



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0049544
(43) 공개일자 2024년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 11/24 (2006.01) C07C 67/03 (2006.01)
C07C 67/52 (2006.01) C07C 67/56 (2006.01)
C07C 69/82 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 11/24 (2013.01)
C07C 67/03 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7001726
(22) 출원일자(국제) 2022년06월07일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년01월16일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/065429
(87) 국제공개번호 WO 2022/263237
국제공개일자 2022년12월22일
(30) 우선권주장
FR2106440 2021년06월17일 프랑스(FR)

(71) 출원인
아이에프피 에너지스 누벨
프랑스 루이-말메종 세데 92852 아브뉴 드 브와
쁘레오 1 & 4
제플란, 인크.
일본 카나가와켄 카와사키시 카와사키쿠 오기마치
12-2
(72) 발명자
시세 다비
프랑스 92852 튀에유-말메종 세텍스 아브뉴 드 부
아 뷔레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨
블랑끄 기욤
프랑스 92852 튀에유-말메종 세텍스 아브뉴 드 부
아 뷔레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

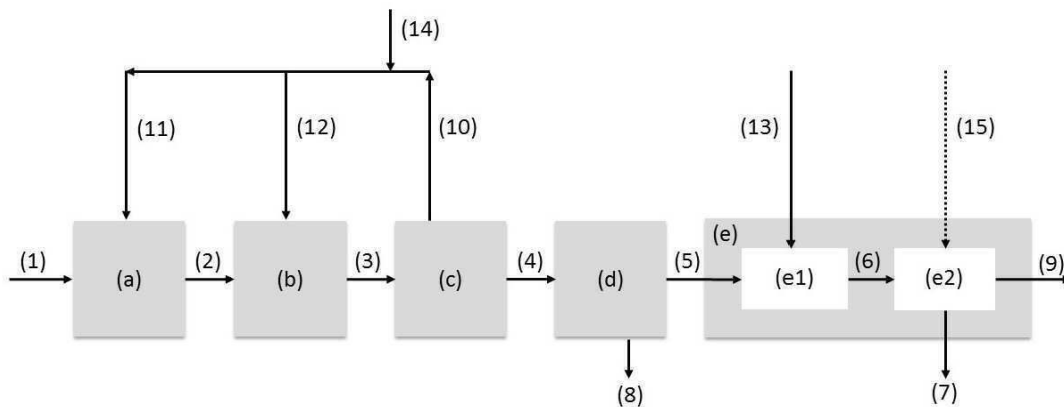
(54) 발명의 명칭 폴리에스테르 공급원료의 탈중합에 의해 정제되고 탈색된 디에스테르 단량체를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 PET 를 포함한 폴리에스테르 공급원료의 탈중합을 위한 방법에 관련되며, 이 방법은:

- a) 컨디셔닝된 공급원료 스트림을 생성하기 위해 폴리에스테르 공급원료를 컨디셔닝하기 위한 단계;
 - b) 반응 유출물을 생성하기 위하여, 150 과 300°C 사이의 온도에서, 공급원료에서 디올과 디에스테르 사이의 중
- (뒷면에 계속)

대표도 - 도2



량비가 0.3 과 8.0 사이인 디올의 존재하에, 컨디셔닝된 공급원료 스트림을 탈중합하는 단계;

c) 반응 유출물로부터 디올을 분리하여 적어도 액체 단량체 유출물을 생성하는 단계;

d) 액체 단량체 유출물을 증질 불순물 유출물 및 예비정제된 단량체 유출물로 분리하는 단계; 및

e) 50 과 200℃ 사이의 온도에서 수행하는 흡착 서브단계 e1) 및 결정화 서브단계 e1) 를 포함하고, 적어도 하나의 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물을 생성하는 결정화 서브단계 e2) 를 포함하는, 예비정제된 단량체 유출물의 정제 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C07C 67/52 (2013.01)

C07C 67/56 (2013.01)

C07C 69/82 (2013.01)

C08J 2367/02 (2013.01)

Y02W 30/62 (2020.08)

(72) 발명자

레네귀젤 르 꼬끄 다미앵

프랑스 92852 뤼에유-말메종 세텍스 아브뉴 드 부
아 브레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨

파브르 프레데릭

프랑스 92852 뤼에유-말메종 세텍스 아브뉴 드 부
아 브레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨

아룬 야신

프랑스 92852 뤼에유-말메종 세텍스 아브뉴 드 부
아 브레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨

띠농 올리비에

프랑스 92852 뤼에유-말메종 세텍스 아브뉴 드 부
아 브레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨

메끼-베라다 아드리앙

프랑스 92852 뤼에유-말메종 세텍스 아브뉴 드 부
아 브레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨

아진 곤딤 파이바 마야라

프랑스 92852 뤼에유-말메종 세텍스 아브뉴 드 부
아 브레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨

보냉 샤를

프랑스 92852 뤼에유-말메종 세텍스 아브뉴 드 부
아 브레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨

사라 시프리앙

프랑스 92852 뤼에유-말메종 세텍스 아브뉴 드 부
아 브레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 방법으로서,

- a) 컨디셔닝된 공급원료 스트림을 생성하기 위해 적어도 상기 폴리에스테르 공급원료가 공급되는 컨디셔닝 단계;
- b) 반응 유출물을 생성하기 위하여, 적어도 상기 컨디셔닝된 공급원료 스트림이 공급되고, 그리고 단계 b)에 존재하는 디올의 총 양과 상기 컨디셔닝된 공급원료 스트림에 포함된 디에스테르의 양 사이의 중량비가 0.3 과 8.0 사이인 디올의 존재에서 150 과 300°C 사이의 온도에서 0.1 과 10 h 사이의 체류 시간으로 동작되는 당분해에 의한 탈중합의 단계;
- c) 적어도 디올 유출물 및 액체 단량체 유출물을 생성하기 위하여, 적어도 단계 b)로부터 취득된 상기 반응 유출물이 공급되고, 그리고 60 과 250°C 사이의 온도에서 그리고 단계 b)의 압력보다 낮은 압력에서 동작되는 상기 디올의 분리 단계로서, 상기 디올의 상기 분리 단계는 기체-액체 분리 섹션 또는 2 와 5 개 사이의 연속적인 기체-액체 분리 섹션들의 연속으로 구현되고, 상기 기체-액체 분리 섹션들의 각각은 기체 유출물 및 액체 유출물을 생성하고, 선행 섹션으로부터의 상기 액체 유출물은 후속 섹션을 공급하고, 상기 액체 유출물은 상기 액체 단량체 유출물을 구성하는 최종 기체-액체 분리 섹션으로부터 취득되고, 상기 기체 유출물(들)은 상기 디올 유출물(들)을 구성하도록 회수되는, 상기 디올의 분리 단계;
- d) 250°C 미만의 온도 및 0.001 MPa 미만의 압력에서 10분 미만의 액체 체류 시간으로 동작되는, 단계 c)로부터 취득된 상기 액체 단량체 유출물의, 중질 불순물 유출물 및 예비정제된 단량체 유출물로의 분리 단계;
- e) 흡착 서브단계 e1) 및 결정화 서브단계 e2)를 포함하고, 그리고 적어도 하나의 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물을 생성하는 상기 예비정제된 단량체 유출물의 정제 단계를 포함하고,

흡착 서브단계 e1)은 50 과 200°C 사이의 온도에서 그리고 0.1 과 1.0 MPa 사이의 압력에서 동작되고 그리고 용매와 혼합하기 위한 적어도 하나의 섹션 및 적어도 하나의 흡착제의 존재에서 흡착을 위한 적어도 하나의 섹션을 구현하고,

결정화 서브단계 e2)은 0 과 100°C 사이의 온도에서 그리고 0.00001 과 1.00 MPa 사이의 압력에서 동작되고 고체-액체 분리 섹션이 후속하는 고체 생성 섹션을 구현하는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 예비정제된 단량체 유출물의 정제 단계 e)는 흡착 서브단계 e1), 이에 후속하여, 결정화 서브단계 e2)를 포함하여, 적어도 하나의 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물 및 소모된 용매 유출물을 생성하며,

흡착 서브단계 e1)은 50 과 200°C 사이의 온도에서 그리고 0.1 과 1.0 MPa 사이의 압력에서 동작되고, 그리고 흡착-예비처리된 단량체 유출물을 취득하기 위하여, 용매와, 단계 d)로부터 취득된 상기 예비정제된 단량체 유출물을 혼합하기 위한 적어도 하나의 섹션 및 적어도 하나의 흡착제의 존재에서 흡착을 위한 적어도 하나의 섹션을 구현하고,

결정화 서브단계 e2)는 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물 및 소모된 용매 유출물을 생성하기 위해, 적어도 흡착-예비처리된 단량체 유출물이 공급되고 0 과 100°C 사이의 온도에서 그리고 0.00001 과 1.00 MPa 사이의 압력에서 동작되고, 고체-액체 분리 섹션이 후속하는 고체 생성 섹션을 구현하는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

서브단계 e1)의 혼합 섹션에 도입되는 용매의 양은, 단계 d)로부터 취득된 예비정제된 단량체 유출물 또는 서브단계 e2)의 종결시 생성되는 고체가 상기 혼합 섹션의 혼합물의 총 중량의 20 중량%와 90 중량% 사이, 우선적으로는 30 중량%와 80 중량% 사이, 바람직하게는 50 중량%와 75 중량% 사이 그리고 보다 더 바람직하게는 40 중량%와 60 중량% 사이를 나타내도록 조정되는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

서브섹션 e1)의 혼합 섹션에 공급하는 용매는 물, 알코올, 디올, 예를 들어 에틸렌 글리콜 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 디올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 물 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

서브단계 e1)은 70 과 170°C 사이, 바람직하게는 80 과 150°C 사이의 온도에서 동작되는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

서브단계 e1)은 0.1 과 0.8 MPa 사이, 바람직하게는 0.1 과 0.5 MPa 사이의 압력에서 동작되는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

서브단계 e1)의 흡착 섹션의 적어도 하나의 흡착제는 활성 탄소인, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

고체 생성 섹션은 5 과 80°C 사이, 바람직하게는 10 과 70°C 사이의 온도에서 동작되는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

고체 생성 섹션은 0.0001 과 0.50 MPa 사이, 바람직하게는 0.001 과 0.20 MPa 사이의 압력에서 동작되는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

고체 생성 섹션은 또한 서브단계 e1)의 혼합 섹션에 도입된 용매와 동일하거나 상이한 결정화 용매가 공급되고, 고체 생성 섹션에 도입된 결정화 용매의 양은, 서브단계 e1)에 공급한 예비정제된 단량체 유출물이 상기 고체 생성 섹션에서의 혼합물의 총 중량의 1 중량%와 75 중량% 사이, 우선적으로 5 중량%와 45 중량% 사이, 바람직하게는 15 중량%와 35 중량% 사이를 나타내도록 조정되는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리에스테르 공급원료는 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%, 우선적으로 적어도 90 중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하고, 특히 불투명 PET, 착색 PET, 다층 PET, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리에스테르 공급원료는 0.1 중량% 와 10 중량% 사이의 안료, 바람직하게는 0.1 중량% 와 5 중량% 사이의 안료, 및 바람직하게는 0.005 중량% 와 1 중량% 사이의 염료, 특히 0.01 중량% 와 0.2 중량% 사이의 염료를 포함하는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 a) 는 200 과 300°C 사이, 바람직하게는 250 과 290°C 사이의 온도, 바람직하게는 0.1 MPa 와 20 MPa 사이, 바람직하게는 0.15 MPa 와 10 MPa 사이의 압력에서 구현되는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 a)는, 폴리에스테르 공급원료에 대한 디올 스트림의 중량비가 0.03 과 6.00 사이, 바람직하게는 0.05 과 5.00 사이, 우선적으로 0.10 과 4.00 사이, 바람직하게는 0.50 과 3.00 사이인 디올 스트림이 공급되는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 b) 에 존재하는 디올의 총 양과 컨디셔닝된 공급원료 스트림에 함유된 디에스테르의 양 사이의 중량비는 1.0 과 7.0 사이, 바람직하게는 1.5 와 6.0 사이인, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중합 단위로의 이것의 재활용을 목적으로, 특히 착색된 및/또는 불투명한 및/또는 다층의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 당분해에 의한 탈중합에 의해 디에스테르 단량체 유출물을 제조하는 프로세스에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 정제된 그리고 탈색된 디에스테르 단량체 유출물을 수득하기 위하여 디에스테르 단량체의 결정화 단계가 후속하는 흡수 단계를 포함하는 디에스테르 유출물의 정제 단계를 사용하여 적어도 착색된 및/또는 불투명한 PET 를 바람직하게 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 당분해에 의한 탈중합을 위한 프로세스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리에스테르, 구체적으로 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 의 화학적 재활용은, 폐기물의 형태로 회수된 폴리에스테르를 중합 프로세스에 대한 공급원료로서 다시 사용할 수 있는 단량체로 분해하는 것을 목표로 하는 수많은 연구의 주제였다.

[0003] 수많은 폴리에스테르는 재료들을 수집하고 분류하기 위한 네트워크들로부터 발생된다. 특히, 폴리에스테르, 특히 PET 는 병, 용기 트레이들, 필름, 수지 및/또는 폴리에스테르로 구성된 섬유 (예를 들어, 직물 섬유, 타이어 섬유) 의 수집으로부터 유래할 수 있다. 수집 및 분류 채널들로부터 발생하는 폴리에스테르는 재활용될

폴리에스테르로서 지칭된다.

- [0004] 재활용될 PET 는 4 가지 주요 범주로 분류될 수 있다:
- [0005] - 안료를 함유하지 않으며, 기계적 재활용 공정에 사용될 수 있는, 무색 투명 PET (일반적으로 적어도 60 중량%) 및 푸른색 착색된 투명 PET 로 주로 구성된 투명한 PET;
- [0006] - 일반적으로 최대 0.1 중량% 의 안료 또는 안료를 함유할 수 있지만, 투명 또는 반투명을 유지하는 어두운 또는 착색된 (녹색, 적색 등) PET;
- [0007] - 중합체를 불투명하게 하기 위해서 전형적으로 0.25 중량% 와 5.0 중량% 사이의 다양한 함량으로 유의한 양의 안료를 함유하는 불투명한 PET. 불투명한 PET 는, 예를 들어 우유병과 같은 식품 용기의 제조에서, 화장, 식품 보호 또는 염료병의 제작에서 점점 더 많이 사용되고 있다;
- [0008] - 예를 들어 PET 이외의 중합체 층 또는 순수한 PET (즉, 재활용을 거치지 않은 PET) 층 사이의 재활용된 PET 층을 포함하는 다층 PET, 또는 알루미늄 필름. 다층 PET 는 열 성형 후, 용기 트레이와 같은 패키지를 제조하는데 사용된다.
- [0009] 재활용 채널을 공급하는 수집 채널은 국가마다 구조가 상이하다. 이들은 스트립들의 성질과 양 및 분류 기술에 따라 폐기물로부터 업그레이드된 플라스틱의 양을 최대화하기 위해서 변화하고 있다. 이들 스트립을 재활용하기 위한 채널은 일반적으로 플레이크 형태의 컨디셔닝의 제 1 단계로 이루어지며, 그 동안에 원시 포장의 더미를 세정하고, 정제하고, 분류하고, 분쇄한 후, 다시 정제하고, 분류하여, 일반적으로 1 질량% 미만의 "거시적인" 불순물 (유리, 금속, 다른 플라스틱, 목재, 종이, 판지, 무기 원소), 바람직하게는 0.2 % 미만의 "거시적인" 불순물, 및 더욱 바람직하게는 0.05 % 미만을 함유하는 플레이크의 스트립을 제조한다.
- [0010] 투명 PET 플레이크는 후속적으로, 이후에 새로운 제품 (병, 섬유, 필름) 을 제조하기 위해서 순수한 PET 와의 혼합물로서 재사용될 수 있는 압출물을 생성하기 위한 압출-여과 단계를 거칠 수 있다. 진공하에서 고체 상태 중합 (약어 SSP 로도 알려짐) 의 단계는 식품 용도에 필요하다. 이러한 유형의 재활용은 기계적 재활용으로서 알려져 있다.
- [0011] 어두운 (또는 착색된) PET 플레이크는 또한 기계적으로 재활용될 수 있다. 그러나, 착색된 스트립으로부터 형성된 압출물의 착색은 용도가 제한된다: 어두운 PET 는 일반적으로 포장 스트랩 또는 섬유를 생산하는데 사용된다. 따라서, 유출구들은 투명한 PET 에 비해 더 제한적이다.
- [0012] 재활용될 PET 에서 높은 함량으로 안료를 함유하는 불투명한 PET 의 존재는, 불투명한 PET 가 재활용된 PET 의 기계적 특성에 악영향을 미치기 때문에, 재활용업체에 문제를 제시한다. 불투명한 PET 는 현재 착색된 PET 와 함께 수집되며, 착색된 PET 스트립에서 발견된다. 불투명한 PET 에 대한 용도의 발전을 고려하여, 재활용될 착색된 PET 의 스트립에서 불투명한 PET 의 함량은 현재 5-20 중량% 이며, 증가하는 경향이 있다. 몇 년 안에, 착색된 PET 스트립에서 20-30 중량% 초과와 불투명한 PET 의 함량을 달성하는 것이 가능해질 것이다. 그러나, 착색된 PET 스트립에서 10-15 % 초과와 불투명한 PET 는 재활용된 PET 의 기계적 특성에 해로운 영향을 미치며 (Impact du developpement du PET opaque blanc sur le recyclage des emballages en PET [Impact of the growth of white opaque PET on the recycling of PET packagings], 5/12/13 의 COTREP 의 예비 보고 참조), 착색된 PET 채널의 주요 유출구인 섬유 형태의 재활용을 방지하는 것으로 나타났다.
- [0013] 안료는 특히 폴리에스테르 물질에 가용성인 천연 또는 합성 물질이며, 이들이 도입되는 물질을 착색하는데 사용된다. 일반적으로 사용되는 안료는 상이한 성질을 가지며, 종종 O 및 N 유형의 헥테로원자, 및 예를 들어 퀴논, 메틴 또는 아조 관능기와 같은 공액 불포화, 또는 피라졸론 및 퀴노프탈론과 같은 분자를 함유한다. 안료는, 특히 폴리에스테르 물질에 불용성이며, 이들이 도입되는 물질을 착색 및/또는 불투명하게 하는데 사용되는 미세하게 분할된 물질이다. 폴리에스테르, 특히 PET 를 착색 및/또는 불투명하게 하는데 사용되는 주요 안료는 금속 산화물, 예컨대 TiO₂, CoAl₂O₄ 또는 Fe₂O₃, 실리케이트, 폴리술폰화이드 및 카본 블랙이다. 안료는 일반적으로 0.1 과 10 μm 사이 및 주로 0.4 와 0.8 μm 사이의 크기를 갖는 입자이다. 불투명한 PET 의 재활용을 가정하기 위해서 필요한 여과에 의한 이들 안료의 완전한 제거는, 이들이 매우 높은 막힘 능력을 갖기 때문에 기술적으로 어렵다. 따라서, 착색된 및 불투명한 PET 의 재활용은 매우 문제가 된다.
- [0014] 특허 출원 US 2006/0074136 은 특히 녹색-착색된 PET 병의 회수로부터 발생하는 착색된 PET 의 당분해에 의한 탈중합 방법을 기재하고 있다. 이 방법에 의해 처리된 공급원료는 착색된 PET 플레이크의 형태를 취하며, 180 과 280 °C 사이의 온도에서 몇몇 시간 동안 반응기에서 에틸렌 글리콜과 접촉한다. 탈중합 단계의 종결

