeso.

Ventajosamente, el traspaso de dicho efluente de diol se lleva a cabo utilizando uno o varios sistemas de traspaso, ventajosamente conectados al reactor o reactores de la sección de reacción de dicha etapa f), y permite separar el monómero de diol liberado durante la reacción de policondensación y eventualmente el agua, o metanol, y otros coproductos eventualmente liberados durante la reacción de condensación. Preferiblemente, el efluente de diol, traspasado del o de los reactores de la etapa f), se traspasa en forma gaseosa y después se enfría ventajosamente a una temperatura entre 0 y 100 °C y se condensa para obtener un efluente de diol líquido.

De manera preferida, al menos una fracción del efluente de diol líquido se envía a la etapa g). Al menos una fracción de dicho efluente de diol líquido también se puede reciclar directamente a la etapa d) de preparación de una carga de polimerización. En una realización muy particular, dicho efluente de diol líquido se puede reciclar total o parcialmente directamente a la etapa e) de condensación.

Etapas g) de tratamiento de dioles

El método para producir un tereftalato de poliéster comprende una etapa g) de tratamiento de dioles, que comprende una sección de recuperación alimentada al menos por todo o parte del efluente de glicol procedente de la etapa b) y todo o parte del efluente de diol de la etapa f), para obtener una corriente de diol a tratar, y una sección de purificación de dicha corriente de diol a tratar para obtener una corriente de diol purificada.

Dicha sección de recuperación de la etapa g) también se puede suministrar eventualmente con al menos una fracción del efluente de diol de la etapa e) de condensación y/o una aportación externa de diol.

Ventajosamente, la sección de recuperación puede comprender una o más operaciones de filtración.

Dicha corriente de diol a tratar obtenida al final de la sección de recuperación de la etapa g) se envía a la sección de purificación de la etapa g) para obtener una corriente de diol purificado.

Dicha sección de purificación comprende al menos un sistema de separación que implementa cualquier método de separación físico, fisicoquímico o químico conocido por el experto en la técnica, como por ejemplo la separación gas-líquido, la destilación, la adsorción. Preferiblemente, la purificación de dicha corriente de diol a tratar usa al menos una columna de destilación, preferiblemente una serie de columnas de destilación, que funcionan a una temperatura entre 50 y 250 °C, preferiblemente entre 70 y 220 °C, y a una presión entre 0,001 y 0,2 MPa, preferentemente entre 0,01 y 0,1 MPa. Preferiblemente, dicha sección de purificación comprende una fase para separar impurezas más ligeras que el monómero de diol comprendido en la corriente de diol a tratar y una fase para separar impurezas más pesadas que el monómero de diol comprendido en la corriente de diol a tratar, preferiblemente en una serie de columnas de destilación.

Ventajosamente, dicha etapa g) también puede comprender una sección de eliminación de compuestos orgánicos volátiles mediante combustión térmica o catalítica de dichos compuestos para evitar su liberación al medioambiente. De manera no exhaustiva, dicha sección de tratamiento de impurezas incluye filtración en caso de presencia de partículas sólidas y un sistema de combustión catalítica o no.

Dicha corriente de diol purificado obtenida al final de la etapa g) puede entonces ser enviada, total o parcialmente, al menos a las etapas a) y d).

El método para producir un tereftalato de poliéster como se describe permite así obtener un tereftalato de poliéster, que tiene ventajosamente el grado de polimerización deseado y las propiedades fisicoquímicas deseadas, a partir del material de poliéster a reciclar de los sectores de recolección y clasificación, limitando al mismo tiempo el consumo de materias primas "frescas" y el consumo de energía general. La reducción del consumo de energía es posible en particular gracias a un sistema de reciclaje optimizado del o de los dioles, del diol liberado en particular durante la polimerización y del diol eventualmente introducido en la mezcla de monómeros para la polimerización (es decir en la carga de polimerización) y que no se ha convertido.

El procedimiento, al final de las etapas a), b) y c), permite también, de manera muy ventajosa, producir una corriente intermedia que comprende un diéster de ácido tereftálico (como por ejemplo BHET) y que presenta una pureza elevada compatible con las especificaciones requeridas por los métodos de polimerización para obtener un tereftalato de poliéster, pudiendo inyectarse dicha corriente intermedia de diéster líquido directamente en las denominadas etapas

de polimerización, en particular incorporado directamente en una mezcla de cargas monoméricas que suministran las secciones de polimerización, preferiblemente como una sustitución de al menos parte de dichas cargas monoméricas. La inyección directa de dicha corriente intermedia de diéster permite tener un consumo energético inferior a la suma de un método de despolimerización y de un método de polimerización. Preferiblemente, el diéster del ácido tereftálico es tereftalato de bis(2-hidroetilo) (BHET) resultante de la glucólisis de PET con etilenglicol.

El método de producción de un tereftalato de poliéster tal como se describe permite responder a una demanda ecológica, ya que permite el reciclaje de material plástico, hasta ahora difícil de reciclar, como el PET opaco.

Las siguientes figuras y ejemplos ilustran la invención sin limitar su alcance.

Lista de las Figuras

La Figura 1 esquematiza una configuración particular de un método para producir tereftalato de polietileno (PET) según la invención, integrando un esquema de despolimerización, preferiblemente mediante glucólisis, de una carga de PET a reciclar y un esquema de polimerización de una mezcla que comprende la corriente de BHET purificada intermedia obtenida del método de despolimerización, del ácido tereftálico y del monoetilenglicol diol (o etilenglicol, MEG).

