

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 124 186**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **21 06440**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 J 11/24** (2020.12), C 08 J 11/04, C 07 C 69/82,
C 07 B 63/00, B 01 D 9/00, B 01 D 3/00, B 01 D 15/00

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MONOMÈRE DIESTER PURIFIÉ ET DÉCOLORE PAR DÉPOLYMÉRISATION D'UNE CHARGE POLYESTER.

②2 Date de dépôt : 17.06.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 23.12.22 Bulletin 22/51.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 12.04.24 Bulletin 24/15.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *IFP Energies nouvelles EPIC —FR
et JEPLAN, INC. Société de droit japonaise — JP.*

⑦2 Inventeur(s) : *CHICHE David, BLANCKE Guillaume,
LEINEKUGEL LE COCQ Damien, FAVRE Frédéric,
HAROUN YACINE, THINON Olivier, MEKKI-
BERRADA Adrien, AZIN GONDIM PAIVA Mayara,
BONNIN Charles et CHARRA Cyprien.*

⑦3 Titulaire(s) : *IFP Energies nouvelles EPIC, JEPLAN,
INC. Société de droit japonaise.*

⑦4 Mandataire(s) : *IFP Energies nouvelles.*

FR 3 124 186 - B1



Description

Titre de l'invention : PROCÉDÉ DE PREPARATION D'UN MONOMERE DIESTER PURIFIE ET DECOLORE PAR DÉPO- LYMÉRISATION D'UNE CHARGE POLYESTER

Domaine technique

[0001] L'invention concerne un procédé de préparation d'un effluent monomère diester, par dépolymérisation par glycolyse d'une charge polyester comprenant en particulier du polyéthylène téréphtalate (PET) coloré et/ou opaque et/ou multicouches, en vue de son recyclage dans une unité de polymérisation. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de dépolymérisation par glycolyse d'une charge polyester de préférence comprenant au moins du PET coloré et/ou opaque, avec une étape de purification de l'effluent diester comprenant une étape d'adsorption suivie d'une étape de cristallisation du monomère diester, pour obtenir un effluent monomère diester purifié et décoloré.

Technique antérieure

[0002] Le recyclage chimique de polyester, en particulier du polyéthylène téréphtalate (PET), a fait l'objet de nombreux travaux visant à décomposer le polyester récupéré sous forme de déchets en monomères qui pourront de nouveau être utilisés comme charge d'un procédé de polymérisation.

[0003] De nombreux polyesters sont issus de circuits de collecte et de tri de matières. En particulier, le polyester, en particulier le PET, peut provenir de la collecte de bouteilles, barquettes, films, résines et/ou fibres composées de polyester (comme par exemple des fibres textiles, des fibres de pneus). Le polyester issu de filières de collecte et de tri est appelé polyester à recycler.

[0004] Le PET à recycler peut être classé en quatre grandes catégories :

[0005] - le PET clair, constitué majoritairement de PET transparent incolore (en général au moins 60% poids) et de PET transparent coloré azuré, qui ne contient pas de pigments et peut être engagé dans des procédés de recyclage mécanique,

[0006] - le PET foncé, ou coloré (vert, rouge, ...), qui peut contenir généralement jusqu'à 0,1% poids de colorants ou pigments mais reste transparent, ou translucide ;

[0007] - le PET opaque, qui contient une quantité significative de pigments à des teneurs variant typiquement entre 0,25 et 5,0% poids pour opacifier le polymère. Le PET opaque est utilisé de manière grandissante par exemple pour la fabrication de contenants alimentaires, comme les bouteilles de lait, dans la composition de flacons cosmétiques, phytosanitaires ou de colorants ;

[0008] - le PET multicouches, qui comporte des couches de polymères autres que le PET ou

une couche de PET recyclé entre des couches de PET vierge (c'est-à-dire PET n'ayant pas subi de recyclage), ou un film d'aluminium par exemple. Le PET multicouches est utilisé après thermoformage pour faire des emballages tels que des barquettes.