시에 수득되는 당분해의 생성물은 170℃ 초과 온도에서 활성 탄소의 통과 및 그 다음, 잔류 염료, 특히 황색 염료를 메탄올과 같은 알코올 또는 에틸렌 글리콜과 같은 글리콜일 수 있는 용매로 추출하는 것에 의해 정제된다. BHET는 추출 용매 중에서 결정화한 다음, 여과에 의해 분리된다.

[0015] 특허 출원 US 2015/0105532에서, 플레이크 형태의 투명한 PET 및 착색된 PET들, 이를 테면, 청색 PET, 녹색 PET 및/또는 호박색 PET와 같은 상이한 PET들의 혼합물을 포함하는 후-소모자 PET는 배치 모드에서 에틸렌 글리콜과 아민 촉매의 존재하에, 150-250℃의 반응기에서 당분해에 의해 탈중합된다. 생성된 디에스테르 단량체는 직접 여과, 그 다음 활성 탄소에 의한 흡착에 의해 그리고 결정화되어 여과에 의해 회수되기 전에 특히 80-90℃의 온도에서 이온 교환 수지를 통한 통로에 의해 마지막으로 정제된다. 특허 출원 US 2015/0105532는 200℃에서 단기 경로 증류에 의해 수득된 디에스테르 단량체의 또 다른 정제 방법을 개시한다.

[0016] 특허 US 6,642,350는 이어서 메탄올 또는 에틸렌 글리콜에서 분해된 미가공 BHET의 용액의 정제를 설명하며, 이는 40℃와 120℃사이의 온도에서 특히 60℃, 65℃ 또는 80℃와 동일한 온도에서 활성 탄소, 양이온-교환 수지 및 음이온 교환 수지와 상기 용액을 적어도 계속적으로 접촉시키는 것을 포함한다. 구체적으로, 이 특허는 위에 설명된 조건들 하에서 단독으로 활성 탄소와 접촉시키는 것은, 잔여 색상, 특히 황색이 지속되는 한편, 활성 탄소 및 양이온- 및 음이온-교환 수지들을 통해 계속적으로 통과한 후에 황색 착색은 더 이상 나타나지 않기 때문에 용액을 전체적으로 탈색시키기에 특히 충분하지 않다.

[0017] 특허 EP0865464에서, 폴리에스테르, 특히, 착색된 폴리에스테르, 예를 들어, 녹색 PET의 탈중합을 위한 프로세스는 다음, 특히 에틸렌 글리콜의 존재에서, 180과 240℃사이의 온도에서의 반응기 내에서의 탈중합, 임의로 박막 증발기에서의 증발, 고온 용매에서의 용해의 단계 및 50 μm 초과 크기를 갖는 불용성 불순물들을 분리 제거하는 여과의 단계를 포함한다. 착색된 PET에서의 낮은 비율의 안료는 여과에 의한 분리를 가능하게 한다. 그러나, 이 기술은 이들 안료가 필터를 빠르게 클러킹하기 때문에, 불투명한 PET에 존재하는 안료의 양으로 동작할 수 없다.

[0018] 특허 JP3715812는 플레이크 형태로 PET로부터 정제된 BHET의 생성을 기재하고 있다. 탈중합 단계는 물로 고체 형태로 세정하는 것에 의해 미리 예비처리된 PET 플레이크들을, 잔류하는 물을 제거하기 위해 180℃의 교반 반응기에서 그리고 그 다음 195-200℃에서 에틸렌 글리콜 그리고 촉매의 존재에서, 당분해하는 것으로 구성된다. 탈중합은 냉각, 여과, 흡착, 및 이온 교환 수지 상의 처리에 의한 예비정제의 단계로 이어지며, 이 단계는 매우 중요한 것으로서, 글리콜의 증발 및 BHET의 정제 전에 수행되는 것으로 제시된다. JP3715812에 따르면, 예비정제는 후속 정제 단계에서 BHET의 재중합을 방지하는 것을 가능하게 한다. 그러나, 공급 원료가 다량의 매우 작은 고체 입자, 예컨대 안료, 및/또는 PET 이외의 중합체 화합물, 이를 테면, 예를 들어 폴리올레핀 또는 폴리아미드를 포함하는 경우, 여과 및 이온 교환 수지의 단계를 통과하는 것은 매우 문제가 될 수 있으며, 이것은 처리된 공급원료가 불투명한 PET 및/또는 다층의 예비 성형된 PET를 특히 상당한 비율 (10 중량% 초과 불투명한 PET 및/또는 다층의 예비 성형된 PET)로 포함하는 경우이다.

[0019] 동시에, 특허 EP 1 120 394는 에틸렌 글리콜의 존재하에서 당분해 단계를 포함하는 폴리에스테르의 탈중합 방법, 및 양이온 교환 수지 및 음이온 교환 수지 상에서 BHET 용액의 정제 방법을 개시하고 있다.

[0020] 마지막으로, 특허 출원 FR 3053691은 에틸렌 글리콜의 존재하에서 당분해에 의한, 불투명한 PET 및 특히 0.1 중량%와 10 중량%사이의 안료를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합을 위한 프로세스를 기재하고 있다. 정제된 비스(2-히드록시에틸) 테레프탈레이트 (BHET) 유출물은 흡착에 의한 특정한 분리 및 정제 단계 후에 수득된다. 그러나, 특허 출원 FR 3053691에 기재된 탈중합 프로세스에 의해 수득되는 BHET 유출물은 결합을 가질 수 있다: 수득된 BHET 유출물은 흡착제의 컬럼을 통과했음에도 불구하고, 특히 빠른 착색을 겪게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 본 발명은 올리고머 및 안료와 같은 증질 및 고체 불순물의 분리 후에 수득된 디에스테르 유출물의 정제, 보다 특히 탈색을 개선하기 위해, PET, 및 바람직하게는 착색 및/또는 불투명 PET를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 당분해에 의한 탈중합을 위한 이들 방법, 및 특히 특허 출원 FR 3053691에 기재된 방법을 개선하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 목적은 구체적으로, PET, 및 바람직하게는 착색 및/또는 불투명 PET를 포함하는 폴리에스테르 공급원료를 고순도 및 탈색 외관으로 탈중합시킴으로써 디에스테르 유출물, 특히 BHET 유출물을 수득하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0022] 그러므로, 본 발명의 목적은 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르 공급원료의 탈중합을 위한 프로세스이며, 하기 단계:
- [0023] a) 컨디셔닝된 공급원료 스트림을 생성하기 위해 적어도 상기 폴리에스테르 공급원료가 공급되는 컨디셔닝 단계;
- [0024] b) 반응 유출물을 생성하기 위해, 적어도 컨디셔닝된 공급원료 스트림이 공급되고, 그리고 단계 b) 에 존재하는 디올의 총 양과 컨디셔닝된 공급원료 스트림에 포함된 디에스테르의 양 사이의 중량비가 0.3 과 8.0 사이인 디올의 존재에서 150 와 300℃ 사이의 온도에서 0.1 과 10 h 사이의 체류 시간으로 동작되는 당분해에 의한 탈중합의 단계;
- [0025] c) 적어도 디올 유출물 및 액체 단량체 유출물을 생성하기 위해, 적어도 단계 b) 로부터 수득된 반응 유출물이 공급되고, 그리고 60 과 250℃ 사이의 온도에서 그리고 단계 b) 의 압력보다 낮은 압력에서 동작되는 디올의 분리의 단계로서, 상기 디올의 분리의 단계는 기체-액체 분리 섹션 또는 2 내지 5 개의 연속적인 기체-액체 분리 섹션들의 연속으로 구현되고, 기체-액체 분리 섹션들 각각은 기체 유출물 및 액체 유출물을 생성하고, 액체 유출물은 후속 섹션을 공급하는 선행 섹션으로부터 기원하고, 액체 유출물은 액체 단량체 유출물을 구성하는 최종 기체-액체 분리 섹션으로부터 수득되고, 기체 유출물(들)은 상기 디올 유출물(들)을 구성하도록 회수되는, 디올의 분리의 단계;
- [0026] d) 단계 c) 로부터 얻은 상기 액체 단량체 유출물을 증질 불순물 유출물 및 예비정제된 단량체 유출물로 분리하는 단계로서, 250℃ 미만의 온도 및 0.001 MPa 미만의 압력에서 10분 미만의 액체 체류 시간으로 동작되는, 분리하는 단계;
- [0027] e) 흡착 서브단계 e1) 및 결정화 서브단계 e2) 를 포함하고, 그리고 적어도 하나의 탈색된 정제된 디에스테르 단량체 유출물을 생성하는 예비정제된 단량체 유출물의 정제 단계를 포함하고, 여기서,
- [0028] 흡착 서브단계 e1) 은 50 와 200℃ 사이의 온도에서 그리고 0.1 과 1.0 MPa 사이의 압력에서 동작되고 그리고 용매와 혼합하기 위한 적어도 하나의 섹션 및 적어도 하나의 흡착제의 존재에서 흡착을 위한 적어도 하나의 섹션을 구현하고,
- [0029] 결정화 서브섹션 e2) 은 0 과 100℃ 사이의 온도에서 그리고 0.00001 과 1.00 MPa 사이의 압력에서 동작되고 고체-액체 분리 섹션이 후속하는 고체 생성 섹션을 구현한다.
- [0030] 바람직하게는, 본 발명에 따른 프로세스의 예비정제된 단량체 유출물을 정제의 단계 e) 는 흡착 서브단계 e1), 이에 후속하여, 결정화 서브단계 e2) 를 포함하여, 적어도 하나의 탈색되는 정제된 디에스테르 단량체 유출물 및 소모된 용매 유출물을 생성하며, 여기서
- [0031] 흡착 서브단계 e1) 은 50 과 200℃ 사이의 온도에서 그리고 0.1 과 1.0 MPa 사이의 압력에서 동작되고, 그리고 흡착-예비처리된 단량체 유출물을 수득하기 위하여, 용매와, 단계 d) 로부터 수득된 예비정제된 단량체 유출물을 혼합하기 위한 적어도 하나의 섹션 및 적어도 하나의 흡착제의 존재에서 흡착을 위한 적어도 하나의 섹션을 구현하고,
- [0032] 결정화 서브단계 e2) 는 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물 및 소모된 용매 유출물을 생성하기 위해 적어도 흡착-예비처리된 단량체 유출물이 공급되고 0 과 100℃ 사이의 온도에서 그리고 0.00001 과 1.00 MPa 사이의 압력에서 동작되고, 고체-액체 분리 섹션이 후속하는 고체 생성 섹션을 구현한다.
- [0033] 본 발명의 하나의 이점은 적어도 하나의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 특히 착색되고/되거나 불투명한 PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급원료로부터, 정제되고 탈색된 디에스테르 단량체 유출물, 특히, 비스(2-히드록시에틸) 테레프탈레이트 (BHET) 유출물 그리고 보다 구체적으로 백색으로 착색되고 정제된 고체 디에스테르 단량체 유출물을 수득하는데 있고, 색도계에 의해 (방법 ASTM D6290 2019 에 따라) 결정된, CIE 1976 L*a*b* 기준 시스템에서 표현되는 컬러 파라미터들을 바람직하게 하기와 같이 나타낸다:
- [0034] - 100 에 가까운, 더 특별하게는 90.00 초과, 바람직하게는 92.00 초과 (100.00은 최대임) 의 밝기 (또는 휘도) 파라미터 L*;
- [0035] - 0 에 가까운, 더 구체적으로는 -1.50 내지 +1.50, 바람직하게는 -1.00 내지 +1.00 의 파라미터 a*(녹색-적색

축에 대응함); 및

[0036] - 0 에 가까운, 더 구체적으로는 -2.50 내지 +2.50, 바람직하게는 -1.00 내지 +1.50 의 파라미터 b^* (착색-황색 축에 대응함); 및

[0037] 유리하게는, 본 발명에 따른 프로세스는 이것이 UV-가시성 스펙트럼에 의해 특징화될 때 가시성 파장들의 범위 내, 즉, 400 과 800 nm 사이 내에서 어떠한 현저한 흡수 대역도 나타내지 않는 (즉, 배경 잡음으로부터 구별가능한), 정제되어 탈색된 디에스테르 단량체 유출물, 특히 비스(2-히드록시에틸) 테레프탈레이트 (BHET) 유출물을 수득하는 것을 가능하게 한다.

[0038] 따라서, 본 발명의 이점은 착색된, 불투명한, 및 심지어 다층인 PET 와 같은 안료 및 염료를 점점 더 많이 포함하는 폐기물인 임의의 유형의 폴리에스테르 폐기물을 프로세스할 수 있다는 점에 있다. 특히 불투명한 PET 를 프로세스하기에 적합한 본 발명에 따른 프로세스는 화학 반응 및 특정 정제 단계들에 의해 안료들 및 염료들을 제거하고 디에스테르 단량체, 특히 비스(2-히드록시에틸) 테레프탈레이트 (BHET) 단량체를 회복시키는 것을 가능하게 한다. 그후 수득된 단량체는 재증합되어 순수 폴리에스테르, 특히 순수 PET 와 차이를 나타내지 않는 중합체를 제공할 수 있으며, 따라서 순수 PET 의 모든 용도에 접근할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1 은 본 발명의 특정 실시형태를 나타낸다. 착색된 및/또는 불투명한 PET를 포함하는 폴리에스테르 공급원료 (1) 는 컨디셔닝 단계 a) 에서 컨디셔닝된다. 단계 a) 에는 또한 디올 스트림 (11) 이 공급된다. 컨디셔닝된 공급원료 스트림 (2) 은 당분해에 의한 탈중합 단계 b) 에 도입되고, 이는 마찬가지로 다른 디올 스트림 (12) 이 공급된다.