El método de glucólisis en la Figura 1 comprende la sucesión de etapas a) despolimerización, después b) de separación y después c) de purificación.

La etapa a) de despolimerización suministrada por al menos dicha carga de PET a reciclar (1) y una carga de MEG (3c). Ventajosamente, dicha carga de PET a reciclar se calienta previamente y se somete a presión en las condiciones de funcionamiento de dicha etapa a). Ventajosamente, en la etapa a), se introduce al menos 80 % en peso de la carga en forma líquida, muy ventajosamente al menos 90 % en peso, preferentemente al menos 95 % en peso. La temperatura de la carga de PET a reciclar está ventajosamente comprendida entre 225 y 275 °C.

El tiempo necesario para la introducción y la temperatura asociada se ajustan de manera a minimizar la degradación térmica del poliéster.

Ventajosamente, dicha etapa a) comprende una sección de transporte sinfín, denominada sección de extrusión, suministrada por dicha carga de PET a reciclar. El tiempo de estancia en dicha sección de extrusión, definido como el volumen de dicha sección dividido por el caudal volumétrico de carga, es ventajosamente inferior a 15 min, preferentemente inferior a 10 min y de manera preferida inferior a 2 min. Ventajosamente, dicha sección de extrusión está conectada a un sistema de extracción a vacío de manera a eliminar impurezas tales como gases disueltos, compuestos orgánicos ligeros y/o humedad presentes en la carga de PET a reciclar. Dicha sección de extrusión también puede comprender ventajosamente un sistema de filtración para eliminar partículas sólidas de tamaño mayor que 40 µm, preferentemente de tamaño comprendido entre 3 y 40 µm, tales como partículas de arena.

Ventajosamente, la carga de PET a reciclar se pone en contacto con al menos una fracción del efluente de MEG (3c) resultante de la etapa b), ventajosamente dentro de dicha sección de extrusión, también denominada sección de extrusión reactiva. Ventajosamente, la corriente de MEG (3c) puede sobrecalentarse antes de su suministro en la etapa a) a fin de facilitar la puesta en temperatura de la carga de PET a reciclar. El número de moles de MEG procedentes de la etapa b) por moles de diéster en dicha carga de PET a reciclar es ventajosamente menor o igual a 1,0 y de manera preferida menor o igual a 0,5.

Dicha etapa a) también se puede suministrar ventajosamente en una fracción del efluente (5) que resulta de la etapa c), comprendiendo dicha fracción una mezcla de oligómeros y de poliéster no convertidos, y que se han purificado preferiblemente en una etapa de filtración.

La etapa a) de despolimerización comprende una sección de reacción llevada a cabo en uno o más reactores a una temperatura comprendida entre 150 y 400 °C, preferiblemente entre 180 y 300 °C, de manera preferida entre 200 °C y 280 °C, en fase líquida, con 1 a 20 moles de MEG por mol de diéster en dicha carga de PET a reciclar, preferiblemente 3 a 15 moles por mol, y de manera preferida 5 a 10 moles por mol, un tiempo de estancia comprendido entre 0,1 y 6 h, preferiblemente entre 0,5 y 4 h, y una presión de funcionamiento de al menos 0,1 a 0,4 MPa, preferentemente de al menos 0,4 MPa. Preferiblemente, dicha etapa de despolimerización se lleva a cabo sin la adición de catalizador.

La reacción de glucólisis permite convertir la carga de PET a reciclar en monómero de tereftalato de bis (2-hidroietilo) (BHET) y oligómeros de BHET. La conversión de la carga de PET a reciclar en dicha etapa de despolimerización es mayor que 50 %, preferiblemente mayor que 70 %, de manera preferida mayor que 85 %. El rendimiento molar de BHET es mayor que 50%, preferentemente mayor que 70%, preferentemente mayor que 85%. El rendimiento molar de BHET corresponde al caudal molar de BHET a la salida de dicha etapa a) sobre el caudal de moles de unidades de diéster incluidas en la carga de PET a reciclar (1).

Ventajosamente, también se implementa un circuito de recirculación interna en la etapa a). Comprende el traspaso de una fracción del sistema de reacción (es decir, todos los constituyentes y fases presentes dentro de dicha sección de

reacción), la filtración de esta fracción y la reinyección de dicha fracción en dicha etapa a). Este bucle de recirculación interna permite ventajosamente eliminar eventuales impurezas sólidas incluidas en el líquido de reacción.

El efluente de reacción (2) de la etapa a) de despolimerización suministra la etapa b) de separación de MEG, que se lleva a cabo a una presión inferior a la de la etapa a) de manera a vaporizar una fracción del efluente de reacción (2) en al menos un efluente gaseoso de MEG que comprende más de 50 % en peso de MEG, preferiblemente más de 70 % en peso, de manera preferida más de 90 % en peso, y un efluente líquido rico en monómeros BHET (4).

La etapa b) comprende ventajosamente una sucesión de separaciones gas-líquido, ventajosamente de 1 a 5, muy ventajosamente de 3 a 5, separadores gas-líquido sucesivos, llevadas a cabo a una temperatura comprendida entre 100 y 250 °C, preferentemente entre 110 °C y 220 °C, de manera preferida entre 120 y 210 °C. El efluente líquido del separador anterior suministra al separador ulterior. El efluente líquido resultante de la última separación gas-líquido constituye el efluente líquido rico en monómeros BHET (4). Al menos una fracción de los efluentes gaseosos de MEG recuperados se condensa en efluentes líquidos de MEG.