- [0009] Les filières de collecte, qui alimentent les filières de recyclage, sont structurées différemment en fonction des pays. Elles évoluent de manière à maximiser la quantité de plastique valorisé dans les déchets en fonction de la nature et de la quantité des flux et des technologies de tri. La filière de recyclage de ces flux est en général constituée d'une première étape de conditionnement sous forme de paillettes au cours de laquelle des balles d'emballage brut sont lavées, purifiées et triées, broyées puis de nouveau purifiées et triées pour produire un flux de paillettes contenant en général moins de 1% massique d'impuretés « macroscopiques » (verre, métaux, autres plastiques, bois, papier carton, éléments minéraux), préférentiellement moins de 0,2% d'impuretés « macroscopiques » et encore plus préférentiellement moins de 0,05%.
- [0010] Les paillettes de PET clair peuvent ensuite subir une étape d'extrusion-filtration permettant de produire des extrudés qui sont ensuite réutilisables en mélange avec du PET vierge pour faire de nouveaux produits (bouteilles, fibres, films). Une étape de polymérisation sous vide à l'état solide (connu sous l'acronyme SSP pour Solid State Polymerization selon le terme anglais) est nécessaire pour les usages alimentaires. Ce type de recyclage est appelé recyclage mécanique.
- [0011] Les paillettes de PET foncé (ou coloré) sont également recyclables mécaniquement. Cependant, la coloration des extrudés formés à partir des flux colorés limite les usages : le PET foncé est le plus souvent utilisé pour produire des fibres ou des lanières d'emballage. Les débouchés sont donc plus limités par rapport à ceux du PET clair.
- [0012] La présence de PET opaque contenant des pigments à des teneurs importantes, dans le PET à recycler, pose des problèmes aux recycleurs car le PET opaque altère les propriétés mécaniques du PET recyclé. Le PET opaque est actuellement collecté avec le PET coloré et se retrouve dans le flux de PET coloré. Compte tenu du développement des usages du PET opaque, les teneurs en PET opaque dans le flux de PET coloré à recycler sont actuellement comprises entre 5-20% poids et ont tendance à augmenter. D'ici quelques années, il sera possible d'atteindre des teneurs en PET opaque dans le flux de PET coloré supérieures à 20-30% poids. Or il a été montré qu'au-delà de 10-15% de PET opaque dans les flux de PET coloré, les propriétés mécaniques du PET recyclé sont altérées (cf. « *Impact du développement du PET opaque blanc sur le recyclage des emballages en PET* », note préliminaire du COTREP du 5/12/13) et empêchent le recyclage sous forme de fibres, principal débouché de la filière pour le PET coloré.
- [0013] Les colorants sont des substances naturelles ou synthétiques, solubles notamment dans la matière polyester et utilisés pour colorer la matière dans laquelle ils sont in-

troducts. Les colorants généralement utilisés sont de différentes natures et contiennent souvent des hétéroatomes de type O et N, et des insaturations conjuguées, comme par exemple des fonctions quinone, methine, azo, ou des molécules comme la pyrazolone et la quinophtalone. Les pigments sont des substances finement divisées, insolubles en particulier dans la matière polyester, utilisés pour colorer et/ou opacifier la matière dans laquelle ils sont introduits. Les principaux pigments utilisés pour colorer et/ou opacifier les polyesters, en particulier le PET, sont des oxydes métalliques comme TiO_2 , CoAl_2O_4 , Fe_2O_3 , des silicates, des polysulfides, et du noir de carbone. Les pigments sont des particules de taille comprise généralement entre 0,1 et 10 μm , et en majorité entre 0,4 et 0,8 μm . L'élimination totale de ces pigments, nécessaire pour envisager un recyclage du PET opaque, par filtration est techniquement difficile car ils sont extrêmement colmatants.

- [0014] Le recyclage des PET colorés et opaques est donc extrêmement délicat.
- [0015] La demande de brevet US 2006/0074136 décrit un procédé de dépolymérisation par glycolyse de PET coloré, en particulier issu de la récupération de bouteilles de PET colorées vertes. La charge traitée par ce procédé se présente sous forme de paillettes de PET coloré et est mise en contact avec de l'éthylène glycol dans un réacteur à une température entre 180 et 280°C pendant plusieurs heures. Le produit de glycolyse obtenu à l'issue de l'étape de dépolymérisation est purifié par passage sur charbon actif à une température supérieure à 170°C puis par extraction des colorants résiduels, en particulier les colorants de couleur jaune, par un solvant qui peut être un alcool tel que le méthanol ou un glycol tel que l'éthylène glycol. Le BHET cristallise dans le solvant d'extraction et est alors séparé par filtration.
- [0016] Dans la demande de brevet US 2015/0105532, le PET post-consommation comprenant un mélange de différents PET, comme du PET clair et des PET colorés tels que du PET bleu, du PET vert et/ou du PET ambré, sous forme de paillettes, est dépolymérisé par glycolyse en présence d'éthylène glycol et d'un catalyseur amine, dans un réacteur à 150-250°C, en mode batch. Le monomère diester alors obtenu est purifié par filtration directe, puis par adsorption sur charbon actif et enfin par passage sur résine échange d'ions, en particulier à une température de 80-90°C, avant d'être cristallisé et récupéré par filtration. La demande de brevet US 2015/0105532 divulgue un autre mode de purification du monomère diester obtenu par distillation court trajet à 200°C.
- [0017] Le brevet US 6,642,350 décrit quant à lui la purification d'une solution brute de BHET dissout dans du méthanol ou de l'éthylène glycol, comprenant au minimum une succession de mises en contact de ladite solution avec un charbon actif, une résine échangeuse d'anions et une résine échangeuse de cations, à une température entre 40 et 120°C, en particulier égale à 60°C, 65°C ou 80°C. Ce brevet montre en effet que la

mise en contact uniquement avec du charbon actif dans les conditions décrites ci-dessus ne suffit pas notamment à décolorer entièrement la solution puisqu'une couleur résiduelle, en particulier jaune, persiste alors que la coloration jaune n'apparaît plus avec une succession de passages sur charbon actif et résines échangeuses d'anions et de cations.