탈중합 후에 수득된 반응 유출물 (3) 은 디올의 분리 단계 c)로 보내지고, 이는 액체 단량체 유출물 (4) 및 디올 유출물 (10) 을 생성한다. 액체 단량체 유출물 (4) 은 BHET 의 분리 단계 d)로 보내진다. 프로세스 외부의 새로운 디올 (14) 의 공급물은, 단계 a) 에 공급하는 디올 스트림 (11), 단계 b) 에 공급하는 또 다른 디올 스트림 (12) 및 단계 e) 에 공급하는 제 3 디올 스트림 (13) 으로 분할하기 전에, 단계 c) 의 종결시에 회수된 디올 유출물 (10) 에 첨가된다.

단계 d) 는 특히 미리 정제된 단량체 유출물 (5) 및 중질 불순물 유출물 (8) 을 생성하기 위한 단기 경로 증발기를 구현한다. 중질 불순물 유출물 (8) 은 반응 단계 (단계 b) 로 적어도 부분적으로 재활용될 수 있다. 예비정제된 단량체 유출물 (5) 은 정제 단계 e)로 보내진다.

정제 단계 e) 에서, 상기 예비정제된 단량체 유출물 (5) 는 또한 디올 스트림 (13) 이 공급되는 흡착 섹션 e1) 을 공급하여, 흡착-예비처리된 단량체 유출물 (6) 을 생성한다. 이어서, 흡착-예비 처리된 단량체 유출물 (6)은 결정화 섹션 e2)를 공급하고, 여기서 디에스테르 단량체의 결정화 및 이어서 형성된 결정의 분리가 수행되어, 탈색된 정제된 디에스테르 단량체 유출물 (7) 및 소모된 디올 용매 스트림(9)을 생성한다. 임의로, 결정화 섹션은 또한 결정화 용매(15), 예를 들어 디올 또는 물의 스트림이 공급될 수 있다. 소모된 디올 용매 스트림 (9) 은 단계 e1), a) 및/또는 b), 및/또는 임의로 e2) 로 전체적으로 또는 부분적으로 임의로 회수 및 재활용될 수 있고, 회수되어진 소모된 디올 용매 스트림 (9) 은 임의로 재활용 전에 정제될 수 있다.

도 2 는 본 발명의 특정 실시형태를 나타낸다. 착색된 및/또는 불투명한 PET를 포함하는 폴리에스테르 공급원료 1 은 컨디셔닝 단계 a)에서 컨디셔닝된다. 단계 a) 에는 또한 디올 스트림 (11) 이 공급된다. 컨디셔닝된 공급원료 스트림 (2) 은 당분해에 의한 탈중합 단계 b) 에 도입되고, 이는 마찬가지로 다른 디올 스트림 (12) 이 공급된다.

탈중합 후에 수득된 반응 유출물 (3) 은 디올의 분리 단계 c)로 보내져, 액체 단량체 유출물 (4) 및 디올 유출물 (10) 을 생성한다. 액체 단량체 유출물 (4) 은 BHET 의 분리 단계 d)로 보내진다. 프로세스 외부의 새로운 디올 (14) 의 공급물은, 단계 a) 에 공급하는 디올 스트림 (11), 단계 b) 에 공급하는 또 다른 디올 스트림 (12) 및 단계 e) 에 공급하는 제 3 디올 스트림 (12) 으로 분할하기 전에, 단계 c) 의 종결시에 회수된 디올 유출물 (10) 에 첨가된다.

단계 d) 는 특히 미리 정제된 단량체 유출물 (5) 및 중질 불순물 유출물 (8) 을 생성하기 위한 단기 경로 증발기를 구현한다. 중질 불순물 유출물 (8) 은 반응 단계 b) 로 적어도 부분적으로 재활용될 수 있다. 예비정제된 단량체 유출물 (5) 은 정제 단계 e)로 보내진다.

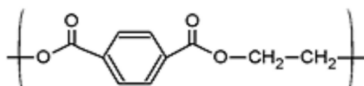
정제 단계 e) 는 다음:

- 흡착-예비 처리된 단량체 유출물 (6) 을 생성하기 위해 상기 예비정제된 단량체 유출물 (5) 및 프로세스 외부의 용매 스트림 (13), 특히 물의 스트림이 공급되는 흡착 섹션 e1); 및
- 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물 (7) 및 소모된 용매 스트림 (9), 특히 물 스트림을 생성하기 위해, 흡착-예비처리된 단결정 유출물 (6), 및 임의로 결정화 용매, 예를 들어, 물의 스트림과 디에스테르 단량체의 결정화를 구현한 다음, 형성된 결정들의 분리가 공급되는 결정화 섹션 e2) 을 포함한다. 임의로, 결정화 섹션은 또한 결정화 용매 (15), 예를 들어 디올 또는 물의 스트림이 공급될 수 있다. 소모된 용매 스트림 (9) 은 임의로 섹션 e1), 및/또는 임의로 섹션 e2) 에 전체적으로 또는 부분적으로 회수되어 재활용될 수도 있고, 회수되어진 소모된 용매 스트림이 임의로 재활용 전에 정제되는 것이 가능하게 된다.

도 3 은 실시예 1 (회색으로 됨) 및 실시예 2 (흑색으로 됨) 에 설명된 프로세스들에 의해 취득된 고체들에 대하여 결정된 UV-가시 스펙트럼을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 본 발명에 따르면, 간단히 PET 라고도 하는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 는 디에스테르 (특히, 테레프탈산 디에스테르) 를 포함하고 하기 화학식인 기본 반복 단위를 갖는다:



[0041]

[0042] 통상적으로, PET 는 테레프탈산 (PTA) 또는 디메틸 테레프탈레이트 (DMT) 와 에틸렌 글리콜의 중축합에 의해 취득된다.

[0043] 본문의 계속에서, 표현 "상기 폴리에스테르 공급원료에서의 디에스테르 1 몰 당" 은 상기 폴리에스테르 공급원료, 특히 폴리에스테르 공급원료에 포함된 PET에서 $-[O-CO-O-(C_6H_4)-CO-O-CH_2-CH_2]-$ 단위의 몰 수에 상응하며, 이는 상기 폴리에스테르 공급원료에 포함되는 PET 에서 PTA 와 에틸렌 글리콜의 반응으로부터 특히 취득되는 디에스테르 단위이다.

[0044] 본 발명에 따르면, 용어 "단량체" 또는 "디에스테르 단량체"는 유리하게는 폴리에스테르 공급원료에서 폴리에스테르의, 특히 폴리에스테르 공급원료에서 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 의 반복 단위를 나타내고, 디카르복실산, 바람직하게는 방향족 디카르복실산, 바람직하게는 테레프탈산의 디에스테르, 및 바람직하게는 2 와 12개 사이의 탄소 원자, 바람직하게는 2 와 4개 사이의 탄소 원자를 포함하는 디올의 디에스테르를 정의하며, 바람직한 디올은 에틸렌 글리콜이다. 보다 특히, "단량체" 또는 "디에스테르 단량체"는 본 발명에 따른 방법에 의해 타겟팅되는 생성물에 상응한다. 따라서, 본 발명의 한 실시형태에 따르면, 본 발명에 의해 표적화된 생성물인, "단량체" 또는 "디에스테르 단량체"는 다음 유형의 화학식을 갖는다: $HOC_nH_{2n}-CO_2-(Aro)-CO_2-C_nH_{2n}OH$, 단, $n = 2-12$, 바람직하게, $n = 2-4$ 그리고 $-(Aro)-$ 는 방향족 고리를 나타낸다. 바람직하게, 용어 "단량체" 또는 "디에스테르 단량체" 는 에틸렌 글리콜의 존재하에서 PET 의 탈중합의 목표 생성물인, 화학식 $HOC_2H_4-CO_2-(C_6H_4)-CO_2-C_2H_4OH$ 의 비스(2-히드록시에틸) 테레프탈레이트 (BHET) 를 표기하며, 여기서, $-(C_6H_4)-$ 는 방향족 고리를 나타낸다.

[0045] 용어 "올리고머" 는 전형적으로 2 와 20 개 사이의 기본 반복 단위로 일반적으로 이루어지는 작은 크기의 중합체를 나타낸다. 본 발명에 따르면, 용어 "에스테르 올리고머" 또는 "BHET 올리고머" 는 $-[O-CO-(C_6H_4)-CO-O-C_2H_4]-$ 의 2 와 20 개 사이, 바람직하게는 2 와 5 개 사이의 기본 반복 단위를 포함하며, 여기서, $-(C_6H_4)-$ 는 방향족 고리이다.

[0046] 본 발명에 따르면, 용어 "디올(diol)" 및 "글리콜(glycol)"은 구별없이 사용되며, 2개의 하이드록실-OH 기를 포함하고 바람직하게는 2 와 12개 사이의 탄소 원자, 바람직하게는 2 와 4개 사이의 탄소 원자를 포함하는 화합물에 상응한다. 바람직한 디올은 에틸렌 글리콜이며, 모노에틸렌 글리콜 또는 MEG 라고도 한다.

[0047] 따라서, 본 발명의 프로세스의 단계들에서 사용되는 디올 또는 디올 유출물 스트림들은 바람직하게, 상기 디올 또는 디올 유출물 스트림의 총 중량의 40 중량% 초과, 바람직하게 50중량% 초과, 바람직하게는, 60중량% 이상의

양으로 된 에틸렌 글리콜 (또는 MEG) 를 유리하게 포함한다.

- [0048] 용어 "염료" 는, 폴리에스테르 물질에 가용성이며, 이것을 착색하는데 사용되는 물질을 정의한다. 염료는 천연 또는 합성 기원일 수 있다.
- [0049] 본 발명에 따르면, 용어 "안료", 보다 구체적으로 불투명화 및/또는 착색 안료는 특히 폴리에스테르 물질에 불용성인 미세하게 분할된 물질을 정의한다. 안료는 일반적으로 0.1 과 10 μm 사이, 및 주로 0.4 와 0.8 μm 사이의 크기를 갖는 고체 입자의 형태이다. 이들은 종종 무기 성질을 가진다. 특히 불투명화를 위해 일반적으로 사용되는 안료는 금속 산화물, 예컨대 TiO_2 , CoAl_2O_4 또는 Fe_2O_3 실리케이트, 폴리술폰화이드 및 카본 블랙이다.
- [0050] 본 발명에 따르면, 표현 "...와 ...사이" 및 "...내지 ..." 는 동등하며, 상기 간격의 제한 값이 기재된 값의 범위에 포함된다는 것을 의미한다. 그렇지 않다면 그리고 한계 값들이 기재된 범위에 포함되지 않는다면, 그러한 상세는 본 발명에 의해 제공될 것이다.
- [0051] 본 발명의 목적을 위해, 압력 범위 및 온도 범위와 같은 주어진 단계에 대한 다양한 파라미터 범위들이 단독으로 또는 조합으로 사용될 수도 있다. 예를 들어, 본 발명의 의미 내에서, 바람직한 압력 값들의 범위는 보다 바람직한 온도 값들의 범위와 조합될 수 있다.
- [0052] 이하의 텍스트에서, 본 발명의 특정 실시형태들이 설명될 수 있다. 이들은 개별적으로 구현될 수도 있고, 기술적으로 가능한 경우 조합의 제한없이 함께 조합될 수도 있다.
- [0053] 용어들 "상류" 및 "하류"는 프로세스에서 스트림의 일반적 흐름의 기능으로서 이해되어야 한다.
- [0054] 본 발명에 따르면, 압력은 절대 압력이며, MPa 또는 MPa 절대 (또는 MPa abs) 로 주어진다.
- [0055] **공급원료**
- [0056] 본 발명에 따른 프로세스는 적어도 불투명 PET, 착색된 PET, 다층의 PET 또는 이들의 혼합물을 바람직하게 포함하고, 우선적으로 적어도 불투명 PET 및/또는 착색된 PET, 임의로 다층의 PET 를 포함하는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 를 포함한 폴리에스테르 공급원료가 공급된다.
- [0057] 상기 폴리에스테르 공급원료는 유리하게는 폐기물로부터 수득된, 특히 플라스틱 폐기물, 수집 또는 분류 채널들로부터 재활용될 폴리에스테르 공급원료이다. 상기 폴리에스테르 공급원료는, 예를 들어 병, 용기 트레이, 필름, 수지 및/또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트로 이루어진 섬유의 수집으로부터 기원할 수 있다.
- [0058] 폴리에스테르 공급원료는 유리하게는 적어도 50 중량% , 바람직하게는 적어도 70 중량%, 우선적으로 적어도 90 중량%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 를 포함하고, 최대치는 100중량%의 PET 이다.
- [0059] 상기 폴리에스테르 공급원료는 바람직하게는 불투명한, 어두운 또는 착색된 및 다층인 PET, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 하나 이상의 PET 를 포함한다. 매우 특히, 상기 폴리에스테르 공급원료는 적어도 10 중량% 의 불투명한 PET, 매우 바람직하게는 적어도 15 중량% 의 불투명한 PET 를 포함하며, 상기 불투명한 PET 는 유리하게는 재활용될 불투명한 PET, 즉, 수집 및 분류 채널들로부터 수득되는 PET 이다. 폴리에스테르 공급원료는 100 중량%의 불투명 PET를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 이는 최대 70 중량% 의 불투명 PET를 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 폴리에스테르 공급원료는 유리하게는 0.1 중량% 와 10 중량% 사이, 유리하게는 0.1 중량% 와 5 중량% 사이의 안료를 포함한다. 이것은 또한 바람직하게는 0.005 중량% 와 1 중량% 사이, 특히 0.01 중량% 와 0.20 중량% 사이의 염료를 포함한다.
- [0061] 수집 및 분류 채널에서, 폴리에스테르 폐기물은 본 발명에 따른 방법의 폴리에스테르 공급원료를 구성하기 전에, 세정 및 분쇄된다.
- [0062] 폴리에스테르 공급원료는 전체적으로 또는 부분적으로 가장 긴 길이가 10 cm 미만, 우선적으로는 5 와 25 mm 사이인 플레이크의 형태, 또는 미분화된 고체 형태, 즉, 바람직하게는 크기가 10 마이크로미터 (μm) 와 1 mm 사이인 입자의 형태일 수 있다. 공급원료는 또한 거시적인 불순물, 바람직하게는 유리, 금속, 폴리에스테르 이외의 플라스틱 (예를 들어 PP, PEHD 등), 목재, 종이, 판지 또는 무기 원소와 같은 거시적인 불순물을 5 중량% 미만, 바람직하게는 3 중량% 미만으로 포함할 수 있다. 상기 폴리에스테르 공급원료는 또한 전체적으로 또는 부분적으로 코튼 또는 폴리아미드 섬유 또는 폴리에스테르 이외의 임의의 직물 섬유를 제거하기 위해서 임의

로 예비 처리되는 직물 섬유, 또는 특히 폴리아미드 섬유 또는 고무 또는 폴리부타디엔 잔류물을 제거하기 위해서 임의로 예비 처리되는 타이어 섬유와 같은 섬유의 형태일 수 있다. 상기 폴리에스테르 공급원료는 또한 폴리에스테르 중합 및/또는 전환 프로세스의 제조 거부로부터 수득되는 폴리에스테르를 포함할 수 있다. 폴리에스테르 공급원료는 또한 안티몬, 티탄 또는 주석과 같은, PET 제조 프로세스에서 중합 촉매로서 및 안정화제로서 사용되는 원소를 포함할 수 있다.

[0063] **컨디셔닝 단계 a)**

[0064] 본 발명에 따른 상기 방법은 적어도 상기 폴리에스테르 공급원료가 공급되고 그리고 컨디셔닝된 공급원료 스트림을 생성하는 컨디셔닝 단계 a) 를 포함한다.

[0065] 상기 단계 a) 는 특히 상기 폴리에스테르 공급원료를 탈중합 단계 b) 의 동작 조건에서 가열하고 압력 인가하는 것을 가능하게 한다.

[0066] 컨디셔닝 단계 a) 에서, 폴리에스테르 공급원료는 이의 용점에 근접하거나 또는 심지어 약간 위의 온도로 점진적으로 가열되어, 적어도 부분적으로 액체가 된다. 유리하게는, 적어도 70 중량% 의 폴리에스테르 공급원료, 매우 유리하게는 적어도 80 중량%, 바람직하게는 적어도 90 중량%, 우선적으로는 적어도 95 중량% 의 폴리에스테르 공급원료는 단계 a) 의 종결시 액체 형태이다. 단계 a) 가 구현되는 온도는 유리하게는 200 와 300 °C 사이, 바람직하게는 250 과 290°C 사이이다. 이 온도는 폴리에스테르 공급원료를 적어도 부분적으로 용융시키기에 충분해야 하지만 폴리에스테르의 열적 분해를 최소화하기 위해서 가능한 한 낮게 유지된다.