La temperatura y la presión del separador ulterior es menor que la del separador anterior de modo que al menos parte del efluente gaseoso de MEG que sale de la separación anterior puede, mediante condensación, volver a hervir parte del efluente líquido de la separación ulterior. En esta configuración, se minimiza el aporte de calor para recuperar el MEG.

La etapa b) se lleva a cabo de manera que la temperatura de los efluentes líquidos se mantenga por encima de la temperatura de precipitación del monómero BHET, y por debajo de un valor alto, dependiendo de la relación molar diol/monómero, por encima del cual el monómero BHET se repolimeriza significativamente. La temperatura en las secciones de separación gas-líquido de la etapa b) está comprendida entre 100 y 250 °C, preferiblemente entre 110 y 220 °C, de manera preferida entre 120 y 210 °C. La presión en los separadores gas-líquido de la etapa b) se ajusta para permitir la evaporación del MEG y de las impurezas eventualmente presentes en el efluente de reacción (2) a una temperatura que minimiza la repolimerización y permite una integración energética óptima. Está generalmente comprendida entre 0,00001 y 0,2 MPa, preferiblemente entre 0,00004 y 0,15 MPa, más preferiblemente entre 0,00004 y 0,1 MPa.

Los efluentes gaseosos y líquidos de MEG resultantes de dichas separaciones gas-líquido pueden contener otros compuestos tales como colorantes, alcoholes ligeros, agua, dietilenglicol. La etapa b) comprende ventajosamente una o más secciones para fraccionar todo o parte de dichos efluentes gaseosos y líquidos de MEG en al menos un efluente rico en impurezas ligeras (3a), un efluente rico en impurezas pesadas (3b) y un efluente de MEG (3c), y llevado a cabo a una temperatura comprendida entre 50 y 250 °C, preferiblemente entre 60 y 210 °C, de manera preferida entre 70 y 180 °C, a una presión comprendida entre 0,00001 y 0,2 MPa, preferiblemente entre 0,00004 y 0,15 MPa, de manera preferida entre 0,00004 y 0,1 MPa. Preferiblemente, el fraccionamiento de dichos efluentes gaseosos y líquidos de MEG se lleva a cabo en columnas de destilación, de extracción o de rectificación. Ventajosamente, todos o parte de dichos efluentes de MEG se pueden tratar en una etapa de prepurificación, aguas arriba o aguas abajo de dichas secciones de fraccionamiento, para eliminar los colorantes, por ejemplo mediante adsorción sobre un sólido (por ejemplo, sobre carbón activado).

El efluente de MEG 3c) contiene ventajosamente más de 99 % en peso de MEG, preferentemente más de 99,5 % en peso de MEG. Ventajosamente, todo o parte del efluente de MEG (3c) se recicla a la etapa a), ventajosamente en mezcla con al menos una fracción del efluente de MEG purificado resultante de la etapa g) de recuperación del método de polimerización.

El efluente rico en impurezas ligeras (3a) y el efluente rico en impurezas pesadas (3b) se envían ventajosamente a la etapa g) de recuperación del método de polimerización.

El efluente líquido rico en monómeros de BHET (4) suministra la etapa c) de purificación. La etapa c) comprende una o más secciones para separar el efluente líquido rico en monómeros de BHET (4) en un efluente concentrado en impurezas pesadas líquido (5) y un efluente de BHET prepurificado, llevada a cabo a una temperatura menor que 250 °C, de manera preferida menor que 230 °C, y de manera muy preferida menor que 200 °C, y una presión menor que 0,001 MPa, preferentemente menor que 0,0001 MPa, de manera preferida menor o igual a 0,00005 MPa, con un tiempo de estancia líquido menor que 10 min, preferiblemente menor que 5 min, de manera preferida menor que 1 min.

El efluente concentrado en impurezas pesadas líquido (5) concentra ventajosamente los oligómeros, el PET no convertido y las impurezas pesadas, en particular los pigmentos, otros polímeros eventualmente presentes y catalizadores de polimerización. Las condiciones de funcionamiento de la separación en dicha etapa c) se ajustan de tal manera que se minimice la pérdida de monómeros de BHET por repolimerización. Algunos oligómeros pueden ser arrastrados con el monómero en el efluente gaseoso de BHET prepurificado.

La separación de dicho efluente de BHET prepurificado se lleva a cabo ventajosamente en un sistema de evaporación de película descendente o de película raspada o mediante destilación de recorrido corto con película descendente o

película raspada, o una sucesión de varias evaporaciones y/o destilaciones de recorrido corto con película descendente o película raspada. La muy baja presión de funcionamiento es necesaria para poder llevar a cabo dicha separación a una temperatura menor que 250 °C, preferiblemente menor que 230 °C y permitir al mismo tiempo la vaporización del monómero.

5 Una fracción de dicho efluente concentrado en impurezas pesadas (5) se puede reciclar ventajosamente a la etapa a) de despolimerización para aumentar el rendimiento de BHET del método de despolimerización.

10 Dicho efluente de impurezas pesadas (5) se somete ventajosamente al menos una etapa de purificación, preferiblemente una etapa de filtración antes de su reciclaje de manera a reducir la cantidad de pigmentos y/u otras impurezas sólidas. Todo o parte de dicho efluente de impurezas pesadas (5) también puede purgarse ventajosamente del método y enviarse a un sistema de incineración o a un sistema de recuperación de pigmentos.

15 Una fracción del efluente de MEG (3c) o el efluente de MEG purificado (15) de la etapa g) o una mezcla de una fracción de dichos efluentes se puede mezclar ventajosamente con el efluente concentrado en impurezas pesadas (5) resultante de la etapa c) de manera a reducir la viscosidad de dicho efluente de impurezas pesadas y facilitar su transporte a la etapa a), y eventualmente su tratamiento en una etapa opcional de filtración.