- [0018] Dans le brevet EP0865464, le procédé de dépolymérisation de polyester, en particulier de polyester coloré, par exemple du PET vert, comprend les étapes de dépolymérisation en présence d'un diol, en particulier d'éthylène glycol, dans un réacteur à une température comprise entre 180 et 240°C, éventuellement d'évaporation dans un évaporateur à film raclé (thin film evaporator selon le terme anglais), de dissolution dans un solvant chaud et d'une étape de filtration pour séparer les impuretés insolubles de taille supérieure à 50 µm. La faible proportion de pigments dans le PET coloré permet une séparation par filtration. Toutefois, cette technologie ne pourrait pas fonctionner avec la quantité de pigments présents dans du PET opaque, ces pigments colmatant rapidement le filtre.
- [0019] Le brevet JP3715812 décrit l'obtention de BHET raffiné à partir de PET sous forme de paillettes. L'étape de dépolymérisation consiste en la glycolyse des paillettes de PET, qui ont été préalablement prétraitées par lavage à l'eau sous forme solide, en présence d'éthylène glycol et d'un catalyseur dans un réacteur agité, à 180°C pour éliminer l'eau résiduelle puis à 195-200°C. La dépolymérisation est suivie d'une étape de pré-purification par refroidissement, filtration, adsorption et traitement sur résine échangeuse d'ions, présentée comme très importante et réalisée avant l'évaporation du glycol et la purification du BHET. D'après JP3715812, la pré-purification permet d'éviter la re-polymérisation du BHET dans les étapes subséquentes de purification. Cependant, le passage par une étape de filtration et résine échangeuse d'ions peut être extrêmement problématique lorsque la charge comprend une quantité importante de très petites particules solides comme des pigments ou/et des composés polymères autres que le PET tels que par exemple des polyoléfines, polyamides, ce qui est le cas lorsque la charge traitée comprend du PET opaque et/ou du PET préformé multicouche, en particulier en proportions conséquentes (plus de 10% poids de PET opaque et/ou de PET préformé multicouche).
- [0020] Parallèlement, le brevet EP 1 120 394 divulgue un procédé de dépolymérisation d'un polyester comprenant une étape de glycolyse en présence d'éthylène glycol et un procédé de purification d'une solution de BHET sur une résine échangeuse de cations et une résine échangeuse d'anions.
- [0021] Enfin, la demande de brevet FR 3053691 décrit un procédé de dépolymérisation d'une charge polyester comprenant du PET opaque et en particulier de 0,1 à 10% poids de pigments, par glycolyse en présence d'éthylène glycol. Un effluent de bis-

(2-hydroxyethyl) téréphtalate (BHET) purifié est obtenu après des étapes particulières de séparation et de purification par adsorption. Cependant, l'effluent BHET obtenu par le procédé de dépolymérisation décrit dans la demande FR 3053691 peut présenter des imperfections : l'effluent BHET obtenu se colore notamment rapidement malgré le passage sur une colonne d'adsorbant.

[0022] La présente invention cherche à perfectionner ces procédés de dépolymérisation par glycolyse d'une charge polyester comprenant du PET, et de préférence du PET coloré et/ou opaque, et en particulier le procédé décrit dans la demande FR 3053691, afin d'améliorer la purification, plus particulièrement la décoloration, de l'effluent diester obtenu après séparation des impuretés lourdes et solides, comme les oligomères et les pigments. L'objectif de l'invention est en effet d'obtenir un effluent diester, en particulier un effluent BHET, par dépolymérisation d'une charge polyester comprenant du PET, et de préférence du PET coloré et/ou opaque, avec une pureté élevée et d'aspect décoloré.

Résumé de l'invention

[0023] L'invention a donc pour objet un procédé de dépolymérisation d'une charge polyester comprenant du polyéthylène téréphtalate, le procédé comprenant :

[0024] a) une étape de conditionnement alimentée au moins par ladite charge polyester, pour produire un flux de charge conditionnée ;

[0025] b) une étape de dépolymérisation par glycolyse, alimentée au moins par le flux de charge conditionnée, opérée à une température comprise entre 150 et 300°C, avec un temps de séjour compris entre 0,1 et 10 h, en présence de diol avec un rapport pondéral entre la quantité totale de diol présente à l'étape b) et la quantité de diester contenu dans le flux de charge conditionnée compris entre 0,3 et 8,0, pour produire un effluent réactionnel ;

[0026] c) une étape de séparation du diol, alimentée au moins par l'effluent réactionnel issu de l'étape b), opérée à une température comprise entre 60 et 250°C et à une pression inférieure à celle de l'étape b), pour produire au moins un effluent diol et un effluent monomères liquide,