[0067] 컨디셔닝 단계 a) 는 시스템 내로의 산소 도입 및 폴리에스테르 공급원료의 산화를 제한하기 위해, 유리하게는 불활성 분위기 하에서 동작될 수 있다.

[0068] 유리하게는, 단계 a)는 바람직하게는 대기압 (즉, 0.1 MPa) 과 20 MPa 사이, 바람직하게는 0.15 MPa 과 10 MPa 사이의 압력에서 구현된다.

[0069] 유리하게는, 단계 a) 는 또한 0.03 과 6.00 사이, 바람직하게는 0.05 와 5.00 사이, 우선적으로 0.10 과 4.00 사이, 우선적으로 0.50 과 3.00 사이인 폴리에스테르 공급원료에 대한 디올 스트림의 중량비로, 즉, 단계 a) 에 공급한 디올 스트림의 중량 당 플로우 레이트와 단계 a) 에 공급한 폴리에스테르 공급원료의 중량 당 플로우 레이트 사이의 비율로 디올 스트림, 바람직하게는 에틸렌 글리콜 스트림이 공급된다. 매우 유리하게는, 단계 a) 에 공급하는 디올 스트림은 임의로 본 발명에 따른 프로세스의 외부에 새로운 디올의 공급물과의 혼합물로서 단계 c) 로부터 수득된 바람직하게는 정제된 디올 유출물의 적어도 분율에 대응한다. 디올 스트림과 폴리에스테르 공급원료를 접촉시키는 효과는 탈중합 단계 b) 에 도입되기 전에, 폴리에스테르 공급원료의 탈중합 반응을 개시하는 것이다. 이는 또한 폴리에스테르 공급원료의 점도를 감소시킬 수 있으며, 이는 공급원료-디올 혼합물의 균질화 및 결과적으로 탈중합 반응을 용이하게 한다.

[0070] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 단계 a)는 압출기, 임의로 뒤이어 적어도 하나의 정적 또는 동적 혼합기를 구현한다.

[0071] 바람직하게는, 폴리에스테르 공급원료의 볼륨 플로우 레이트에 의해 나누어진 상기 압출기의 볼륨으로서 정의되는 체류 시간은 유리하게는, 5 분 이하, 바람직하게는 2 분 이하, 그리고 선호적으로 1 초 초과, 우선적으로는 10 초 이상이다. 유리하게는, 압출기는 상기 폴리에스테르 공급원료가 유리하게 적어도 부분적으로 용융되는 조건 하에서 폴리에스테르 공급원료가 200 과 300°C 사이의 온도로, 우선적으로 250 과 290°C 사이의 온도로, 그리고 바람직하게 대기압 (즉, 0.1 MPa) 과 20 MPa 사이의 압력, 바람직하게는 0.15 MPa 과 10 MPa 사이의 압력으로 가져오는 것을 가능하게 한다.

[0072] 압출기는 유리하게는 공급원료에 존재하는 용해된 기체, 경질 유기 화합물 및/또는 수분과 같은 불순물을 제거하기 위해서 진공 추출 시스템에 연결된다. 여과 시스템은 또한 유리하게 40 μm 보다 큰 크기를 갖는, 바람직하게는 2 cm 미만의 크기를 갖는 고체 입자들, 이를 테면, 모래 입자들을 제거하도록 단계 b) 의 상류에 유리하게 그리고 압출기 유출구에서 구현될 수 있다. 압출기로서의 폴리에스테르 공급원료의 공급은 유리하게는 당업자에게 알려진 임의의 방법에 의해, 예를 들어 공급 호퍼를 통해 수행되고, 유리하게는 시스템 내로의 산소 도입을 제한하기 위해 불활성화될 수 있다.

[0073] 폴리에스테르 공급원료는 또한 유리하게는, 단계 a) 의 컨디셔닝에서, 적어도 단계 d) 로부터 수득된 중질 불순물 유출물의 분획과 혼합될 수 있다.

- [0074] 컨디셔닝 공급원료 섹션으로부터 수득되는 컨디셔닝된 스트립은 유리하게는 탈중합 단계 b) 로 보내진다.
- [0075] **탈중합 단계 b)**
- [0076] 본 발명에 따른 방법은 단계 b) 디올의 존재 하에 공급원료의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 유리하게 당분해하여 탈중합하는 단계를 포함한다.
- [0077] 단계 b) 에서 존재하는 디올은 탈중합제 (depolymerization agent) 의 역할뿐만 아니라 용매의 역할도 하므로, 반응 매질의 점도를 감소시키고 반응을 용이하게 하여 탈중합이 가능하게 한다. 단계 b) 에서 존재하는 디올은 단계 a) 또는 단계 b)에서, 또는 단계 a) 및 단계 b)에서 도입된다. 디올은 유리하게는 모노에틸렌 글리콜이다.
- [0078] 탈중합 단계 b) 는 컨디셔닝 단계 a) 로부터 수득된 컨디셔닝된 공급원료 스트림이 적어도 공급되고 임으로 본 발명에 따른 프로세스 외부에 또는 내부에 특히 디올 유출물로부터 수득되는 디올의 공급물이 공급되어, 단계 a) 에서 및/또는 단계 b) 에서 도입되는 디올의 중량 기준 양의 합산에 대응하는 수득된 단계 b) 에 존재하는 디올의 총 중량 기준 양 내지 컨디셔닝된 공급원료 스트림에 포함된 (즉, 폴리에스테르 공급원료, 특히, 폴리에스테르 공급원료의 PET에 포함됨, 이에 따라 디에스테르의 중량 기준 양은 폴리에스테르 공급원료에서의 폴리에스테르, 특히 PET 의 중량 기준 양에 보다 정밀하게 대응함) 디에스테르의 중량 기준 양이 0.3 과 8.0 사이이고 바람직하게는 1.0 과 7.0 사이, 우선적으로 1.5 와 6.0 사이에 있도록 한다. 즉, 탈중합 단계 b) 는 컨디셔닝 단계 a) 로부터 수득된 컨디셔닝된 공급원료 스트림 및 임으로 디올의 공급물이 공급되어, 컨디셔닝된 공급원료 스트림에 포함된 (즉, 폴리에스테르 공급원료에 포함됨) 디에스테르의 총 몰량에 대한 단계 a) 에서 및/또는 단계 b) 에서 도입되는 디올의 총 몰량 사이의 몰 비가 각각 1.0 과 24.0 사이, 바람직하게는 3.0 과 21.0 사이, 우선적으로 4.5 와 18.0 사이이도록 한다.
- [0079] 바람직하게는, 탈중합 단계 b) 는 단계 a) 로부터 수득된 컨디셔닝된 공급원료 스트림 및 디올의 공급물, 유리하게는 본 발명에 따른 프로세스의 내부에 또는 외부에 디올 유출물로부터 수득되는 바람직하게 에틸렌 글리콜의 공급물이 공급되어, 컨디셔닝된 공급원료 스트림에 포함된 (즉, 폴리에스테르 공급원료, 이에 따라 폴리에스테르 공급원료에서 폴리에스테르의, 특히 PET 의 중량으로 더욱 정밀하게 포함된) 디에스테르 총 양에 대한 단계 b) 및 임의로 단계 a) 에 도입되는 디올의 총 양 사이의 중량비가 0.3 과 8.0 사이, 바람직하게는 1.0 과 7.0 사이, 선호적으로는 1.5 와 6.0 사이이도록 한다 (즉, 디에스테르에 대한 디올의 몰 비 각각이 1.0 과 24.0 사이, 바람직하게는 대략 3.0 과 21.0 사이, 우선적으로는 4.5 와 18.0 사이이도록 한다).
- [0080] 유리하게는, 탈중합 단계 b) 는 바람직하게는 직렬로 동작하는 하나 이상의 반응 섹션, 바람직하게는 2 개 이상의 반응 섹션, 바람직하게는 2 와 4 개 사이의 반응 섹션을 포함한다. 각각의 반응 섹션은 반응기, 보다 구체적으로는, 탈중합 또는 트랜스에스테르화 반응을 수행하는 것을 가능하게 하는 당업자에게 공지된 임의의 유형의 반응기, 그리고 바람직하게는 기계적 교반 시스템 및/또는 재순환 루프 및/또는 유동화에 의해 교반되는 반응기에서 사용될 수 있다. 각각의 반응 섹션에서, 반응기는 임의로 불순물을 제거하는 것을 가능하게 하는 원뿔형 바닥을 포함할 수 있다. 우선적으로, 상기 탈중합 단계 b) 는 직렬로 동작하는 2 개 이상의 반응 섹션, 바람직하게는 2 와 4 개 사이의 반응 섹션을 구현하며, 제 2 반응 섹션에서 시작하는 반응 섹션은 제 1 반응 섹션의 온도 이하, 바람직하게는 제 1 동작 섹션의 온도에 비해서 보다 낮은, 및 바람직하게는 10 내지 50 °C 더 낮은, 또는 심지어 20 내지 40 °C 더 낮은 온도인 상호 동일한 또는 상이한 온도에서 동작된다.
- [0081] 탈중합 단계 b) 는 150 과 300°C 사이, 바람직하게는 180 과 290°C 사이, 바람직하게는 210 과 270°C 사이의 온도에서, 특히 액상에서 동작된다. 유리하게는, 단계 b)는 0.1 과 10 시간 사이, 바람직하게는 0.25 와 8 시간 사이, 0.5 와 6 시간 사이의 각각의 반응 구간에서의 체류 시간으로 구현된다. 반응 섹션에서의 체류 시간은 상기 반응 섹션에 존재하는 스트림의 볼륨 플로우 레이트에 대한 상기 반응 섹션의 액체 볼륨의 비로서 정의된다.
- [0082] 단계 b) 의 반응 섹션의 동작 압력은 반응 시스템을 액체 상으로 유지하도록 결정된다. 이러한 압력은 유리하게는 적어도 0.1 MPa, 바람직하게는 적어도 0.4 MPa, 및 바람직하게는 5 MPa 미만이다. 용어 "반응 시스템" 은 상기 단계 b) 에 존재하는 모든 성분 및 상을 의미한다.
- [0083] 당분해 반응은 촉매의 존재 또는 부재하에서 수행될 수 있다.
- [0084] 당분해 반응이 촉매의 존재하에서 수행되는 경우, 촉매는 동종 또는 이종일 수 있으며, 당업자에게 공지된 에스테르화 촉매, 예컨대 안티몬, 주석 또는 티탄의 착물, 산화물 및 염, 원소 주기율표의 (I) 족 및 (IV) 족 금속

의 알콕시드, 유기 퍼옥사이드 또는 산성/염기성 금속 산화물에서 선택될 수 있다.

- [0085] 바람직한 이중 촉매는 유리하게는 촉매의 총 질량에 대해서 적어도 50 질량%, 바람직하게는 적어도 70 질량%, 유리하게는 적어도 80 질량%, 매우 유리하게는 적어도 90 질량%, 및 더욱 유리하게는 적어도 95 질량%의, 화학식 $Z_xAl_2O_{(3+x)}$ (x 는 0 (한계 제외) 내지 1 이고, Z 는 Co, Fe, Mg, Mn, Ti 및 Zn 에서 선택된다) 의 하나 이상의 스피넬로 이루어지며, 50 질량% 이하의 알루미늄 및 원소 Z 의 산화물을 바람직하게 포함하는 고체 용액을 포함한다. 상기 바람직한 이중 촉매는 유리하게는 단독으로 또는 혼합물로서의 규소, 인 및 붕소에서 선택되는 10 질량% 이하의 도판트를 함유한다. 예를 들어, 그리고 비제한적인 방식으로, 상기 고체 용액은 스피넬 $ZnAl_2O_4$ 및 스피넬 $CoAl_2O_4$ 의 혼합물로 이루어질 수 있거나, 또는 그렇지 않으면 스피넬 $ZnAl_2O_4$, 스피넬 $MgAl_2O_4$ 및 스피넬 $FeAl_2O_4$ 의 혼합물로 이루어질 수 있거나, 또는 그렇지 않으면 스피넬 $ZnAl_2O_4$ 단독으로 이루어질 수 있다.
- [0086] 본 발명의 특정 실시형태에 따르면, 아민, 바람직하게는 3급 모노- 및 디아민, 이를 테면, 예를 들어, 테트라메틸에틸렌디아민 (TMEDA), 펜타메틸디에틸렌트리아민 (PMDETA), 트리메틸트리아시클로노난 (TACN), 트리에틸아민 (TEA), 4-(N,N-디메틸아민)피리딘 (DMAP), 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), N-메틸이미다졸 (NMI), 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 수산화물, 이를 테면, 예를 들어, $Mg(OH)_2$ 및 NaOH 로부터 바람직하게는 선택되는 촉매는 탈중합 단계 b) 에서 컨디셔닝된 공급원료 스트림에 첨가될 수도 있다.
- [0087] 상기 탈중합 단계는 바람직하게는 폴리에스테르 공급원료에 외부 촉매를 첨가하지 않고서 수행된다.
- [0088] 상기 탈중합 단계는 유리하게는 분말 또는 성형 형태의 고체 흡착제의 존재하에서 수행될 수 있으며, 이의 기능은 착색된 불순물의 적어도 일부를 포착함으로써, 정제 단계 e) 에 대한 변형을 완화시키는 것이다. 상기 고체 흡착제는 유리하게는 활성 탄소이다.
- [0089] 단계 b) 는 또한 단계 d) 로부터 수득된 증질 불순물 유출물의 적어도 일부로 공급될 수 있다.
- [0090] 당분해 반응은 폴리에스테르 공급원료의 폴리에스테르, 특히 폴리에스테르 공급원료의 PET, 및 가능하게는 그의 올리고머를 디에스테르 단량체 및 올리고머로 전환시키고, 유리하게는 PET를 적어도 단량체 비스(2-히드록시에틸) 테레프탈레이트(BHET) 및 BHET의 올리고머로 전환시키는 것을 가능하게 한다. 탈중합 단계 b) 에서 폴리에스테르 공급원료, 보다 특히 폴리에스테르 공급원료의 PET의 전환율은 50% 초과, 바람직하게는 70% 초과, 바람직하게는 85% 초과이다. 유리하게는, BHET 의 물 수율은 50 % 초과, 바람직하게는 70 % 초과, 우선적으로 85 % 초과이다. BHET 의 물 수율은 단계 b) 의 유출구에서의 BHET 의 물 플로우 레이트 대 상기 단계 a) 에 공급되는 폴리에스테르 공급원료에서의 디에스테르의 물 수에 상응한다.
- [0091] 내부 재순환 루프는 유리하게는, 단계 b) 에서 반응 섹션으로부터 반응 시스템의 부분의 회수, 이 부분의 여과, 및 단계 b) 의 상기 반응 섹션으로 상기 여과된 부분의 재주입과 함께 구현된다. 이러한 내부 루프는 반응 액체에 존재할 수 있는 거시적인 고체 불순물을 제거하는 것을 가능하게 한다.
- [0092] 유리하게는, 탈중합 단계 b)는 디올의 분리 단계 c)로 보내지는, 유리하게는 본질적으로 액체 형태인 반응 유출물을 수득할 수 있게 한다.
- [0093] **디올의 분리 단계 c)**
- [0094] 본 발명에 따른 프로세스는 단계 b) 로부터 수득된 반응 유출물로부터 디올의 분리 단계 c) 를 포함한다. 따라서, 단계 c)는 유리하게는 적어도 단계 b)로부터 수득된 반응 유출물로 공급되고, 단계 b)의 온도보다 낮은 압력에서 60 과 250°C 사이의 온도에서 동작되어 적어도 디올 유출물 및 액체 단량체 유출물을 생성한다. 단계 c) 의 주요 기능은 탈중합 단계 동안에 생성된 디올 및/또는 미반응된 디올의 모두 또는 전부를 회수하는 것이다.
- [0095] 유리하게는, 단계 c) 는 하나 이상의 기체 유출물을 제공하도록 단계 b) 로부터 반응 유출물의 부분을 증발시키기 위해 단계 b) 의 것보다 더 낮은 압력으로 동작된다. 단계 c)의 결론에서 얻어진 상기 기체 유출물(들)은 40 중량% 초과와 디올, 바람직하게는 50 중량% 초과와 디올, 바람직하게는 60 중량% 초과와 디올로 이루어지고, 바람직한 디올은 에틸렌 글리콜 (MEG)이고, 하나 이상의 디올 유출물(들)을 구성한다.
- [0096] 유리하게는 단계 c)는 기체-액체 분리 섹션 또는 연속의 기체-액체 분리 섹션들, 유리하게는 2 와 5 개 사이의 연속하는 분리 섹션들, 예를 들어, 3 개의 기체-액체 분리 섹션들을 구현한다. 각각의 기체-액체 분리 섹션은 액체 유출물 및 기체 유출물을 생성한다. 이전 섹션으로부터의 액체 유출물은 후속 섹션에 공급된다.