20 La etapa c) comprende una o más secciones para la decoloración del efluente de BHET prepurificado, llevada a cabo a una temperatura comprendida entre 100 y 250 °C, preferiblemente entre 110 y 200 °C, y de manera preferida entre 120 y 180 °C, y a una presión comprendida entre 0,1 y 1,0 MPa, preferiblemente entre 0,2 y 0,8 MPa, y de manera preferida entre 0,3 y 0,5 MPa en presencia de un adsorbente y produciendo un efluente de BHET purificado (6). Dicho adsorbente puede ser cualquier adsorbente conocido por el experto en la materia capaz de captar los colorantes, tales como carbón activo, arcillas, ventajosamente un carbón activo.

25 El efluente de BHET prepurificado se mezcla ventajosamente con una fracción del efluente de MEG 3c) de la etapa b) o con una fracción del efluente de MEG purificado resultante de la etapa g).

30 El efluente de BHET purificado (6) obtenido al final de la etapa c) del método de despolimerización comprende ventajosamente más de 50 % en moles de MEG, preferiblemente más de 60 % en moles, de manera preferida más de 70 % en moles.

35 El efluente de BHET purificado (6) suministra ventajosamente una etapa d) de preparación de cargas. Se mezcla, en la etapa d), con al menos una carga de ácido tereftálico (7), eventualmente con parte del efluente de MEG (15) resultante de la etapa g) y eventualmente con comonómeros (8).

La etapa d) de preparación de las cargas se lleva a cabo a una temperatura preferiblemente mayor que 80 °C, de manera preferida mayor que 110 °C.

40 En el caso de que una unidad de despolimerización esté unida a una unidad de polimerización ya existente, la cantidad de monómero de BHET procedente del efluente de BHET purificado (6) puede representar ventajosamente menos de 30 % en moles de la cantidad total de monómero aromático que comprende el ácido tereftálico BHET en la mezcla preparada en la etapa d) del método de polimerización, preferiblemente menos de 25 % en moles, de manera preferida menos de 20 % en moles, lo que permite asegurar una integración óptima minimizando la inversión en la unidad de despolimerización y las modificaciones a realizar en la unidad de polimerización.

El método de polimerización comprende además al menos una etapa e) de esterificación, una etapa f) de policondensación y una etapa g) de recuperación y purificación de efluentes de MEG.

50 El método de polimerización es preferiblemente un método que ya está en funcionamiento, es decir, que ya está en funcionamiento con cargas de monómeros de PTA y de MEG, eventualmente comonómeros, antes de la integración del método de despolimerización de PET a reciclar. La integración del método de despolimerización en dicha configuración particular del método permite incorporar PET para ser reciclado en PET virgen sin ningún impacto sobre las propiedades del producto PET final minimizando al mismo tiempo los impactos en la configuración del método de polimerización y el consumo de energía gracias a la integración optimizada del método de despolimerización con las etapas d), e) y g) del método de polimerización, así como los rendimientos y el bajo consumo energético de dicho método de despolimerización.

60 La etapa e) de esterificación se suministra por la mezcla (9) de la etapa d). La reacción de esterificación comprende una sección de reacción llevada a cabo, en uno o más reactores, a una temperatura entre 150 y 400 °C, preferiblemente entre 200 y 300 °C, a una presión entre 0,05 y 1 MPa, preferiblemente entre 0,1 y 0,3 MPa, y un tiempo de estancia entre 1 y 10 h, preferentemente entre 1,5 y 5 h.

65 El agua producida por la reacción de esterificación se separa ventajosamente mediante al menos un sistema de separación de agua comprendido en la etapa e), preferiblemente mediante destilación, para producir una corriente acuosa (10).

El efluente de reacción (11) suministra entonces la etapa f) de policondensación. Dicha etapa f) se suministra ventajosamente con un catalizador de polimerización y aditivos (14) preferiblemente en mezcla con una fracción del efluente de MEG purificado (15) resultante de la etapa g).

La etapa f) de policondensación comprende al menos una sección de reacción para producir una corriente de poliéster (12) y al menos un traspaso que permite separar al menos un efluente (13) que contiene MEG, agua y otros coproductos liberados durante las reacciones de condensación. Dicho efluente (13) se envía ventajosamente a la etapa g) de recuperación y purificación de efluentes de MEG.

La sección de reacción de la etapa f) de policondensación comprende uno o más reactores que funcionan a una temperatura entre 200 y 400 °C, preferiblemente entre 250 y 300 °C, a una presión entre 0,0001 y 0,1 MPa, preferiblemente entre 0,0004 y 0,01 MPa, con un tiempo de estancia entre 0,1 y 5 h, preferentemente entre 0,5 y 3 h.

La etapa g) de recuperación y purificación de efluentes de MEG recupera ventajosamente el efluente (13) resultante de la etapa f) del método de polimerización y los efluentes 3a) y 3b) resultantes de la etapa b) del método de despolimerización.

Dicha etapa g) comprende una o más secciones de separación, preferiblemente una sección de separación de las impurezas más ligeras que el MEG y una sección de separación de las impurezas más pesadas que el MEG. Preferiblemente, la purificación de dichos efluentes de MEG se lleva a cabo mediante una serie de dos columnas de destilación que funcionan a una temperatura entre 50 y 250 °C, preferiblemente entre 70 y 220 °C, y a una presión entre 0,001 y 0,2 MPa, preferiblemente entre 0,01 y 0,1 MPa.