[0027] ladite étape de séparation du diol étant mise en œuvre dans une section de séparation gaz-liquide ou une succession de deux à cinq sections de séparation gaz-liquide successives, chacune des sections de séparation gaz-liquide produisant un effluent gaz et un effluent liquide, l'effluent liquide de la section antérieure alimentant la section ultérieure, l'effluent liquide issu de la dernière section de séparation gaz-liquide constituant l'effluent monomères liquide, le ou les effluent(s) gaz étant récupéré pour constituer ledit ou lesdits effluent(s) diol ;

[0028] d) une étape de séparation de l'effluent monomères liquide issu de l'étape c) en un

effluent impuretés lourdes et un effluent monomères pré-purifié, opérée à une température inférieure à 250°C et une pression inférieure à 0,001 MPa, avec un temps de séjour liquide inférieur à 10 min ; et

- [0029] e) une étape de purification de l'effluent monomères pré-purifié, comprenant une sous-étape e1) d'adsorption et une sous-étape e2) de cristallisation, et produisant au moins un effluent monomère diester purifié décoloré,
- [0030] la sous-étape e1) d'adsorption étant opérée à une température entre 50 et 200°C et une pression entre 0,1 et 1,0 MPa et mettant en œuvre au moins une section de mélange avec un solvant et au moins une section d'adsorption en présence d'au moins un adsorbant,
- [0031] la sous-étape e2) de cristallisation mettant en œuvre une section de production de solide, opérée à une température entre 0 et 100°C et à une pression entre 0,00001 et 1,00 MPa, suivie d'une section de séparation solide-liquide.
- [0032] De préférence, l'étape e) de purification de l'effluent monomères pré-purifié, du procédé selon l'invention, comprend une sous-étape e1) d'adsorption suivie d'une sous-étape e2) de cristallisation et produisant au moins un effluent monomère diester purifié décoloré et un effluent solvant usagé,
- [0033] la sous-étape e1) d'adsorption étant opérée à une température entre 50 et 200°C et une pression entre 0,1 et 1,0 MPa et mettant en œuvre au moins une section de mélange de l'effluent monomères pré-purifié issu de l'étape d) avec un solvant et au moins une section d'adsorption en présence d'au moins un adsorbant, pour obtenir un effluent monomère prétraité par adsorption,
- [0034] la sous-étape e2) de cristallisation mettant en œuvre une section de production de solide, alimentée au moins par l'effluent monomère prétraité par adsorption et opérée à une température entre 0 et 100°C et à une pression entre 0,00001 et 1,00 MPa, suivie d'une section de séparation solide-liquide, pour produire l'effluent monomère diester purifié décoloré et l'effluent solvant usagé
- [0035] Un avantage de la présente invention réside dans l'obtention, à partir d'une charge polyester comprenant au moins du polyéthylène téréphtalate (PET), en particulier du PET coloré et/ou opaque, d'un effluent de monomères diester, en particulier d'un effluent de bis(2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET), purifié et décoloré, et plus particulièrement d'un effluent de monomères diester solide purifié et de couleur blanche, présentant des paramètres de couleur exprimés dans le système de référence CIE 1976 $L^*a^*b^*$, déterminé par colorimétrie (selon la méthode ASTM D6290 2019), de préférence avec :
- [0036] - un paramètre L^* de clarté (ou luminance) proche de 100, plus particulièrement supérieur à 90,00 et de préférence supérieur à 92,00 (100,00 étant le maximum) ;
- [0037] - un paramètre a^* (correspondant à un axe vert-rouge) proche de 0, plus particu-

- lièrement entre $-1,50$ et $+1,50$ et de préférence entre $-1,00$ et $+1,00$; et
- [0038] - un paramètre b^* (correspondant à un axe bleu-jaune) proche de 0, plus particulièrement entre $-2,50$ et $+2,50$, plus particulièrement entre $-1,00$ et $+1,50$.
- [0039] Avantageusement, le procédé selon l'invention permet d'obtenir un effluent de monomères diester, en particulier d'un effluent de bis(2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET), purifié et décoloré, ne présentant aucune bande d'absorption significative (c'est-à-dire ne pouvant pas être différenciée du bruit de fond) dans la gamme des longueurs d'onde visible, c'est-à-dire entre 400 et 800 nm lorsqu'il est caractérisé par spectrométrie UV-visible.
- [0040] Un intérêt de l'invention est donc de pouvoir traiter tout type de déchets polyester, déchets qui comprennent de plus en plus de pigments et colorants, comme des PET colorés, opaques, voire multi-couches. Le procédé selon l'invention, apte à traiter notamment du PET opaque, permet de retirer les pigments et colorants et de revenir au monomère diester, en particulier au monomère bis(2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET), par réaction chimique et des étapes de purification particulières. Le monomère diester obtenu peut ensuite être repolymérisé en un polymère qui ne présente aucune différence avec un polyester vierge, en particulier un PET vierge autorisant ainsi tous les usages du PET vierge.