마지막 기체-액체 분리 섹션으로부터 얻은 액체 유출물은 액체 단량체 유출물을 구성한다. 기체 유출물(들)은 상기 디올 유출물(들)을 구성하기 위해 회수된다.

[0097] 유리하게는, 생성된 적어도 하나의 기체 유출물의 적어도 일부는, 특히 적어도 하나의 액체 디올 유출물을 제공하도록 응축될 수 있다. 디올 유출물(들)은 염료, 경질 알코올, 물 또는 디에틸렌 글리콜과 같은 다른 화합물을 함유할 수 있다. 액체 형태로 응축되거나 기체 상태로 유지되는 단계 c)로부터 수득된 디올 유출물(들)의 전부 또는 부분은 이들의 재활용 전에 적어도 하나의 정제된 디올 유출물을 생성하도록 디올의 정제 단계에 각각 독립적으로 또는 혼합물로서 보내질 수도 있다. 임의로, 단계 c)로부터 바람직하게는 응축 후에 정제 후에 또는 직접적으로, 수득된 디올 유출물(들)의 일부 또는 전부는 유리하게는, 단계 a) 및/또는 단계 b)로 재활용되고/되거나 임의로 본 발명에 따른 프로세스의 외부에 디올의 보충물과 혼합물로서 단계 e)로 보내질 수도 있다.

[0098] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 단계 c)로부터 수득된, 유리하게는 기체 상태로 및/또는 응축 후에 유지되는 디올 유출물(들)은 단계 a) 및/또는 b) 및/또는 단계 e)로 전체적으로 또는 부분적으로 재활용시키기 전에 적어도 정제된 디올 유출물을 생성하기 위해 정제 단계로 보내진다. 이 실시형태에서, 디올 유출물(들)의 상기 정제 단계는 염료를 제거하기 위하여 (예를 들어, 활성 탄소를 통하여) 불안전하게, 고체에 대한 흡착을 포함할 수도 있고/있거나 불순물들, 이를 테면, 디에틸렌 글리콜, 물 및 다른 알코올을 분리하기 위하여 하나 이상의 증류들을 포함할 수도 있다.

[0099] 유리하게는, 기체-액체 분리 섹션의 적어도 하나는 강하막 증발기 또는 박막 증발기에서 구현될 수도 있다. 단계 c)는 또한 단기 경로 증류를 수행하는 적어도 하나의 분리 섹션을 구현할 수 있다.

[0100] 단계 c)는 액체 유출물들의 온도가 낮은 값 위로 그리고 높은 값 아래로 유지되고, 디올/단량체 몰비에 의존하여, 낮은 값 아래에서는 타겟 디에스테르 단량체가 침전하며 높은 값 위에서는 디에스테르 단량체가 상당한 재증합을 진행한다. 단계 c)에서 동작 온도는 60 과 250°C 사이, 바람직하게는 90 과 220°C 사이, 우선적으로 100 과 210°C 사이이다. 연속의 기체-액체 분리, 유리하게는 2 와 5개 사이의 연속적인 분리를 구현하는 것은, 각각의 분리에서 상기 언급된 제약에 상응하여 액체 유출물의 온도를 조절할 수 있게 하기 때문에 특히 유리하다.

[0101] 바람직하게는 각각의 분리 섹션에서 단계 c)에서의 압력은 유리하게는 각각의 분리 섹션에서 정의되는 온도에서 디올의 증발을 가능하게 하도록 조정되는 한편 에너지의 관점에서 최적의 통합을 허용하면서 재증합을 최소화한다. 이것은 일반적으로 0.00001 과 0.2 MPa 사이, 바람직하게는 0.00004 와 0.15 MPa 사이, 보다 우선적으로 0.00004 와 0.1 MPa 사이이다.

[0102] 기체-액체 분리 섹션(들)은 유리하게는 당업자에게 알려진 임의의 방법에 의해 교반된다.

[0103] **단량체의 분리 단계 d)**

[0104] 본 발명에 따른 방법은 단계 c)로부터 수득된 액체 단량체 유출물을 증질 불순물 유출물 및 예비정제된 단량체 유출물로 분리하는 단계 d)를 포함한다.

[0105] 상기 단계 d)는 유리하게는 250 °C 미만, 바람직하게는 230 °C 미만, 및 매우 바람직하게는 200 °C 미만, 및 바람직하게는 110 °C 초과 온도에서, 및 0.001 MPa 미만, 바람직하게는 0.0005 MPa 미만, 우선적으로 0.00005 MPa 바람직하게는 0.000001 MPa 초과 압력에서, 10 min 미만, 바람직하게는 5 min 미만, 보다 바람직하게는 1 min 미만, 및 바람직하게는 0.1 초 초과 액체 체류 시간으로 동작된다.

[0106] 이 분리 단계 d)의 목적은, 기화될 디에스테르 단량체, 보다 특히 BHET를, 액체로 남아 있고 증질 불순물, 이를 테면 안료를 포착하는 탈중합 단계 동안 완전히 전환되지 않은 올리고머로부터, 전환되지 않은 폴리에스테르 중합체로부터, 폴리에스테르 공급원료에 존재할 수 있는 다른 중합체로부터, 그리고 중합 촉매로부터, 재증합에 의한 단량체의 손실을 최소화하면서 분리하는 것이다. 일부 올리고머는 가능하게는 단량체, 특히 작은 크기(즉, 예를 들어 이량체(dimer)와 같은 낮은 몰 질량(molar mass)의 것)를 갖는 단량체와 동반될 수 있다. 예를 들어 안료, 미전환된 폴리에스테르 중합체, 폴리에스테르 공급원료 및 중합 촉매에 존재할 수 있는 다른 중합체와 같은 증질 불순물은 유리하게는 증질 불순물 유출물 내의 올리고머와 함께 위치된다.

[0107] 중합 촉매의 폴리에스테르 공급원료에 존재할 수 있기 때문에, 분리는 매우 단기 액체 체류 시간과 250°C 이하의 온도에서 수행되어, 이 단계 동안에 단량체, 보다 특히 BHET의 어떠한 재증합 위험을 제한해야 한다. 따라서, 간단한 대기압 증류에 의한 분리는 고려될 수 없다.

- [0108] 유리하계는, 분리 단계 d)는 낙하-필름 또는 박막 증발 시스템 또는 낙하-필름 또는 박막 단기 경로 증류 시스템, 바람직하게는 낙하-필름 또는 박막 단기 경로 증류 시스템을 구현한다.
- [0109] 단량체를 기화시키면서 단계 d)가 250°C 미만, 바람직하게는 230°C 미만의 온도에서 동작되도록 하기 위해 매우 낮은 동작 압력, 유리하계는 0.001 MPa 미만, 바람직하게는 0.0005 MPa 미만, 우선적으로는 0.00005 MPa 초과, 바람직하게는 0.000001 MPa 초과인 동작 압력이 필요하다.
- [0110] 중합 억제제는 유리하계는 상기 단계 d)에 공급하기 전에, 액체 단량체 유출물과 혼합될 수 있다.
- [0111] 플럭스는 또한 유리하계는 단기 경로 증류 또는 증발 시스템의 바닥에서 증질 불순물, 예를 들어 안료의 제거를 용이하게 하기 위해서, 상기 단계 d)에 공급하기 전에, 액체 단량체 유출물과 혼합될 수 있다. 이 플럭스는 단계 d)의 동작 조건하에서, 타겟 디에스테르 단량체, 특히 BHET 보다 훨씬 높은 비점을 갖는 것이 요구된다. 이것은, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜 또는 PET 올리고머일 수 있다.
- [0112] 특히, 증질 불순물 유출물은 안료, 올리고머 및 가능하게는 분리되지 않은 BHET를 포함한다. 증질 불순물 유출물은 유리하계는 전체적으로 또는 부분적으로 컨디셔닝 단계 a) 및/또는 단계 b)로 재활용된다. 증질 불순물 유출물의 일부는 단독으로 또는 디올 유출물과의 혼합물로서 유리하계는 단계 a) 및/또는 단계 b)에서 직접 재순환될 수 있다. 증질 불순물 유출물은 유리하계는 안료 및/또는 다른 고체 불순물의 양을 감소시키기 위해서, 재활용 전에, 하나 이상의 정제 단계, 바람직하게는 여과 단계를 거칠 수 있다. 높은 안료 함량을 갖는 상기 분리된 증질 불순물 유출물의 일부는 유리하계는 상기 프로세스으로부터 퍼지되고, 소각 시스템으로 보내질 수 있다. 증질 불순물 유출물의 분획은 바람직하게는 고체 불순물의 예비 분리 없이 단계 a) 및/또는 단계 b)로 재순환된다.
- [0113] 단계 d)의 분리 섹션으로부터 취득되는 정제된 디에스테르 단량체 유출물로도 또한 지칭되는 상기 예비정제된 단량체 유출물은 유리하계는 정제 단계 e)로 보내진다.
- [0114] 임의로, 단계 d)의 분리 섹션으로부터 취득되는 상기 예비정제된 단량체 유출물은 임의로 100 과 250 °C 사이, 바람직하게는 110 과 200 °C 사이, 및 보다 바람직하게는 120 과 180 °C 사이의 온도에서, 및 0.00001 과 0.1 MPa 사이, 바람직하게는 0.00001 과 0.01 MPa 사이, 및 보다 바람직하게는 0.00001 과 0.001 MPa 사이의 압력에서, 당업자에게 공지된 임의의 장비에서 동작하는 기체/액체 분리 섹션에 단계 e) 전에 보내질 수 있다. 분리 단계 d)가 강하 필름 또는 박막을 사용한 단기 경로 증류에 의한 증발 시스템에서 실행되는 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 상기 선택적 기체-액체 분리 섹션은 증발 시스템에 통합된다. 상기 임의적인 기체-액체 분리 섹션은 기체상 디올 유출물 및 액체 예비정제된 단량체 유출물을 분리하는 것을 가능하게 하여, 상기 기체 디올 유출물에서 단계 d)에 가능하게 혼입된 50중량% 초과, 바람직하게는 70중량% 초과 우선적으로는 90중량% 초과인 디올을 정제된 단량체 유출물과 함께 회수하는 것에 의해 정제된 단량체 유출물에 남겨진 디올의 양을 추가로 감소시키거나 또는 심지어 잔류하는 디올을 제거하는 것을 가능하게 한다. 기체상 디올 유출물에 동반된 단량체의 양은 예비정제된 단량체 유출물에 존재하는 단량체의 중량 기준 양에 대해 바람직하게는 1중량% 미만, 우선적으로는 0.1 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 미만이다. 상기 기체상 디올 유출물은 그 후 유리하게 응축되고, 정제 단계에서 단독으로 또는 단계 c)로부터 취득된 디올 유출물(들)과의 혼합물로서 임의로 예비 처리되고, 단계 a)로 및/또는 단계 b)로 및/또는 단계 e)로의 혼합물로서 재활용된다. 프로세스가 이러한 선택적 기체-액체 분리 섹션을 포함하는 경우, 단계 e)로 보내지는 스트림은 선택적 기체-액체 분리 섹션의 종료시에 취득된 액체 예비정제된 단량체 유출물이다.
- [0115] **정제 단계 e)**
- [0116] 본 발명에 따른 프로세스는 단계 d)로부터 취득된 정제된 단량체 유출물의 정제 단계를 포함하여, 적어도 하나의 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물 및 소모된 용매 유출물을 생성한다.
- [0117] 상기 정제 단계 e)는 유리하계는 정제된 단량체 유출물로부터 잔류 염료들, 특히 용융점이 컷 포인트 미만인 염료, 즉, 단량체의 분리 단계 d)에서 특히 수행되는 온도 및 압력 조건들 하에서 염료들을 제거하는 것을 가능하게 한다. 이유는 염료들이 착색하는 정제된 단량체 유출물에 혼합된 이들 잔류 염료들이 상기 정제 단계 e)에서 효과적으로 제거될 수 있기 때문이다. 정제 단계 e)는 또한 유리하계는 유기 또는 무기성 특히, 단계 d)로부터 취득된 예비정제된 단량체 유출물에 여전히 존재할 수도 있는 무색성 잔류 불순물들, 이를 테면, 잔류 염들, 디올 이량체로부터, 특히 에틸렌 글리콜 이량체로부터 유도되는 화합물, 특히 디에틸렌 글리콜, 이를 테면, 디에틸렌 글리콜 에스테르 (예를 들어 2-(2-히드록시에톡시)에틸 2-히드록시에틸 테레프탈레이트)로부터 유도되는 화합물, 및 증류 (예를 들어, BHET의 위치 이성질체)에 의해 제거되지 않았던 디에스테르

르 단량체의 다른 공단량체를 제거하는 것을 가능하게 한다.

[0118] 정제 단계 e) 는 흡착 서브단계 e1) 및 결정화 서브단계 e2) 를 포함하며, 서브단계 e1) 및 e2) 는 이후에 설명된다. 바람직하게는, 정제 단계 e) 는 흡착 서브단계 e1) 및 이어서 결정화 서브단계 e2) 를 포함한다.

[0119] **흡착 단계 e1)**

[0120] 유리하게는, 흡수 서브단계 e1) 는 유리하게는 단계 d) 로부터 취득되는 예비정제된 단량체 유출물, 또는 임의로 액체 예비정제된 단량체 유출물을 용매와 혼합하기 위한 적어도 하나의 섹션 및 적어도 하나의 흡착 섹션을 구현한다. 흡착 서브단계 e1)는 유리하게는 적어도 부분적으로 탈색된 흡착-예비처리된 단량체 유출물을 수득할 수 있게 한다.

[0121] 서브단계 e1)의 혼합 섹션은 단량체-용매 혼합물을 수득하는 것을 가능하게 한다. 이는 단계 d) 로부터 수득된 예비정제된 액체 단량체 유출물, 또는 임의로 액체 예비정제된 단량체 유출물, 및 물, 알코올, 디올, 및 이들의 혼합물들로부터, 바람직하게는, 물, 디올, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 및 이들의 혼합물로 바람직하게 선택되는 용매가 공급된다. 바람직하게는, 서브단계 e1) 의 혼합 섹션을 공급하는 용매는 바람직하게는, 물 및/또는 디올, 보다 구체적으로, 당분해에 의해 탈중합하기 위해 사용된 것과 동일한 디올, 즉, 단계 a) 및/또는 b) 에 공급한 것과 동일한 디올, 예를 들어, 에틸렌 글리콜을 포함하고, 이들로 바람직하게 구성된다.

[0122] 유리하게는, 서브단계 e1) 의 혼합 섹션에서 공급하는 용매는 단계 c) 로부터 수득된 디올 유출물의 부분, 서브단계 e2) 의 고체-액체 분리 섹션의 유출구에서 수득된 소모된 용매 유출물로부터 수득된 임의로 정제된 용매 유출물의 전부 또는 부분, 본 발명의 프로세스에 외부의 용매, 바람직하게는 디올 및/또는 물의 공급물 또는 이들의 혼합물을 포함하거나 바람직하게는 이들로 구성된다. 본 발명의 특정 실시형태에 따르면, 용매는 서브단계 e2) 의 고체-액체 분리 섹션의 유출구에서 수득된 소모된 용매 유출물로부터 수득되고, 본 발명에 따른 프로세스의 외부에 용매의 공급물에 의해 임의로 보충되는 용매 유출물 (정제될 수도 또는 정제되지 않을 수도 있음) 의 전부 또는 부분을 포함하거나 또는 바람직하게 이들로 구성된다.

[0123] 바람직하게는, 서브단계 e1)의 혼합 섹션에 도입되는 용매의 양은 예비정제된 단량체 유출물 또는 임의로 액체 예비정제된 단량체 유출물이 상기 혼합 섹션의 단량체-용매 혼합물의 총 중량의 20 중량% 와 90 중량% 사이, 우선적으로는 30 중량% 와 80 중량% 사이, 바람직하게는 40중량% 와 75중량% 사이 그리고 보다 더 바람직하게는 40 중량% 와 60 중량% 사이를 나타내도록 조정된다.

[0124] 유리하게는, 서브단계 e1)의 혼합 섹션은 유리하게는 50 과 200℃ 사이, 바람직하게는 70 과 170℃ 사이, 및 보다 바람직하게는 80 과 150℃ 사이의 온도에서, 및 0.1 과 1.0 MPa 사이, 바람직하게는 0.1 과 0.8 MPa 사이, 및 보다 바람직하게는 0.1 과 0.5 MPa 사이의 압력에서 동작된다. 용매는 상기 혼합 섹션 이전에, 바람직하게는 혼합 섹션이 동작되는 온도, 특히 50 ℃ 와 200℃ 사이, 바람직하게는 70 ℃ 와 170℃ 사이, 및 우선적으로는 80 ℃ 와 150℃ 사이의 온도에서 가열될 수 있다.