El efluente 3a) rico en impurezas ligeras se mezcla ventajosamente con el efluente (13) y después se envía a una primera columna de destilación que permite separar las impurezas ligeras (16), en particular agua, de un efluente de MEG que después se envía ventajosamente en mezcla con el efluente 3b) rico en impurezas pesadas en una segunda columna de destilación para recuperar un efluente de MEG purificado (15) y un efluente de impurezas pesadas (17). Los rendimientos del método de despolimerización que minimiza la producción de impurezas ligeras y pesadas, y el prefraccionamiento realizado ventajosamente en la etapa b) de dicho método de despolimerización permiten suministrar las columnas de separación de la etapa g) del método de despolimerización con un impacto menor en su configuración inicial.

Ejemplos

EJEMPLO 1 – Comparativo

Producción de PET virgen en un método de polimerización de PET, se introducen 5,5 t/h de ácido tereftálico (PTA) en un matraz mezclador equipado con agitación mecánica y se mezclan a 110 °C con 2,5 t/h de un flujo de monoetilenglicol (MEG) que comprende 2,13 t/h de MEG procedente de un tanque de almacenamiento y 0,37 t/h de MEG reciclado procedente de la sección de purificación de MEG.

Las cantidades de PTA y MEG introducidas corresponden a una relación molar PTA/MEG de 1,23. A 110 °C, el porcentaje en volumen de sólidos, definida como la relación entre el volumen de sólido y el volumen total de la pasta (sólido + líquido), es del 60,7 % en volumen. La mezcla obtenida forma una pasta viscosa.

La mezcla obtenida se transfiere después usando una bomba adecuada a un primer reactor de esterificación que funciona a 260 °C, 5 bara (es decir, 0,5 MPa) con un tiempo de estancia de 1,25 h.

Se traspasan 1,4 t/h de un efluente de vapor que comprende 71 % en peso de agua y 29 % en peso de MEG y se envían a una columna de reflujo para separar el agua formada por la reacción de esterificación y el MEG. Este último envía entonces al reactor. Se obtiene una conversión de PTA de 85 % en el primer reactor.

El efluente líquido del primer reactor se envía entonces a un segundo reactor de esterificación que funciona a 260 °C y 2 bara (es decir, 0,2 MPa) con un tiempo de estancia de 1,25 h. Se traspasan 140 kg/h de un efluente de vapor que contiene 40 % en peso de agua y 60 % en peso de MEG del segundo reactor, y se envían a la columna de reflujo. A la salida del segundo reactor, se consigue una conversión de PTA de 92 %.

El efluente líquido del segundo reactor de esterificación se envía a un tercer reactor que funciona a 275 °C y 33 mbar (es decir, 0,033 MPa) con un tiempo de estancia de 0,5 h, lo que permite llevar la conversión de PTA hasta 95,8 % e iniciar la policondensación. Se añade trióxido de antimonio como catalizador de polimerización a la entrada del tercer reactor en una cantidad de 220 ppm en peso. Un efluente de vapor que comprende 70 % en peso de MEG, 16,5 % en peso de agua, 5,5 % en peso de acetaldehído, 2,5 % en peso de dietilenglicol y 5,5 % en peso de oligómeros se traspasa del tercer reactor y después se condensa parcialmente y después se envía a la sección de purificación de MEG.

El efluente líquido del tercer reactor se envía a un cuarto reactor (reactor de policondensación) que funciona a 275 °C y 66 mbar (es decir, 0,0066 MPa) con un tiempo de estancia de 0,5 h. Del cuarto reactor, se traspasa un efluente de vapor con una composición de 60 % en peso de MEG, 25 % en peso de agua, 6 % en peso de acetaldehído, 3 % en peso de dietilenglicol y 6 % en peso de oligómeros y parcialmente condensado, después se envía a la sección de purificación de MEG.

El efluente líquido del cuarto reactor se envía a un último reactor (reactor de policondensación) que funciona a 280 °C y 1,3 mbar (es decir, 0,00013 MPa) con un tiempo de estancia de 1 hora. Se traspasa un efluente de vapor con una composición de 57 % en peso de MEG y 43 % en peso de agua y parcialmente condensado, y después se envía a la sección de purificación de MEG.

La sección de purificación de MEG comprende una primera columna de destilación equipada con 25 placas que funcionan en la parte superior a 145 °C y 200 mbar (es decir, 0,02 MPa) que permiten separar el dietilenglicol. El fondo de la primera columna de destilación se envía a una segunda columna de destilación equipada con 17 platos que funcionan en la parte superior a 100 °C y 1 bara (es decir, 0,1 MPa), lo que permite separar los compuestos ligeros tales como agua y acetaldehído. El MEG recuperado al final de estas dos destilaciones tiene una pureza superior a 99,8 % y después se recicla hacia el matraz mezclador.

Se producen 6,25 t/h de PET. El consumo global de energía primaria de la producción de PET es de 5,8 MMkcal/h.

Producción de BHET sólido decolorado y despigmentado e incorporación de al menos una fracción en el método de polimerización del PET.

4 t/h de escamas de una carga de PET a reciclar, triturados y lavados, compuesta a 50 % en peso de PET opaco y 50 % en peso de PET coloreado, se funden en una extrusora a 250 °C y se mezclan con 11,4 t/h de etilenglicol (MEG). La mezcla obtenida se inyecta en un reactor agitado, mantenido a 220 °C y a una presión de 4 bara (es decir, 0,4 MPa), durante un tiempo de estancia de 4 h. A la salida del reactor, el efluente de reacción comprende 66 % en peso de MEG, 27,4 % en peso de BHET, 1,7 % en peso de dietilenglicol (DEG), 0,2 % en peso de agua y 4,7 % en peso de oligómeros, pigmentos y otros compuestos pesados.