Liste des figures

[Fig 1]

- [0041] La [Fig.1] représente un mode de réalisation particulier de l'invention. Une charge polyester 1 comprenant du PET coloré et/ou opaque est conditionnée dans une étape a) de conditionnement. L'étape a) est également alimentée par un flux diol 11. Le flux de charge conditionnée 2 est introduit dans une étape b) de dépolymérisation par glycolyse qui est également alimentée par un autre flux diol 12.
- [0042] L'effluent réactionnel 3 obtenu après dépolymérisation est envoyé vers une étape c) de séparation du diol qui produit un effluent monomères liquide 4 et un effluent diol 10. L'effluent monomères liquide 4 est envoyé vers l'étape d) de séparation du BHET. Un appoint en diol frais 14, externe au procédé, est ajouté à l'effluent diol 10 récupéré à l'issue de l'étape c), avant d'être fractionné en un flux diol 11 qui alimente l'étape a), un autre flux diol 12 qui alimente l'étape b) et un troisième flux diol 13 qui alimente l'étape e).
- [0043] L'étape d) met en œuvre en particulier un évaporateur court-trajet pour produire un effluent monomères pré-purifié 5 et un effluent impuretés lourdes 8. L'effluent impuretés lourdes 8 peut être au moins en partie recyclé vers l'étape réactionnelle (étape b). L'effluent monomères pré-purifié 5 est envoyé vers une étape e) de purification.

[0044] Dans l'étape e) de purification, ledit effluent monomères pré-purifié 5 alimente une section d'adsorption e1) qui est également alimenté par un flux diol 13, pour produire un effluent monomère prétraité par adsorption 6. L'effluent monomère prétraité par adsorption 6 alimente ensuite une section de cristallisation e2), dans laquelle la cristallisation du monomère diester puis la séparation des cristaux formés sont mises en œuvre, pour produire un effluent monomère diester purifié décoloré 7 et un flux de solvant diol usagé 9. Eventuellement, la section de cristallisation peut également être alimenté par un solvant de cristallisation 15, par exemple par un flux de diol ou d'eau. Le flux de solvant diol usagé 9 peut éventuellement être récupéré et recyclé totalement ou partiellement aux étapes e1), a) et/ou b), et/ou éventuellement e2), le flux de solvant diol usagé 9 récupéré pouvant optionnellement être purifié avant recyclage.

[Fig 2]

[0045] La [Fig.2] représente un mode de réalisation particulier de l'invention. Une charge polyester 1 comprenant du PET coloré et/ou opaque est conditionnée dans une étape a) de conditionnement. L'étape a) est également alimentée par un flux diol 11. Le flux de charge conditionnée 2 est introduit dans une étape b) de dépolymérisation par glycolyse qui est également alimentée par un autre flux diol 12.

[0046] L'effluent réactionnel 3 obtenu après dépolymérisation est envoyé vers une étape c) de séparation du diol qui produit un effluent monomères liquide 4 et un effluent diol 10. L'effluent monomères liquide 4 est envoyé vers l'étape d) de séparation du BHET. Un appoint en diol frais 14 externe au procédé est ajouté à l'effluent diol 10 récupéré à l'issue de l'étape c), avant d'être fractionné en un flux diol 11 qui alimente l'étape a) et un autre flux diol 12 qui alimente l'étape b).

[0047] L'étape d) met en œuvre en particulier un évaporateur court-trajet pour produire un effluent monomères pré-purifié 5 et un effluent impuretés lourdes 8. L'effluent impuretés lourdes 8 peut être au moins en partie recyclé vers l'étape b) réactionnelle. L'effluent monomères pré-purifié 5 est envoyé vers une étape e) de purification.

[0048] L'étape e) de purification comprend :

[0049] - une section d'adsorption e1) alimentée par ledit effluent monomères pré-purifié 5 et un flux de solvant 13 externe au procédé, en particulier un flux d'eau, pour produire un effluent monomère prétraité par adsorption 6 ; et

[0050] - une section de cristallisation e2) alimentée par l'effluent monomère prétraité par adsorption 6, et éventuellement par un solvant de cristallisation, par exemple par un flux d'eau, et mettant en œuvre la cristallisation du monomère diester puis la séparation des cristaux formés, pour produire un effluent monomère diester purifié décoloré 7 et un flux de solvant usagé 9, en particulier un flux eau. Eventuellement, la section de cristallisation peut également être alimenté par un solvant de cristallisation 15, par exemple par un flux de diol ou d'eau. Le flux de solvant usagé 9 peut éventuellement

être récupéré et recyclé totalement ou partiellement vers la section e1), et/ou éventuellement vers la section e2), le flux de solvant usagé récupéré pouvant optionnellement être purifié avant recyclage.

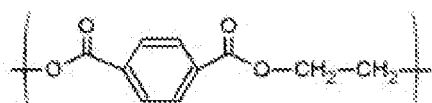
[Fig 3]

[0051] La [Fig.3] montre les spectres UV-visible déterminés pour les solides obtenus par les procédés décrits en exemple 1 (en gris) et en exemple 2 (en noir).