[0125] 서브단계 e1)의 혼합 섹션은 임의로 정적 또는 동적 믹서, 특히 정적 믹서를 구현할 수도 있다.

[0126] 유리하게는, 단계 e1) 의 혼합 섹션의 종료시에 수득된 단량체-용매 혼합물은 하나 이상의 흡착 섹션, 바람직하게는 1 과 10 개 사이, 바람직하게는 1 과 4 개 사이의 흡착 섹션을 공급한다. 서브단계 e1)의 각각의 흡착 섹션은 적어도 하나의 흡착제의 존재 하에서, 유리하게는 50 과 200℃ 사이, 바람직하게는 70 과 170℃ 사이, 우선적으로 80 과 150℃ 사이, 우선적으로 80 과 120℃ 사이의 온도에서, 그리고 유리하게는 0.1 과 1.0 MPa 사이, 보다 구체적으로 0.1 과 0.8 MPa 사이, 및 매우 특히 0.1 과 0.5 MPa 사이의 압력에서 동작된다.

[0127] 각각의 흡착 섹션은 유리하게는 적어도 하나의 흡착기 (예를 들어, 반응기 또는 칼럼), 및 바람직하게는 최대 4 개의 흡착기들을 포함한다. 매우 유리하게는, 각각의 흡착기에서의 체류 시간은 20 분과 40 시간 사이, 바람직하게는 1 시간과 30 시간 사이, 바람직하게는 1 시간과 20 시간 사이이다. 체류 시간은 흡착기의 내부 부피와 혼합 섹션으로부터 수득되는 단량체 용매 혼합물의 부피 플로우 레이트 사이의 비율로서 여기서는 정의된다. 흡착 섹션(들)이 2개 이상의 흡착기들, 즉 2 와 4개 사이의 흡착기들을 포함할 때, 흡착기들은 각각의 섹션에서 서로에 대해 직렬 또는 병렬로 배치된다.

[0128] 각각의 흡착 섹션은 적어도 하나의 하나의 흡착제 및 바람직하게는 최대 5 개의 상이한 흡착제들의 존재하에서 동작된다. 매우 특정한 실시형태에 따르면, 각각의 흡착 섹션은 1개 또는 2개의 상이한 흡착제들을 구현한다. 본 발명에 따르면, 흡착제들은 그들의 성질 및/또는 조성 및/또는 상이한 입자 크기 및/또는 기공 부피와 같은 조직적 특징이 상이할 때 상이하다고 한다. 바람직하게는, 상이한 흡착제들은 상이한 성질의 것이

다. 그 이유는, 자체적으로 매우 상이할 수 있는 잔류 염료의 제거를 최적화하기 위해서, 2 개 이상의 상이한 흡착제, 특히 성질이 상이한 흡착제를 조합하는 것이 유리할 수 있기 때문이다. 실제로, 프로세스의 폴리에스테르 공급원료는 PET 패키징 또는 플라스틱 병 폐기물과 같은 폴리에스테르 폐기물로부터 수득되기 때문에, 이것은 매우 많은 수의 착색된 및/또는 불투명한 PET, 및 그러므로 매우 많은 수의 상이한 염료 화합물을 포함할 수 있다. 단계 d) 로부터 수득되는 유출물의 착색은 또한 컨디셔닝 단계 a), 탈중합 단계 b), 디올 분리 단계 c) 및 단량체 분리 단계 d) 를 구성하는 화합물의 분해 또는 변형으로부터 발생할 수 있다.

[0129] 흡착 섹션이 2 와 5 개 사이의 상이한 흡착제를 포함하는 경우, 상기 상이한 흡착제는 혼합물로 존재하거나, 또는 상기 흡착 섹션에서 직렬로, 바람직하게는 직렬로 배치되고, 보다 우선적으로는 각각의 흡착제는 직렬로, 또는 병렬로, 바람직하게는 직렬로 배치된 상이한 흡착기들 (예를 들어, 반응기 또는 컬럼) 에 있다.

[0130] 유리하게는, 흡착제(들)는 특히 고체 형태이다. 바람직하게는, 흡착제(들)는 활성 탄소, 알루미늄 및 클레이로부터 선택된다. 사용될 수 있는 활성 탄소는, 예를 들어 펄코크, 석탄 또는 임의의 다른 화석 기원으로부터 수득되거나, 또는 목재, 코코넛 또는 임의의 다른 바이오매스 공급원과 같은 바이오매스로부터 수득된다. 상기 흡착 섹션에서 흡착제로서 사용될 수 있는 활성 탄소를 수득하기 위해서, 상이한 출발 물질이 또한 혼합될 수 있다. 클레이는, 층상 이중 수산화물, 또는 탈색토로서 당업자에게 공지된 것과 같은 천연 또는 전환된 클레이일 수 있다. 바람직하게는, 적어도 하나의 흡착제는 활성 탄소이다. 따라서, 흡착 섹션이 단일 유형의 흡착제를 포함하는 경우, 상기 흡착제는 활성탄이며, 흡착 섹션이 2 개 이상의 상이한 흡착제를 포함할 때, 하나의 흡착제는 활성 탄소이고, 다른 하나는 또다른 활성 탄소, 알루미늄 및/또는 클레이, 바람직하게는 활성 탄소 및/또는 클레이, 보다 구체적으로 클레이이다.

[0131] 바람직하게는, 각각의 흡착제는 수은 공극측정법에 의해 측정된 공극 부피(V_p)가 0.25 ml/g 이상, 바람직하게는 0.40 ml/g 이상, 우선적으로는 0.50 ml/g 이상, 바람직하게는 5 ml/g 이하이다.

[0132] 바람직하게는, 서브단계 e1)의 각각의 흡착 섹션은 하기:

[0133] - 유동-통과 고정 베드에서, 즉, 흡착제(들)의 고정된 베드, 특히 적어도 하나의 흡착제(들)의 컬럼을 포함한 적어도 하나의 흡착기에서 구현됨, 단, 동작은 상승 또는 하강 모드, 바람직하게는 하강 모드에서 가능함, 또는

[0134] - 교반 모드에서, 유리하게는 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)로도 알려진 적어도 하나의 연속 교반 반응기에서 구현된다.

[0135] 흡착 섹션이 적어도 하나의 CSTR형 교반 반응기에서 교반 모드에서 구현되는 경우, 반응기(들)에는 처리된 액체 중에 현탁되어 있는 상기 흡착제(들)를 회수하기 위한 여과 시스템이 후속된다. 바람직하게는, 흡착 섹션은 유동-통과 고정 베드 모드에서 수행된다.

[0136] 바람직하게는, 각각의 흡착 섹션이 적어도 두 개의 상이한 흡착제들을 포함하는 경우, 흡착제들은:

[0137] - 모두가 흡착 섹션(들)의 각각의 컬럼에, 혼합물에 또는 연속하는 고정된 베드들에 존재하거나, 또는

[0138] - 각각이 흡착 섹션(들)의 흡착 서브섹션에서 사용되며, 서브섹션들은 서로에 대해 직렬로 배치되고, 각각의 흡착 서브섹션은 1 과 4개 사이, 바람직하게는 2 와 4개 사이의 고정 베드 흡착제 컬럼을 포함하고, 바람직하게는 이들로 구성되는 것일 수 있다.

[0139] 매우 유리하게는, 각각의 흡착 섹션 또는 서브섹션들 각각은 동일한 흡착층(들)의, 2 개 이상의 고정 베드 컬럼, 특히 적어도 2개의 고정 베드 컬럼, 바람직하게는 2 와 4개 사이의 고정 베드 컬럼을 사용한다. 흡착 섹션 또는 흡착 서브섹션이 동일한 흡착제(들)의 2 개의 컬럼들을 포함할 때, 하나의 동작 모드는 "스윙" 동작 모드에 따라 동작할 수 있으며, 여기에서 하나의 컬럼은 온-라인인 반면, 다른 컬럼은 예비이다. 온-라인 컬럼에서의 흡착제가 소모되는 경우, 이 컬럼은 단리되는 반면, 예비 컬럼은 온-라인이 된다. 이어서, 단리된 컬럼의 소모된 흡착제는 원위치에서 재생될 수 있으며, 및/또는 다른 컬럼이 단리되면 온-라인으로 다시 대체되도록 새로운 흡착제로 대체될 수 있다. 흡착제 컬럼을 동작하기 위한 또다른 모드는 직렬로 동작하는 2 개 이상의 컬럼을 갖는 것이다; 리드 컬럼 (즉, 직렬의 제 1 컬럼) 의 흡착제가 소모되는 경우, 이러한 제 1 컬럼은 단리되고, 소모된 흡착제는 원위치에서 재생되거나 또는 새로운 흡착제로 대체되며, 상기 컬럼은 그 후, 컬럼들의 시리즈의 최종 포지션에서 온라인에 다시 위치되는 등등이다. 이 동작은 "리드-래그" 라고 한다.

매우 바람직하게는, 각각의 흡착 섹션은 "리드-래그" 모드에서 동작하는 동일한 흡착제의 2 개 이상의 컬럼에서, 바람직하게는 동일한 흡착제의 2 와 4개 사이의 컬럼에서, 우선적으로 동일한 흡착제의 2 개의 컬럼에서 수행된다.

- [0140] 동일한 흡착제의 적어도 두개의 컬럼들의 조합은 흡착제의 가능한 신속한 포화 및/또는 클러킹을 치유하는 것을 특히 가능하게 한다. 구체적으로, 흡착제의 적어도 2개의 컬럼의 존재는 유리하게는 흡착 유닛 (e1) 또는 심지어 프로세스를 중지시키지 않고 흡착제의 교체 및/또는 재생을 용이하게 하여, 이에 따라 클러킹의 위험을 감소시키고, 흡착제의 포화에 의한 유닛의 중단을 방지하고, 비용을 관리하고, 흡착제의 소모를 제한할 수 있는 한편, 정제된 디에스테르 단량체의 연속적인 생산을 보장할 수 있다. 특히 "리드-래그" 모드로 동작하는, 흡착제의 적어도 2개의 컬럼의 이러한 조합은 또한 상기 흡착제의 흡착 용량을 최대화할 수 있게 한다.
- [0141] 각각의 흡착 섹션이 유리하게는 각각의 흡착 유닛에서 2개의 상이한 흡착제를 포함하는 본 발명의 매우 특정한 실시형태에서, 각각의 흡착 섹션은 매우 우선적으로 스윙 또는 리드-래그(lead-lag) 모드로 동작하는 적어도 2개, 바람직하게는 2 와 4개 사이의 활성 탄소의 고정 베드 컬럼을 포함하는 제 1 서브섹션, 및 특히 스윙 또는 리드-래그 모드로 동작하고 고정 베드 활성 탄소 컬럼의 제 1 서브섹션의 상류 또는 하류에 배치되는, 바람직하게는 다른 활성 탄소 또는 점토로부터 선택되는 적어도 2개, 바람직하게는 2 와 4개 사이의 다른 흡착제의 고정 베드 컬럼을 포함하는 제 2 서브섹션을 포함한다.
- [0142] 바람직하게는, 각각의 흡착제는 과립, 압출물 또는 분말의 형태이다. 바람직하게는, 각각의 흡착제는 다음과 같다:
- [0143] - 흡착 섹션(들)이 유동 통과 고정 베드 모드 (through-flow fixed-bed mode)로 실행될 때 과립 또는 압출물의 형태로, 그리고
- [0144] - CSTR 타입 교반 반응기에서 흡착 섹션(들)이 구현될 때의 분말 형태로 된다.
- [0145] 적어도 하나의 흡착제의 크기는 특히, 과립 또는 압출물의 형태에 있을 때, (실린더 타입의 압축물의 실린더 기반에 대해 둘러싸인 실린더의 직경에 대해 또는 폴리로벌 압출물들 또는 과립의 기반으로 둘러싸인 원의 직경에 상응하는 치수; 이 치수는 "직경"인 것으로 또한 불림) 적어도 하나의 흡착제의 최소 치수가 바람직하게 0.1 과 5 mm 사이, 우선적으로 0.3 과 2 mm 사이이도록 한다. 예를 들어, Cabot Norit 사가 시판하는 직경에서 0.8 mm인 활성 탄소 압축물 또는 Chemviron사가 시판하는 0.4 와 1.7 mm 사이의 크기 범위 내의 과립이 서브섹션 e1) 의 흡착 섹션에서의 흡착제로서 적합할 수도 있다.
- [0146] 흡착 서브섹션 e1) 은 또한 유리하게는 상기 흡착제(들)의 재생 단계를 포함할 수 있다.
- [0147] 흡착-예비처리된 단량체 유출물은 각각의 흡착 섹션의 종료시에 수득되고, 유리하게는 결정화 서브단계 e2)에 공급한다. 서브단계 e1) 이 2개 이상의 흡착 섹션, 즉 2 와 10개 사이, 바람직하게는 2 와 4개 사이의 흡착 섹션을 구현하는 경우, 흡착 섹션의 출구에서 발생된 단량체 유출물은 유리하게는 재조합되어 흡착-예비 처리된 단량체 유출물을 구성할 수 있고, 이어서 이는 결정화 서브단계 e2)로 공급된다.
- [0148] 결정화 서브단계 e2)
- [0149] 유리하게는, 결정화 서브단계 e2) 는 적어도 하나의 고체 생성 섹션 및 적어도 하나의 고체-액체 분리 섹션을 구현한다. 결정화 단계 e2)는 탈색된 정제된 디에스테르 단량체 유출물 및 소모된 용매 유출물을 수득하는 것을 가능하게 한다.
- [0150] 유리하게는, 결정화 단계 e2)는 하나 이상의 결정화 또는 침전 작업 및 하나 이상의 고체-액체 분리 작업을 구현한다. 본 발명의 특정 실시형태에 따르면, 결정화 서브단계 e2)는 이하 기술되는 바와 같이 고체 생성 섹션(solid production section)을 구현하고, 이어서 이하에 더 상세히 기술되는 바와 같이 고체-액체 분리 섹션을 구현한다. 본 발명의 또 다른 특정 실시형태에 따르면, 결정화 단계 e2)는 2개 이상의 고체 생성 섹션, 바람직하게는 이하에 설명되는 바와 같은 2 와 5개 사이의 고체 생성 섹션을 구현하고, 여기서 각각의 고체 생성 섹션은 이하에 더 상세히 설명되는 바와 같이 고체-액체 분리 섹션이 뒤따른다.
- [0151] 서브단계 e2)의 고체 생성 섹션에는 단계 d)로부터 수득된 예비정제된 단량체 유출물 또는 서브단계 e1)로부터 수득된 흡착-예비 처리된 단량체 유출물, 바람직하게는 서브단계 e1)로부터 수득된 흡착-예비 처리된 단량체 유출물이 공급된다. 임의로, 고체 생성 섹션에는 또한 서브단계 e1)의 혼합 섹션으로 도입된 용매와 동일하거나 상이한 결정화 용매가 공급될 수 있다. 결정화 용매는 유리하게는 물, 모노알코올, 디올, 에테르, 알데히드, 에스테르, 탄화수소 및 동일한 화학적 패밀리 또는 상이한 화학적 패밀리에 속하는 이들 화합물 중 적어도 2종의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 결정화 용매는 물, 1 과 12개 사이의 탄소 원자를 갖는 모노알코올, 이를 테면, 메탄올 또는 에탄올, 1 과 12개 사이의 탄소 원자를 갖는 디올, 방향족 탄화수소, 예를 들어 모노방향족 화합물 또는 모노방향족 화합물의 혼합물, 및 상기 화합물 중 2종 이상의 혼합물로부터

선택된다. 매우 유리하게는, 상기 결정화 용매는 물, 1 과 12개 사이의 탄소 원자를 갖는 모노알콜, 이를 테면, 메탄올 또는 에탄올, 1 과 12개 사이의 탄소 원자를 갖는 디올, 이를 테면, 에틸렌 글리콜, 모노방향족 화합물, 예를 들어 자일렌, 또는 이들의 혼합물이다. 바람직하게는, 결정화 용매는 물, 1 과 12개 사이의 탄소 원자를 갖는 디올, 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 또는 이들의 혼합물이다.

[0152] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 용매는 서브단계 e2) 의 고체-액체 분리 섹션의 종료시에 수득된 소모 된 용매 유출물 (정제될 수도 또는 정제되지 않을 수도 있음) 로부터 수득되고, 본 발명에 따른 프로세스의 외 부에 용매의 공급물에 의해 임의로 보충되는 용매 유출물의 전부 또는 부분을 포함하거나 또는 바람직하게 이들 로 구성된다.