El etilenglicol presente en el efluente de reacción se separa por evaporación en una sucesión de 5 matraces a temperaturas que oscilan de 200 °C a 124 °C y presiones de 0,1 MPa a 0,00025 MPa. Al final de esta etapa de evaporación, se recupera una corriente de MEG de 10,95 t/h compuesto por 97 % en peso de MEG, 2,5 % en peso de DEG, 0,2 % en peso de agua y 0,2 % en peso de BHET, y una corriente líquida rica en BHET de 5,17 t/h. La corriente de MEG se envía a una primera destilación equipada con 25 platos y llevada a cabo en la parte superior a 200 mbar (es decir, 0,02 MPa) y 145 °C para separar el DEG y los productos pesados, después a una segunda columna de destilación equipada con 17 platos y llevada a cabo en la parte superior a 100 °C y 1 bara (es decir, 0,1 MPa) para separar el agua y recuperar un efluente de MEG purificado que después puede reciclarse al reactor de despolimerización en mezcla con un aporte adicional de MEG fresco. La corriente líquida rica en BHET comprende 87,1 % en peso de BHET, 0,2 % en peso de MEG, 0,1 % en peso de DEG y 12,6 % en peso de oligómeros, pigmentos y otros compuestos pesados.

La corriente líquida rica en BHET se inyecta después en una destilación de recorrido corto a una temperatura de 205 °C y una presión de 0,2 mbar (es decir, 0,00002 MPa). Se recupera un efluente líquido de BHET prepurificado con un caudal de 4,46 t/h enfriando los vapores en la destilación de recorrido corto a 115 °C. Comprende 99,8 % en peso de BHET, 0,1 % en peso de MEG y 0,1 % en peso de DEG. También se recupera a la salida de la destilación de recorrido corto un residuo pesado que comprende 93 % en peso de oligómeros, pigmentos y otros compuestos pesados y 7 % en peso de BHET a un caudal de 0,7 t/h.

La corriente líquida de BHET prepurificado se comprime hasta 0,5 MPa y se calienta a 150 °C, después suministra un lecho fijo de carbón activado que tiene una capacidad de adsorción igual a 5 % de su masa. Al final de esta etapa, se recupera un flujo líquido de BHET decolorado y despigmentado. Después, éste se enfría y solidifica a 40 °C.

El consumo total de energía primaria de la despolimerización es de 1,25 MMkcal/t BHET.

Una fracción de BHET sólido decolorado y despigmentado se reinyecta en una etapa de preparación de la mezcla de los monómeros del método de polimerización de PET similar al método de polimerización descrito anteriormente con vistas a producir 6,25 t/h de PET en total. El método de polimerización seguido es idéntico al descrito anteriormente. Las etapas de despolimerización y de polimerización son completamente independientes y no están integradas.

La Tabla 1 a continuación da a conocer las cantidades de monómeros de PTA, MEG y de monómero BHET sólido incorporado, los porcentajes de sólido en la mezcla de cargas obtenida a 110 °C, la relación entre el número de unidades de diol y el número de unidades de tereftalato y el consumo global de energía primaria para la producción de 6,25 t/h de PET teniendo en cuenta la incorporación de BHET procedente del método de despolimerización descrito anteriormente, para dos relaciones de unidades de diol a unidades de tereftalato (1,23 y 1,1). Los resultados presentados son resultados calculados, a diferentes cantidades de MEG introducidas, considerando que 1 mol de

BHET reemplaza en la mezcla 1 mol de PTA y 2 moles de MEG y basados en simulaciones de métodos que incorporan datos de solubilidad y datos termodinámicos ajustados a puntos experimentales.

		Ejemplo 1a	Ejemplo 1b
Cantidad de PTA	[t/h]	4,36	4,36
Cantidad de MEG (fresco + reciclado) para polimerización	[t/h]	1,65	1,39
Cantidad de BHET sólido incorporado	[t/h]	1,74	1,74
Relación unidad diol/unidad tereftalato	[mol/mol]	1,23	1,1
Porcentaje de sólido	[% en vol]	49,2	51,5
Consumo energía primaria - Etapa de despolimerización	[MMkcal/h]	2,17	2,17
Consumo energía primaria - Etapa de polimerización	[MMkcal/h]	5,76	5,24
Consumo energía primaria total	[MMkcal/h]	7,93	7,41

5

EJEMPLO 2 - Según la invención

Producción de PET que incorpora PET a reciclar con integración de métodos de despolimerización y polimerización.

10 1,56 t/h de escamas de una carga de PET a reciclar, triturados y lavados, compuesta a 50 % en peso de PET opaco y 50 % en peso de PET coloreado, se funden en una extrusora a 250 °C y se mezclan con 4,68 t/h de etilenglicol (MEG). La mezcla se inyecta después en un reactor agitado a 220°C y a una presión de 4 bara (es decir, 0,4 MPa). El tiempo de estancia se fija en 4 h. A la salida del reactor, el efluente de reacción comprende 66 % en peso de MEG, 27,4 % en peso de BHET, 1,7 % en peso de DEG, 0,2 % en peso de agua y 4,7 % en peso de oligómeros, pigmentos y otros compuestos pesados.