Description des modes de réalisation

[0052] Selon l'invention, le polyéthylène téréphtalate ou poly(téréphtalate d'éthylène), nommé encore simplement PET, a un motif élémentaire de répétition comprenant un diester (en particulier un diester d'acide téréphtalique) et de formule :

[0053]



[0054] Classiquement, le PET est obtenu par polycondensation de l'acide téréphtalique (PTA), ou du diméthyle téréphtalate (DMT), avec l'éthylène glycol.

[0055] Dans la suite du texte, l'expression « par mole de diester dans ladite charge polyester » correspond au nombre de moles de motif $-\text{[O-CO-O-(C}_6\text{H}_4\text{)-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{]-}$ dans ladite charge polyester, en particulier dans le PET compris dans la charge polyester, et qui est le motif diester notamment issu de la réaction du PTA et de l'éthylène glycol, dans le PET compris dans ladite charge polyester.

[0056] Selon l'invention, le terme « monomère » ou « monomère diester » désigne avantageusement l'unité de répétition d'un polyester de la charge polyester, en particulier du polyéthylène téréphtalate PET de la charge polyester, et définit un diester d'un diacide carboxylique, de préférence d'un diacide carboxylique aromatique et préférentiellement de l'acide téréphtalique, et d'un diol comprenant de préférence entre 2 et 12 atomes de carbone, préférentiellement entre 2 et 4 atomes de carbone, le diol préféré étant l'éthylène glycol. Plus particulièrement, le « monomère » ou « monomère diester » correspond au produit visé par le procédé selon l'invention. Ainsi selon un mode de réalisation de l'invention, le « monomère » ou « monomère diester », produit visé par l'invention, présente une formule chimique de type : $\text{HOC}_n\text{H}_{2n}\text{-CO}_2\text{-(Aro)-CO}_2\text{-C}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$, avec $n=2-12$, de préférence $n=2-4$ et $\text{-(Aro)-} = \text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-}$ représentant un cycle aromatique. De préférence, le terme « monomère » ou « monomère diester » désigne le bis(2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET), qui est le produit visé de la dépolymérisation du PET en présence d'éthylène glycol, de formule chimique $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{-CO}_2\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{OH}$, dans laquelle $\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-}$ représente un cycle aromatique.

[0057] Le terme « oligomère » désigne typiquement un polymère de petite taille, constitué généralement de 2 à 20 motifs élémentaires de répétition. Selon l'invention, le terme

« oligomère d'ester » ou « oligomère de BHET » désigne un oligomère d'ester té-réphthalate, comprenant entre 2 et 20, de préférence entre 2 et 5, motifs élémentaires de répétition de formule $-\text{[O-CO-(C}_6\text{H}_4\text{)-CO-O-C}_2\text{H}_4\text{]}-$, avec $-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ un cycle aromatique.

- [0058] Selon l'invention, les termes « diol » et « glycol » sont utilisés indifféremment et correspondent à des composés comprenant 2 groupements hydroxyle $-\text{OH}$ et comprenant de préférence entre 2 et 12 atomes de carbone, préférentiellement entre 2 et 4 atomes de carbone. Le diol préféré est l'éthylène glycol, encore appelé mono-éthylène glycol ou MEG.
- [0059] Ainsi, les flux diol ou effluent diol, mis en jeu dans les étapes du procédé de l'invention, comprennent de préférence de l'éthylène glycol (ou MEG), avantageusement en quantité supérieure à 40% poids, préférentiellement supérieure à 50% poids, de manière préférée supérieure ou égale à 60% poids, du poids total dudit flux diol ou effluent diol.
- [0060] Le terme « colorant » définit une substance soluble dans la matière polyester et utilisée pour la colorer. Le colorant peut être d'origine naturelle ou synthétique.
- [0061] Selon l'invention, le terme « pigment », plus particulièrement pigment colorant et/ou opacifiant, définit une substance finement divisée, insoluble en particulier dans la matière polyester. Les pigments sont sous forme de particules solides, de taille comprise généralement entre 0,1 et 10 μm , et en majorité entre 0,4 et 0,8 μm . Ils sont souvent de nature minérale. Les pigments généralement utilisés, notamment pour opacifier, sont des oxydes métalliques comme TiO_2 , CoAl_2O_4 , Fe_2O_3 , des silicates, des polysulfides, et du noir de carbone.
- [0062] Selon la présente invention, les expressions « compris entre ... et ... » et « entre ... et ... » sont équivalentes et signifient que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses dans la gamme de valeurs décrite. Si tel n'était pas le cas et que les valeurs limites n'étaient pas incluses dans la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente invention.
- [0063] Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètres pour une étape donnée tels que les plages de pression et les plages température peuvent être utilisées seule ou en combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage de valeurs préférées de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température plus préférées.
- [0064] Dans la suite, des modes de réalisation particuliers de l'invention peuvent être décrits. Ils pourront être mis en œuvre séparément ou combinés entre eux, sans limitation de combinaisons lorsque c'est techniquement réalisable.
- [0065] Les termes « amont » et « aval » sont à comprendre en fonction de l'écoulement général du flux dans le procédé.