[0153] 바람직하게는, 결정화 용매가 서브단계 e2) 에 도입되는 경우, 고체 생성 섹션에 도입되는 결정화 용매의 양은, 서브단계 e1)에 공급되는 예비정제된 단량체 유출물이 상기 고체 생성 섹션의 혼합물 (즉, 예비정제된 단량체 유출물, 서브단계 e1) 에 도입된 용매 및 서브단계 e2)에 도입된 결정화 용매를 포함하는 혼합물) 총 중량의 1 중량% 와 75 중량% 사이, 바람직하게는 5 중량% 와 45 중량% 사이, 바람직하게는 15 중량% 와 35 중량% 사이를 나타내도록 조정된다.

[0154] 고체 생성 섹션에 도입되기 이전에, 결정화 용매의 전부 또는 일부는 바람직하게는 흡착 섹션이 동작되는 온도 로 바람직하게 가열되거나 냉각될 수 있고 특히 바람직하게는 0°C 와 120°C 사이, 바람직하게는 5 와 100°C 사 이, 우선적으로는 10°C 와 90°C 사이의 온도로 된다.

[0155] 유리하게는, 서브단계 e2) 의 고체 생성 섹션은 0 과 100°C 사이, 바람직하게는 5 와 80°C 사이, 우선적으로는 10 과 70°C 사이의 온도 (즉, 상기 고체 생성 섹션으로부터의 유출물의 온도가 되도록 함) 에서 동작된다. 보다 정확하게는, 고체 생성 섹션에서, 임의로 결정화 용매와의 혼합시에 흡착-예비처리된 단량체 유출물은 흡 착 섹션이 동작되는 온도, 즉 50 과 200°C 사이, 바람직하게는 70°C 와 170°C 사이, 우선적으로는 80 과 150°C 사이, 우선적으로는 80 과 120°C 사이의 온도로부터, 0 과 100°C 사이, 바람직하게는 5 과 80°C 사이, 그리고 우선적으로는 10 과 70°C 사이의 온도로 냉각된다.

[0156] 냉각은 본 기술 분야의 당업자에게는 공지된 임의의 방법에 따라 구현될 수 있다. 예를 들어, 특히 배치 모 드에서, 온도의 냉각은 온도의 하강의 규제 없이 (즉, 부여된 온도 램프 없이; 따라서, 초기 및 최종 온도만이 제어됨) 또는 특히, 감소하는 온도 램프에 따라, 5 와 30°C/시간 사이 그리고 보다 특히 8 과 15°C/시간 사이의 적어도 하나의 감소하는 온도 램프에 따라, 또는 그 외 연속적으로 함께 연쇄되는 양쪽 모두에 따라 즉, 냉각의 하나의 부분에 대한 제어 없이 그리고 냉각의 다른 부분에 대해 감소하는 온도 램프에 따라 실현될 수도 있다. 다른 예에 따라, 냉각은 냉각될 스트림, 즉, 흡착 단계 e1) 로부터의 흡착-예비처리된 단량체 유출물 또는 흡착-예비처리된 단량체 유출물 및 결정화 용매를 포함하는 혼합물의, 0°C 와 100°C 사이, 바람직하게는 5°C 와 80°C 사이, 그리고 바람직하게는 10°C 와 70°C 사이의 온도에서 유지되고 냉각될 스트림의 플로우 레이트에 유 리하게 적응되는 볼륨을 갖는 저장소로의 도입에 간단하게 기인할 수도 있다.

[0157] 고체 생성물 섹션은 유리하게 0.0001 과 1.00 MPa 사이, 0.0001 과 0.50 MPa 사이, 그리고 우선적으로 0.001 과 0.20 MPa 사이의 압력에서 동작된다. 본 발명의 특정 실시형태에 따르면, 고체 생성 섹션은 진공 하에, 바람직하게는 0.0001 과 0.10 MPa 사이, 바람직하게는 0.001 과 0.01 MPa 사이의 압력에서 동작된다. 또 다른 특정 실시형태에 따르면, 고체 생성 섹션은 유리하게는 0.01 과 1.00 MPa 사이, 우선적으로 0.05 과 0.20 MPa 사이, 바람직하게는 대기압, 즉 0.10 MPa의 압력에서 재킷식 반응기에서 동작된다.

[0158] 유리하게는, 고체 생성 섹션은 고체를 만드는 목적, 즉 적어도 부분적으로 디에스테르 단량체, 바람직하게는 BHET, 특히 단계 e1)로부터 수득된 흡착-예비처리된 단량체 유출물에 존재하는 디에스테르 단량체를 결정화 또 는 침전시키는 목적을 갖는다. 따라서, 고체 생성 섹션은 당업자에게 공지된 임의의 침전 또는 결정화 기술 에 의해 구현되는 침전 또는 결정화 상을 포함하고, 바람직하게는 이로 이루어진다. 고체 생성 섹션은 바람 직하게, 예를 들어, 냉각에 의한 또는 농축에 의한, 결정화를 위한 섹션이며, 이는 예를 들어, Journal Techniques de L'ingénieur, "Cristallisation industrielle - Aspects pratiques" [Industrial Crystallization - Practical Aspects], ref. J2788 V1에서 정의된 바와 같이, 당해 기술 분야에 알려진 임의 의 장비에서 구현되고 이어서 고액 분리가 후속한다.

[0159] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 결정화 용매로서 물은 서브단계 e1) 으로부터 수득된 흡착-예비처리된 단량체 유출물과 혼합되고, 고체 생성 섹션은 상기 고체 생성 섹션으로부터 수득된 유출물의 온도가 5 와 50°C 사이, 바람직하게는 10 과 40°C 사이가 되는 조건 하에서 동작된다.

- [0160] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 도입되어 서브섹션 e1) 으로부터 수득된 흡착-예비처리된 단량체 유출물과 혼합된 결정화 용매는 에틸렌 글리콜이고, 고체 생성 섹션은 상기 고체 생성 섹션으로부터 수득된 유출물의 온도가 5 과 50℃ 사이, 바람직하게는 10 과 40℃ 사이가 되는 조건 하에서 동작된다.
- [0161] 유리하게는, 바람직하게는 결정화에 의해 고체 생성을 위한 섹션은 직렬 또는 병렬로 동작하는 하나 이상의 결정화 작업을 포함하며, 이는 배치식으로 또는 연속적으로, 바람직하게는 연속적으로 수행된다.
- [0162] 상기 고체 생성 섹션은 디에스테르 단량체 고체상 및 액체상을 포함하는 이종의 유출물을 수득하는 것을 가능하게 한다. 이종의 유출물은 유리하게는 고체-액체 분리 섹션으로 보내진다.
- [0163] 고체-액체 분리 섹션에서, 디에스테르 단량체, 바람직하게는 BHET는 유리하게는 고체 형태로, 특히 결정의 형태로, 단계 e1)의 혼합 섹션으로 도입된 용매의 전부 또는 일부 및 임의로 고체 생성 섹션으로 도입된 결정화 용매를 포함하는 액체 상으로부터 분리된다. 고체-액체 분리 섹션은 유리하게는 당해 기술 분야의 당업자에게 공지된 임의의 고체-액체 분리 수단, 특히 적어도 하나의 여과, 경사분리(decantation) 및/또는 원심분리 시스템을 구현한다. 이렇게 분리된 고체 디에스테르 단량체는 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물을 구성하고, 액상은 소모된 용매 유출물을 구성한다.
- [0164] 본 발명의 특정 실시형태에 따르면, 바람직하게 여과 또는 원심분리에 의해 고체 형태로 회수된 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물은 미리 정의된 연대적 순서없이 하나 이상의 횡수로 수행된 다음 동작들 중 모두 또는 일부를 추가적으로 유리하게 진행할 수도 있으며 다음 동작들은: 믹싱 섹션에, 또는 임의로 고체 생성 섹션에 공급된 용매와는 동일한 용매와는 상이한 용매로 린싱하는 것; 추가적인 여과 또는 원심분리; 당해 기술 분야의 당업자에게 알려진 임의의 방법, 예를 들어, 증발 건조에 의한 잔류 용매의 제거; 예를 들어, 분말 또는 과립으로의 성형화; 및 고체의 저장이다.
- [0165] 본 발명의 또 다른 실시형태에 따르면, 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물은 바람직하게는 고체 액체 분리 섹션에서 여과 또는 원심분리에 의해 회수되고, 이어서, 임의로, 중합 반응 전에, 고체 정제된 디에스테르 단량체 유출물의 물 또는 디올 유출물, 예를 들어, 에틸렌 글리콜 유출물로 린싱되는 작업, 바람직하게는 물로 린싱하는 작업을 사용하여, 당해 기술의 당업자에게 공지된 중합 단계로 직접 보내지고 (즉, 고체의 저장의 단계 없이), 이어서, 용융을 목적으로 린싱된 고체의 가열로 후속한다.
- [0166] 본 발명의 또 다른 특정 실시형태에 따르면, 정제 단계 e) 는 결정화 서브단계 e2), 이어서 상기 기재된 바와 같은 흡착 서브단계 e1)를 포함할 수 있으며, 특히, 여기서:
- [0167] - 서브단계 e2) 는 단계 d)로부터 수득된 미리 정제된 단량체 유출물 및 임의로 결정화 용매가 공급되고;
 - [0168] - 서브단계 e2)는 서브단계 e1)을 공급하는 고체를 생성하고;
 - [0169] - 서브단계 e2)의 종결시에 생성된 고체를 서브단계 e1)의 혼합 섹션의 용매에 용해시켜 용액을 수득하고;
 - [0170] - 서브단계 e1) 의 혼합 섹션의 출구에서 수득된 용액은 서브단계 e1)의 흡착 섹션(들)을 공급하고;
 - [0171] - 액체 형태의 탈색된 정제된 디에스테르 단량체 유출물이 수득되고, 탈색된 정제된 디에스테르 단량체는 이어서 당해 기술 분야의 당업자에게 공지된 방법 중 어느 하나에 따라 침전 및/또는 재결정화되어 고체 형태의 탈색된 정제된 디에스테르 단량체 유출물을 수득할 수 있다.
- [0172] 유리하게는, 본 발명에 따른 방법의 종결시에 수득된 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물은 바람직하게는 적어도 90 중량%, 바람직하게는 적어도 95 중량%, 바람직하게는 적어도 98 중량%의 디에스테르 단량체 (즉, 본 발명에 따른 프로세스에 의해 표적화된 생성물), 바람직하게는 BHET를 포함한다. 본 발명에 따른 프로세스의 종결시에 수득된 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물은 매우 유리하게는 디에틸렌 글리콜로부터 유도된 에스테르 화합물 (예를 들어 2-(2-히드록시에톡시)에틸 2-히드록시에틸 테레프탈레이트)과 같은 적어도 하나의 디올 이량체 또는 삼량체와 디카르복실산의 에스테르의 유형의 불순물을 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 우선적으로 0.5 중량% 미만으로 포함한다.
- [0173] 매우 유리하게는, 본 발명에 따른 프로세스의 종결시에 수득된 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물은 백색 고체이다. 단량체 용액의 흡착에 의한 처리 단계 및 이어서 상기 단량체의 결정화 단계를 포함하는 정제 단계 e)는, 단계 d)로부터 수득된 예비정제된 디에스테르 단량체 유출물을 만족스럽게 탈색시킬 수 있게 한다. 구체적으로, 단계 d)로부터 수득된 예비정제된 단량체 유출물 중에 존재할 수 있는 염료는, 고체 생성 작업 동안, 흡착 섹션 내의 흡착제에 의해 포획되거나 용매, 또는 용매 혼합물 (서브단계 e1) 에서 도입되고 임

의로 서브단계 e2)에서 도입되는 용매)에 용해되어 유지되며, 따라서 소모된 용매 유출물 중에서 농축된다.

[0174] 따라서, 본 발명의 프로세스의 정제 단계 e)의 결론에서 취득된 탈색된 정제된 디에스테르 단량체 유출물은 눈으로 볼 때 유리하게는 백색 고체이다.

[0175] 단계 e)의 종결시에 취득된 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물은 가시 범위, 특히 400 과 800 nm 사이에서 가시 범위에서의 흡수 대역의 존재를 식별하기 위해 UV-가시 분광법에 의해 특성화될 수 있다. 이러한 특성화 방법에 따르면, 탈색된 정제된 디에스테르 단량체 유출물은 바람직하게는 UV-가시 분광분석법, 특히 400 과 800 nm 사이, 유리하게는 액체 매질 중에서, 즉, 적합한 용매, 바람직하게는 0.1 질량% 와 10 질량% 사이에서, 주위 온도 (전형적으로 15 와 30°C 사이, 특히 20 과 25°C 사이)에서, 종래의 실험실 카운터-탑 UV-가시 분광분석법을 사용하여 용해시킨 후에, 특성화되는 것이 바람직하다. 에탄올은 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물의 샘플의 용해를 허용하는 적합한 용매로서 사용될 수 있다. 통상적인 1 cm 또는 1 인치 광학 경로 길이를 갖는 통상적인 큐벳이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물의 UV-가시 스펙트럼은 에탄올 중 5 질량%로 제조된 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물의 용액 및 1 인치 광학 경로 길이를 갖는 큐벳의 도움으로 결정된다. 이 방법에 따르면, 본 발명에 따른 프로세스에 의해 취득된 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물은 유리하게는 가시 파장 범위 내에서, 즉 400 과 800 nm 사이 내에서 임의의 상당한 흡수 대역을 나타내지 않는 (즉, 배경 잡음으로부터 구별가능한) 스펙트럼을 나타낸다.

[0176] 단계 e)의 종결시에 취득된 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물은 또한 ASTM D6290 2019에 기재된 바와 같은 비색법에 따라 특성화될 수 있다. 선택된 발광체는 발광체 D65이고, 측정은 반사로 그리고 경면 제외 모드(specular excluded mode), 10° 표준 관찰자로 수행된다. 측정은 CIE L*a*b* 기준 시스템으로 표현된다. 비색법에 따르면, 본 발명에 따른 프로세스에 의해 취득된 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물은 유리하게는 하기 식을 갖는 CIE L*a*b* 기준 시스템을 나타낸다:

[0177] - 100 에 가까운, 더 특별하게는 90.00 초과, 바람직하게는 92.00 초과 (100.00은 최대임)의 밝기 (또는 휘도) 파라미터 L*;

[0178] - 0 에 가까운, 더 구체적으로는 -1.50 내지 +1.50, 바람직하게는 -1.00 내지 +1.00 의 파라미터 a*(녹색-적색 축에 대응함); 및

[0179] - 0 에 가까운, 더 구체적으로는 -2.50 내지 +2.50, 바람직하게는 -1.00 내지 +1.50 의 파라미터 b*(청색-황색 축에 대응함); 및

[0180] 사용된 용매 유출물은 서브단계 e1)의 혼합 섹션으로 도입되는 용매 및 임의로 고체 생성 섹션으로 도입되는 결정화 용매의 전부 또는 일부를 포함한다. 이는 또한 유리하게는 염료 및/또는 다른 잔류 불순물을 포함한다. 바람직하게는, 소모된 용매 유출물은 20 중량% 미만, 우선적으로는 15 중량% 미만, 우선적으로는 10 중량% 미만, 우선적으로는 5 중량% 미만의 디에스테르 단량체 (즉, 본 발명에 따른 프로세스에 의해 표적화된 생성물), 바람직하게는 BHET 단량체를 포함한다.

[0181] 이어서, 정제된 용매가 탈중합 반응에 사용된 것과 동일한 성질의 디올인 경우, 소모된 용매 유출물은 프로세스의 서브단계 e1)의 혼합 섹션 또는 단계 a) 및/또는 b) 중 하나로, 및/또는 임의로 섹션 e2)로 결정화 용매로서 재순환될 수 있다. 소모된 용매 유출물은 또한 적어도 부분적으로, 예를 들어 흡착에 의해 염료 및/또는 불순물을 분리하기 위해 처리될 수 있고, 따라서 정제된 용매를 회수할 수 있고, 이어서 정제된 용매가 탈중합 반응에 사용된 것과 동일한 성질의 디올인 경우 프로세스의 단계 a) 및/또는 b) 중 하나 또는 서브단계 e1)의 혼합 섹션으로 재순환될 수 있고/있거나 임의로 서브단계 e2)로 결정화 용매로서 재순환될 수 있다. 소모된 용매 유출물은 또한, 염료 및/또는 불순물의 분리에 추가하여, 예를 들어 증류 또는 경사분리(decantation)에 의한 용매의 분리를 위한 작업을, 결정화 용매가 서브단계 e2)에서 도입되고 결정화 용매가 서브단계 e1)의 혼합 섹션에 도입된 용매와 상이할 때, 수행하여, 서브단계 e1)의 혼합 섹션으로 재순환될 수 있는 것과 서브단계 e2)의 고체 생성 섹션으로 재순환될 수 있는 두 개의 별개의 용매를 취득할 수 있다.