15

El etilenglicol presente en el efluente de reacción se separa por evaporación en una sucesión de 5 matraces que funcionan a temperaturas que oscilan de 200°C a 124°C y presiones de 0,1 MPa a 0,00025 Mpa y después se envía a una columna de extracción y rectificación.

20

Al final de esta etapa de separación, se recupera una corriente rica en MEG (que comprende 97 % en peso de MEG) y una corriente líquida rica en BHET de 1,76 t/h. La corriente rica en MEG se fracciona: una parte se recicla directamente a la etapa de despolimerización y a la etapa de preparación de los monómeros aguas arriba de la etapa de esterificación, otra parte se envía a una sección de purificación de MEG (que se describe a continuación). La corriente líquida rica en BHET comprende 87,1 % en peso de BHET, 0,2 % en peso de MEG y 0,1 % en peso de DEG y 12,6 % en peso de oligómeros, pigmentos y otros compuestos pesados.

25

La corriente líquida rica en BHET se inyecta después en una destilación de recorrido corto a una temperatura de 205 °C y una presión de 0,2 mbar (es decir, 0,00002 MPa). Se recupera un efluente líquido de BHET prepurificado con un caudal de 1,74 t/h enfriando los vapores en la destilación de recorrido corto a 115 °C. Comprende 99,8 % en peso de BHET, 0,1 % en peso de MEG y 0,1 % en peso de DEG. A la salida de la destilación de recorrido corto también se recupera un residuo pesado con un caudal de 0,27 t/h: comprende 93 % en peso de oligómeros, pigmentos y otros compuestos pesados y 7 % en peso de BHET.

30

La corriente líquida de BHET prepurificado se comprime hasta 0,5 MPa y se calienta a 150 °C, después suministra un lecho fijo de carbón activado que tiene una capacidad de adsorción igual a 5 % de su masa. Al final de esta etapa, se obtiene un flujo líquido de BHET decolorado y despigmentado, a una temperatura aproximada de 150 °C. Esta corriente líquida de BHET decolorado y despigmentado se envía directamente a la etapa de preparación de los monómeros del método de polimerización.

35

La corriente líquida de BHET decolorada y despigmentada se mezcla en un matraz mezclador a 110 °C y equipado con agitación mecánica, con:

40

- 4,36 t/h de ácido tereftálico (PTA) y 1,65 t/h de monoetilenglicol (MEG) (Ejemplo 2a), o
- 4,36 t/h de ácido tereftálico (PTA) y 1,39 t/h de monoetilenglicol (MEG) (Ejemplo 2b). La mezcla obtenida en forma de pasta se envía después a las etapas de esterificación y policondensación como las descritas en el Ejemplo 1.

45

Los condensados ricos en MEG de la sección de policondensación se envían a la sección de purificación de MEG. La sección de purificación de MEG es similar a la descrita en el Ejemplo 1. El MEG recuperado al final de la sección de purificación de MEG tiene una pureza superior a 99,8 %.

50

La Tabla 2 a continuación da a conocer la cantidad de monómeros de PTA, de MEG fresco y de PET a reciclar para producir 6,25 t/h de PET, el porcentaje de sólido obtenido en la etapa de preparación de las cargas de monómero, la relación del número de unidad de diol al número de unidades de tereftalato en dicha etapa y el consumo global de energía primaria para el método integrado. Los resultados presentados son resultados calculados considerando que 1 mol de BHET reemplaza en la mezcla 1 mol de PTA y 2 moles de MEG y basados en simulaciones de métodos que incorporan datos de solubilidad y datos termodinámicos ajustados a puntos experimentales.

		Ejemplo 2a	Ejemplo 2b
Cantidad de PTA	[t/h]	4,36	4,36
Cantidad de MEG fresco	[t/h]	1,17	1,17
Cantidad de rPET	[t/h]	1,56	1,56
Relación de unidad de diol/unidad de tereftalato en la etapa de preparación de los monómeros	[mol/mol]	1,23	1,1
Porcentaje de sólido en la etapa de preparación de los monómeros.	[% en vol]	49,2	51,5
Consumo de energía primaria total	[MMkcal/h]	7,45	6,9

Aparece claramente que para una relación equivalente entre el número de unidades de diol y el número de unidades de tereftalato introducidas en la etapa de preparación de la carga de polimerización (etapa de preparación de los monómeros), el método global que incorpora las etapas de despolimerización y las etapas de polimerización presenta una ganancia en los consumos de energía en comparación con la suma de los consumos de energía de un método de despolimerización y de un método de polimerización no integrados:

- para una relación de unidades diol/tereftalato de 1,23: ganancia de 0,48 MMkcal/h (es decir, aproximadamente 6 %);
- para una relación de unidades diol/tereftalato de 1,1: ganancia de 0,51 MMkcal/h (es decir, aproximadamente 7 %).