[0066] Selon la présente invention, les pressions sont des pressions absolues et sont données en MPa ou MPa absolus (ou MPa abs.).

Charge

[0067] Le procédé selon l'invention est alimenté par une charge polyester comprenant du polyéthylène téréphtalate (PET), de préférence comprenant au moins du PET opaque, du PET coloré, du PET multicouche ou leurs mélanges, de manière préférée au moins du PET opaque et/ou du PET coloré, et éventuellement du PET multicouche.

[0068] Ladite charge polyester est avantageusement une charge polyester à recycler, issue des filières de collecte et de tri des déchets, en particulier des déchets plastiques. Ladite charge polyester peut provenir, par exemple, de la collecte de bouteilles, barquettes, films, résines et/ou fibres constitués de polyéthylène téréphtalate.

[0069] Avantageusement, la charge polyester comprend au moins 50% poids, de préférence au moins 70% poids, de manière préférée au moins 90% poids de polyéthylène téréphtalate (PET), le maximum étant 100% poids de PET.

[0070] De préférence, ladite charge polyester comprend au moins un PET choisi parmi le PET opaque, foncé ou coloré, multicouche et leurs mélanges. De manière très particulière, ladite charge polyester comprend au moins 10% en poids de PET opaque, de manière très préférée au moins 15% poids de PET opaque, ledit PET opaque étant avantageusement du PET opaque à recycler c'est-à-dire issu des filières de collecte et de tri. La charge polyester peut comprendre 100% en poids de PET opaque. Plus particulièrement, elle peut comprendre jusqu'à 70% poids de PET opaque.

[0071] Ladite charge polyester comprend avantageusement entre 0,1% et 10% poids de pigments, avantageusement entre 0,1 et 5% poids. Elle comprend également de préférence entre 0,005% et 1% de colorants, notamment entre 0,01 et 0,20% poids.

[0072] Dans les filières de collecte et de tri, les déchets polyester sont lavés et broyés avant de constituer la charge polyester du procédé selon l'invention.

[0073] La charge polyester peut être, en tout ou partie, sous forme de paillettes (ou flakes selon le terme anglais), dont la plus grande longueur est inférieure à 10 cm, préférentiellement comprise entre 5 et 25 mm ou sous forme de solide micronisé c'est-à-dire sous forme de particules de préférence ayant une taille comprise entre 10 micromètres (μm) et 1 mm. La charge peut également comprendre des impuretés « macroscopiques », de préférence moins de 5% poids, préférentiellement moins de 3% poids d'impuretés « macroscopiques », comme du verre, du métal, des plastiques autres que polyester (par exemple PP, PEHD...), du bois, du papier carton, des éléments minéraux. Ladite charge polyester peut également être, en tout ou partie, sous forme de fibres, telles que des fibres textiles, éventuellement prétraitées pour éliminer des fibres de coton, de polyamide, ou tout autre fibre textile autre que polyester, ou telles que des fibres de pneus, éventuellement prétraitées pour éliminer notamment des

fibres polyamide ou des résidus de caoutchouc ou de polybutadiène. Ladite charge polyester peut, en outre, comprendre du polyester issu des rebuts de production des procédés de polymérisation et/ou de transformation de la matière polyester. La charge polyester peut également comprendre des éléments utilisés comme catalyseur de polymérisation et comme agents stabilisants dans les procédés de production de PET, tels que l'antimoine, le titane, l'étain.