[0182] 따라서, 본 발명에 따른 프로세스의 종료시에 취득된 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물은 대응하는 순수 수지로부터 구별불가능한 폴리에스테르 중합체, 바람직하게는, PET, 또는 PET 기반 공중합체를 생성하기 위한 목적을 위하여 당해 기술 분야의 당업자에게 알려진 중합 단계에 직접적으로 또는 간접적으로 공급될 수도 있다. 상기 중합 단계에는 또한, 탈색되어진 정제된 디에스테르 단량체 유출물에 더하여 표적으로 되는 (공)중합체에 따라 에틸렌 글리콜, 테레프탈 산 또는 디메틸 테레프탈레이트 또는 임의의 다른 모노머가 공급될

수 있다.

[0183] 하기의 도면 및 실시예에는 본 발명의 범위를 제한하지 않으면서 본 발명을 설명한다.

[0184] **실시예들:**

[0185] 하기 실시예들에서, 컨디셔닝 단계 a), 탈중합의 단계 b), 디올의 분리 단계 c), 및 단량체의 분리 단계 d) 는 동일하고 하기에 기재된다. 단지 변형은 실시예 1(본 발명에 따름)의 프로세스 및 실시예 2(본 발명에 따르지 않음)의 프로세스 사이의 정제 단계 e)에 있다.

[0186] 특히 20 중량%의 불투명한 PET를 포함하는 폴리에스테르 공급원료는 처리를 위한 수집 및 분류 채널들로부터 수득된다.

[0187] 6.2중량%의 TiO₂ 안료를 자체로 포함하는 20중량%의 불투명한 PET를 포함하는 상기 폴리에스테르 공급원료의 4 kg/h의 플레이크들은 250℃의 온도로 이끌어지는 다음, 250℃로 유지되는 제 1 교반 반응기 내에 11.5 kg/h의 에틸렌 글리콜 (MEG)로 주입되며 그 다음 220℃로 유지되는 제 2 및 제 3 교반 반응기 내에 주입된다. 반응기들은 0.4 MPa의 압력으로 유지된다. 반응기에서의 액체 부피 대 반응기에 유입되는 액체 부피 플로우 레이트의 합계의 비율로서 정의되는 체류 시간은 제 1 반응기에서 20 min로 설정하고, 제 2 및 제 3 반응기에서 2.1 h로 설정한다. 제 3 반응기의 유입구에서, 반응 유출물은 에틸렌 글리콜 (MEG)로 주로 우세하게 이루어지는 (즉, 95중량% 이상의 MEG를 포함하는) 67.7중량%의 디올, 비스(2-히드록시에틸) 테레프탈레이트 (BHET)로 주로 우세하게 이루어지는 (즉, 95중량% 이상의 BHET를 포함하는) 25.8중량% 디에스테르 단량체, 0.32중량%의 TiO₂, 및 그중에서도 BHET의 이량체 및/또는 올리고머를 포함한 6.1중량%의 중질 화합물로 구성된다.

[0188] 반응 유출물에 존재하는 디올은 180℃ 내지 120℃의 범위의 온도 및 0.04 MPa와 0.004 MPa 사이의 압력에서 2개의 플래시 용기에 후속하여 175℃ 및 0.0005 MPa에서 동작하는 박막 증발기의 연속으로 증발에 의해 분리한다. 이 증발 단계의 종료시에, MEG-풍부 스트림 10.46 kg/h 및 BHET-풍부 액체 스트림 5.02 kg/h를 회수한다. 디올 유출물에 상응하는 MEG-풍부 스트림은 증류에 의한 정제 단계로 보내져 적어도 한편으로는 탈중합 반응기로 재활용될 수 있는 정제된 MEG 스트림을 생성한다. 액체 단량체 유출물에 대응하는 BHET-풍부 액체 스트림은 79.6 중량%의 BHET 디에스테르 단량체, 0.6 중량%의 MEG 및 1.0 중량%의 TiO₂, 및 BHET의 이량체를 포함하는 중질 화합물 18.8 중량%로 이루어진다.

[0189] 이어서, BHET-풍부 액체 스트림은 20 Pa의 압력에서 동작하는, 단기 경로 증류라고도 하는 단기 경로 증발기에 주입한다. 215℃의 고온 오일은 BHET의 증발을 가능하게 하며, 이는 후속적으로 130℃의 단경로 증발기에서 응축되어 예비정제된 단량체 유출물에 해당하는 예비정제된 BHET의 액체 스트림을 제공한다. 단기 경로 증발기에서의 체류 시간은 1 min이다. 예비정제된 BHET의 액체 스트림은 3.8 kg/h의 플로우 레이트를 나타내며, 단기 경로 증발기로부터 증류물로서 회수된다. 이것은 99 중량%의 BHET 디에스테르 단량체로 이루어지며, 임의의 미량의 TiO₂가 없다. 1.19 kg/h의 플로우 레이트를 갖는 중질 잔류물은 단기 경로 증발기로부터 잔류물로서 회수되며, 16.7 중량%의 BHET 디에스테르 단량체, 79.2 중량%의 BHET 올리고머 및 4.1 중량%의 TiO₂로 구성된다. 중질 잔류물의 일 부분은 퍼지될 수도 있는 한편, 다른 부분은 반응 단계로 재활용될 수 있다.

[0190] **실시예 1 - 본 발명에 따름**

[0191] **흡착 서브단계 e1)**

[0192] 99 중량%의 BHET 디에스테르를 함유하는 예비정제된 BHET의 액체 스트림을 0.15 MPa로 압축하고, 3.8 kg/h의 플로우 레이트로, 혼합 섹션을 공급하고, 이 혼합 섹션에 물의 스트림을 또한 공급한다. 물 공급 플로우 레이트는 상기 예비정제된 BHET의 액체 스트림이 50 중량%의 혼합물 (예비정제된 BHET의 액체 스트림 + 물)을 나타내도록 조정된다. 상기 혼합 섹션은 90℃에서, 0.15 MPa의 압력에서 동작한다.

[0193] 이어서, 생성된 혼합물은 각각 흡착제로 충전된 (즉, 흡착제의 고정 베드) 2개의 컬럼으로 이루어진 흡착 섹션을 공급한다. 흡착 섹션은 90℃에서, 0.15 MPa의 압력에서 동작한다. 하나의 컬럼은 스트림 상에 배치되고 다른 컬럼은 예비로 남아 있다. 2개의 컬럼을 충전하는데 사용된 흡착제는 Cabot Norit의 ROY 0.8 기준인 직경 0.8 mm의 원통형 압출물로 구성된 활성 탄소이다.

- [0194] 체류 시간은 하나의 컬럼에서 40분으로 고정된다. 빈 컬럼 선속도는 2.4 cm/분이다.
- [0195] **결정화 서브단계 e2)**
- [0196] 흡착 서브단계 e1)의 종결시에 수득된 780 g의 액체 스트림의 배치를 교반 탱크에서 물과 혼합하여, 60°C의 온도에 도달할 때까지, 서브단계 e1)에서 도입된 예비정제된 BHET의 액체 스트림의 중량을 기준으로 한 양이 최종 혼합물의 20 중량%를 나타내고, 서브단계 e1) 및 서브단계 e2)에서 도입된 물의 양이 최종 혼합물의 80 중량%를 나타내도록 한다. 교반 하에서 유지되는 혼합물은 50°C로 1 h에 걸쳐 냉각된 다음, 12°C/시간의 램프에 따라 20°C로 아래로 점진적으로 냉각된다.
- [0197] 고체 입자는 냉각 과정에 걸쳐 형성되어 주로 물을 포함하는 액체 중 고체의 현탁액을 제공한다. 이어서, 20°C에서 수득된 현탁액을 여과하여 고체 케이크 및 착색된 액체 여과액을 회수한다. 고체 케이크는 1.5 l의 물로 린싱된다. 린싱된 고체 케이크는 회수된 다음, 40°C에서 진공 하에서 밤새 건조되어, 99중량%의 BHET 디에스테르 (액체 크로마토그래피에 의한 조성물의 결정)를 포함하는 320 g의 백색 고체를 수득하였다.
- [0198] 회수된 고체는 백색이다. UV-가시 분광법에 의한 측정은 에탄올에 5 중량%로 용해된 수득된 백색 고체의 샘플로 제조된 BHET 용액 상에서 수행된다. UV-가시 분광법에 의한 측정은 광학 경로 길이가 1인치인 큐벳에서 Hach DR3900 실험실 카운터-톱 UV-가시 분광계를 사용하여 수행된다. 수득된 UV-가시 스펙트럼은 400과 800 nm 사이의 파장 범위에서 어떠한 유의한 흡수 대역도 나타내지 않는다 (도 3 참조).
- [0199] 비색 측정들은 또한 방법 ASTM D6290 2019에 따라 수득된 고체 BHET에 대해 수행된다. 5 g의 고체 BHET 생성물의 샘플을 막자사발에서 분쇄하여 분말로 환원시킨다. 분쇄된 BHET 5 g을 직경 34 mm의 광학 품질 유리로 제조된 큐벳에 넣었다. 측정은 Konica Minolta CM-2300d 비색계 및 SpectraMagic NX 소프트웨어를 사용하여 하기 조건 : 발광체 D65, 거울 제외, 10° 표준 관찰자 하에 반사도로 수행된다 측정은 CIE L*a*b* 기준 시스템으로 표현된다. 결과는 시료에 대해 수행된 10회의 측정에 대해 얻어진 값들을 평균하여 얻어진다. 결과가 표 1에 제시되어 있다.
- [0200] **실시예 2 - 본 발명에 따르지 않음**
- [0201] 단기 경로 증류의 유출구에서 수득되는 예비정제된 BHET의 780 g의 액체 스트림의 배치는 60°C의 최종 온도에서 그리고 20중량%의 예비정제된 BHET 및 80중량%의 물의 최종 함량을 실현하도록 교반된 탱크에서 물과 혼합된다. 교반 하에서 유지되는 혼합물은 50°C로 1 h에 걸쳐 냉각된 다음, 12°C/분의 램프에 따라 20°C로 아래로 점진적으로 냉각된다.
- [0202] 고체 입자는 냉각 과정에 걸쳐 형성되어 주로 물로 구성된 액체 중 고체의 현탁액을 제공한다. 이어서, 현탁액을 여과하여 고체 케이크 및 착색된 액체 여과액을 회수한다. 고체 케이크는 1.5 l의 물로 린싱된다. 린싱된 고체 케이크는 회수된 다음, 40°C에서 진공 하에서 밤새 건조되어, 99중량%의 BHET 디에스테르를 포함하는 320 g의 백색 고체를 수득하였다.
- [0203] UV-가시 분광법에 의한 측정은 에탄올에 5 중량%로 용해된 수득된 백색 BHET 고체의 샘플로 제조된 BHET 용액 상에서 수행된다. UV-가시 분광법에 의한 측정은 광학 경로 길이가 1인치인 큐벳에서 Hach DR3900 실험실 카운터-톱 UV-가시 분광계를 사용하여 수행된다. 수득된 UV-가시 스펙트럼은 400과 800 nm 사이의 파장 범위에서 유의한 흡수 대역을 나타낸다 (도 3 참조).
- [0204] 비색 측정들은 또한 방법 ASTM D6290 2019에 따라 수득된 고체 BHET에 대해 수행된다. 5 g의 고체 BHET 생성물의 샘플을 막자사발에서 분쇄한 후 분말로 환원시킨다. 5 g의 분쇄된 BHET를 직경 34 mm의 광학 품질 유리로 제조된 큐벳에 넣었다. 측정은 Konica Minolta CM-2300d 비색계 및 SpectraMagic NX 소프트웨어를 사용하여 하기 조건 : 발광체 D65, 거울 제외, 10° 표준 관찰자 하에 반사도로 수행된다 측정은 CIE L*a*b* 기준 시스템으로 표현된다. 결과는 시료에 대해 수행된 10회의 측정에 대해 얻어진 값들을 평균하여 얻어졌다. 결과가 표 1에 제시되어 있다.
- [0205] 표 1: 실시예 1 및 2에 따른 프로세스의 종결시에 생성된 고체에 대해 수득된, CIE L*a*b* 참조 시스템에 따른 비색법 측정의 결과.

표 1

	L*	a*	b*
실시에 1 (본 발명에 따름)	93.02	0.03	1.00
실시에 2 (본 발명에 따르지 않음)	90.02	1.21	2.22

[0206]

[0207]

[0208]

[0209]

[0210]

[0211]

실시에 1 및 2 에 기재된 프로세스들로부터 취득된 BHET들에 대해 (UV-가시 분광법 및 비색법에 의해) 수행된 측정 결과는 다음을 보여준다: - 실시예 1의 프로세스로부터 취득된 BHET에 대해 가시 범위 (400-800 nm)에서 흡수 대역의 부재, 한편으로, 실시예 2의 프로세스으로부터 취득된 BHET는 400 과 800 nm 사이의 파장 범위에서 상당한 흡수 대역을 나타낸다 (도 3 참조);

- 실시예 1에 기재된 프로세스에 따른 생성물의 획득을 반영하는 $L^*a^*b^*$ 측정값은 적어도 목표 $L^*a^*b^*$ 값에 따른 최소 $L^*a^*b^*$ 측정값에서 또는 실시예 2에 기재된 프로세스에 의해 획득된 것보다 더 "백색"이며 그 이유는:

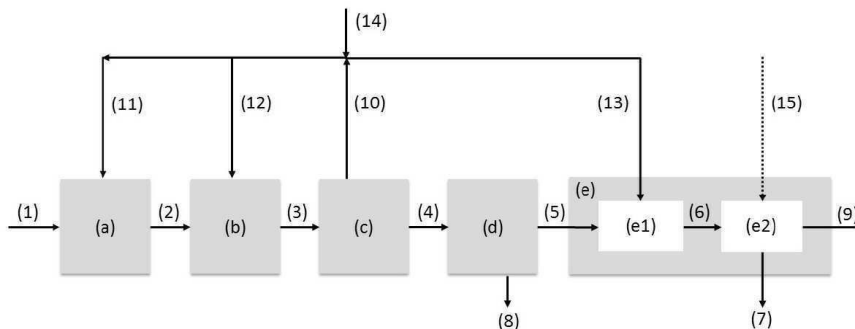
- 실시예 1의 방법에 따라 취득된 고체 BHET가, 92.00보다 크고 실시예 2의 방법에 따라 취득된 고체 BHET 의 것 ($L^* = 90.02$) 보다 큰 93.02 의 L^* 값을 가지며,

- 실시예 1 (본 발명에 따름) 에 따라 취득된 고체 BHET 가, 실시예 2 의 프로세스로부터 취득된 고체 BHET에 대해 취득된 것 ($a^* = 1.21$ 및 $b^* = 2.22$)보다 절대 값에서 0에 더 가까운 0.03 및 1.00의 a^* 및 b^* 값을 각각 갖기 때문이다.

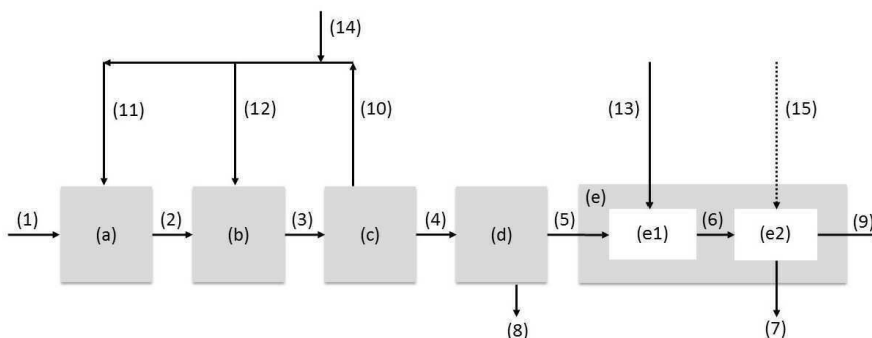
따라서, 흡착 단계 및 이어서 결정화 단계로 BHET를 정제하는 단계를 포함하는 본 발명에 따른 실시예 1에 기재된 프로세스는, 정제 단계로서 결정화 단계만을 포함하는 실시예 2 (본 발명에 따르지 않음) 에 기재된 바와 같은 프로세스의 종결시에 취득된 BHET 보다 더 양호한 품질의 탈색된 정제된 BHET를 취득할 수 있게 한다 (이는 더 양호하게 탈색되었기 때문이다).

도면

도면1



도면2



도면3