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un tereftalato de poliéster a partir de al menos una carga de poliéster a reciclar que comprende al menos 10 % en peso de PET opaco, que comprende al menos las siguientes etapas:

- a) una etapa de despolimerizar dicha carga de poliéster a reciclar, que comprende al menos una sección de reacción suministrada con dicha carga de poliéster a reciclar y con una carga de glicol que comprende al menos una fracción de una corriente de diol purificada, llevándose a cabo dicha sección de reacción, a una temperatura comprendida entre 150 y 400 °C, preferiblemente entre 180 y 300 °C, preferiblemente entre 200 °C y 280 °C, a una presión de al menos 0,1 MPa, preferiblemente al menos 0,4 MPa, y con un tiempo de estancia por reactor comprendido entre 0,05 y 10 h, para obtener un efluente de reacción de despolimerización,
- b) una etapa de separar, que comprende al menos una sección de separación alimentada con dicho efluente de reacción de despolimerización obtenido al final de la etapa a) de despolimerización, para obtener al menos un efluente de glicol y un efluente de diéster,
- c) una etapa de purificar el efluente de diéster obtenido al final de la etapa b), que comprende al menos una sección de separación alimentada con dicho efluente de diéster obtenido al final de la etapa b) y llevada a cabo a una temperatura menor o igual a 250 °C, a una presión menor o igual a 0,001 MPa, y con un tiempo de estancia del líquido por sección menor o igual a 10 min, después una sección de decoloración llevada a cabo a una temperatura entre 100 y 250 °C y a una presión entre 0,1 y 1,0 MPa, en presencia de un adsorbente, para obtener un efluente de diéster purificado líquido que comprende al menos tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET),
- d) una etapa de preparar una carga de polimerización que comprende al menos una sección de mezcla suministrada con al menos una carga tereftálica, que comprende ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo, y al menos una fracción de dicho efluente de diéster purificado líquido obtenido en la etapa c), las cantidades de al menos dicha carga tereftálica y dicha fracción del efluente líquido de diéster purificado, introducidos en dicha sección de mezcla, ajustándose de modo que la relación del número total de moles de unidades de diol de fórmula $[C_{(n+1)}H_{(2n+2)}O_2]$ -, siendo n un número entero mayor o igual a 1, introducidos en dicha sección de mezcla, con respecto al número total de moles de unidades de tereftalato de fórmula $[-CO-(C_6H_4)-CO]-$, introducidos en dicha sección de mezcla, está comprendido entre 1,0 y 2,0, siendo llevada a cabo dicha sección de mezcla a una temperatura comprendida entre 100 y 150 °C y a una presión mayor o igual a 0,1 MPa,
- e) una etapa de condensar dicha carga de polimerización procedente de la etapa d), para producir al menos un efluente de reacción de condensación, un efluente de diol y un efluente acuoso o un efluente de metanol, comprendiendo dicha etapa de condensación al menos una sección de reacción llevada a cabo a una temperatura entre 150 y 400 °C, a una presión entre 0,05 y 1 MPa, y con un tiempo de estancia entre 0,5 y 10 h, y al menos una sección de separación,
- f) una etapa de policondensación de dicho efluente de reacción de condensación obtenido en la etapa e) para obtener al menos dicho tereftalato de poliéster y un efluente de diol, comprendiendo dicha etapa de policondensación al menos una sección de reacción que comprende al menos un reactor en el que se usa la policondensación y siendo llevada a cabo a una temperatura entre 200 y 400 °C, a una presión entre 0,0001 y 0,1 MPa, con un tiempo de estancia entre 0,1 y 5 h, comprendiendo también dicha sección de reacción al menos una extracción de dicho efluente de diol,
- g) una etapa de tratamiento de dioles, que comprende una sección de recuperación alimentada al menos por todo o parte del efluente de glicol procedente de la etapa b) y todo o parte del efluente de diol de la etapa f), para obtener una corriente de diol a tratar, y una sección de purificación de dicha corriente de diol a tratar para obtener la corriente de diol purificada que se envía total o parcialmente a la etapa a).

2. Método de producción según la reivindicación 1, en el que dicha carga de poliéster a reciclar comprende al menos 15 % en peso de PET opaco.

3. Método de producción según la reivindicación 1 o 2, en el que dicha carga de poliéster a reciclar comprende entre 0,1 % y 10 % en peso de pigmentos, en particular entre 0,1 y 5 % en peso de pigmentos.

4. Método de producción según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la sección de reacción de dicha etapa a) se suministra con dicha carga de poliéster a reciclar y con dicha carga de glicol, de manera que la cantidad del compuesto de glicol contenido en dicha carga de glicol corresponde, en la entrada de dicha sección de reacción, a 1 a 20 moles, preferiblemente a 3 a 10 moles, de compuesto de glicol por mol de unidad elemental de repetición del poliéster contenido en dicha carga de poliéster a reciclar.

5. Método de producción según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la sección de separación de la etapa b) comprende una sucesión de 1 a 5 separaciones gas-líquido, llevadas a cabo a una temperatura comprendida entre 100 y 250 °C, y a una presión comprendida entre 0,00001 y 0,2 MPa.

6. Procedimiento de producción según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la sección de separación de la etapa c) de purificación implementa un sistema de evaporación de película descendente o de película raspada, mediante destilación de recorrido corto con película descendente o película raspada, o mediante una sucesión de varias evaporaciones y/o destilaciones de recorrido corto de película descendente o película raspada, a una temperatura menor o igual a 250 °C, preferentemente menor o igual a 230 °C, muy preferentemente menor o igual a 200 °C, y a una presión menor o igual a 0,001 MPa, preferiblemente menor o igual a 0,0001 MPa, de manera preferida menor o igual a 0,00005 MPa.

7. Método de producción según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el adsorbente de la sección de decoloración de la etapa c) es un carbón activado.

- 5 8. Método de producción según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las cantidades de carga tereftálica y de efluente de diéster purificado líquido, introducidas en dicha sección de mezcla de la etapa d) se ajustan de modo que la relación del número total de moles de unidades de diol introducidas en dicha sección de mezcla, con respecto al número total de moles de unidades de tereftalato introducidas en dicha sección de mezcla, está comprendida entre 1,0 y 1,5, preferiblemente entre 1,0 y 1,3.

10

Figura 1