Étape a) de conditionnement

- [0074] Ledit procédé selon l'invention comprend une étape a) de conditionnement, alimentée au moins par ladite charge polyester, produisant un flux de charge conditionnée.
- [0075] Ladite étape a) permet notamment de chauffer et de mettre en pression ladite charge polyester aux conditions opératoires de l'étape b) de dépolymérisation.
- [0076] Dans l'étape a) de conditionnement, la charge polyester est progressivement chauffée à une température proche voire légèrement supérieure à sa température de fusion de manière à devenir au moins en partie liquide. Avantageusement, au moins 70% poids de la charge polyester, très avantageusement au moins 80% poids, de préférence au moins 90% poids, préférentiellement au moins 95% poids de la charge polyester est sous forme liquide à l'issue de l'étape a). La température à laquelle l'étape a) est mise en œuvre est avantageusement comprise entre 200 et 300°C, de préférence entre 250 et 290°C. Cette température est maintenue la plus faible possible pour minimiser la dégradation thermique du polyester, mais doit être suffisante pour fondre au moins en partie la charge polyester.
- [0077] Avantageusement, l'étape a) de conditionnement peut être opérée sous atmosphère inerte pour limiter l'introduction d'oxygène dans le système et l'oxydation de la charge polyester.
- [0078] Avantageusement, l'étape a) est mise en œuvre à une pression de préférence entre la pression atmosphérique (c'est-à-dire 0,1 MPa) et 20 MPa, de préférence entre 0,15 MPa et 10 MPa.
- [0079] Avantageusement, l'étape a) peut également être alimentée par un flux diol, de préférence un flux éthylène glycol, avec un rapport pondéral du flux diol par rapport à la charge polyester, c'est-à-dire un rapport entre le débit pondéral du flux diol qui alimente l'étape a) et le débit pondéral de la charge polyester qui alimente l'étape a), compris entre 0,03 et 6,00, de préférence entre 0,05 et 5,00, préférentiellement entre 0,10 et 4,00, de manière préférée entre 0,50 et 3,00. De manière très avantageuse, le flux diol qui alimente l'étape a) correspond à au moins une fraction de l'effluent diol issu de l'étape c) de préférence purifié, et éventuellement en mélange avec un appoint de diol frais externe au procédé selon l'invention. La mise en contact de la charge polyester avec un flux diol a pour effet d'initier la réaction de dépolymérisation de la

charge polyester, avant l'introduction dans l'étape b) de dépolymérisation. Elle permet également de réduire la viscosité de la charge polyester, ce qui facilite l'homogénéisation du mélange charge – diol et par conséquent la réaction de dépolymérisation.

[0080] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'étape a) met en œuvre une extrudeuse suivi éventuellement d'au moins un mélangeur statique ou dynamique.

[0081] De préférence, le temps de séjour dans ladite extrudeuse, défini comme le volume de ladite extrudeuse divisé par le débit volumique de charge polyester, est avantageusement inférieur ou égal à 5 min, de préférence inférieur ou égal à 2 min, et de manière préférée supérieur à 1 seconde, préférentiellement supérieur ou égal à 10 secondes. Avantageusement, l'extrudeuse permet de porter la charge polyester à une température entre 200 et 300°C, préférentiellement entre 250 et 290°C, et à une pression de préférence entre la pression atmosphérique (c'est-à-dire 0,1 MPa) et 20 MPa, de préférence entre 0,15 MPa et 10 MPa, conditions dans lesquelles ladite charge polyester est avantageusement au moins en partie fondue.

[0082] L'extrudeuse est avantageusement connectée à un système d'extraction sous vide de manière à éliminer des impuretés telles que des gaz dissous, des composés organiques légers et/ou de l'humidité présents dans la charge. Un système de filtration peut également être avantageusement mis en œuvre en sortie d'extrudeuse, et avantageusement en amont de l'étape b), pour éliminer des particules solides de taille supérieure à 40 µm, de préférence de taille inférieure à 2 cm, telles que des particules de sable. L'alimentation de la charge polyester dans l'extrudeuse est avantageusement réalisée par toutes méthodes connues de l'homme du métier, par exemple via une trémie d'alimentation, et peut avantageusement être inertée pour limiter l'introduction d'oxygène dans le système.

[0083] La charge polyester peut également avantageusement être mélangée, dans l'étape a) de conditionnement, avec au moins une fraction de l'effluent impuretés lourdes issu de l'étape d).

[0084] Le flux de charge conditionné issu de la section de conditionnement est avantageusement envoyé vers l'étape b) de dépolymérisation.

Étape b) de dépolymérisation

[0085] Le procédé selon l'invention comprend une étape b) de dépolymérisation par glycolyse avantageusement du polyéthylène téréphtalate (PET) de la charge, en présence de diol.

[0086] Le diol présent à l'étape b) sert avantageusement d'agent de dépolymérisation mais également de solvant permettant ainsi de réduire la viscosité du milieu réactionnel, facilitant les réactions et donc la dépolymérisation. Le diol présent à l'étape b) est introduit à l'étape a) ou à l'étape b) ou encore à l'étape a) et l'étape b). Le diol est

avantageusement du monoéthylène glycol.

[0087] L'étape b) de dépolymérisation est alimentée au moins par le flux de charge conditionnée issu de l'étape a) de conditionnement et éventuellement par un appoint de diol en particulier issu d'un effluent diol interne ou externe au procédé selon l'invention, et de sorte que le rapport pondéral entre la quantité pondérale totale de diol présente à l'étape b), correspondant à la somme des quantités pondérales de diol introduit à l'étape a) et/ou à l'étape b), et la quantité pondérale de diester contenu dans le flux de charge conditionnée (c'est-à-dire contenu dans la charge polyester, en particulier dans le PET de la charge polyester, la quantité pondérale de diester correspondant donc plus précisément au poids de polyester, en particulier de PET, de la charge polyester), est entre 0,3 et 8,0, de préférence entre 1,0 et 7,0, de manière préférée entre 1,5 et 6,0. En d'autres termes, l'étape b) de dépolymérisation est alimentée par le flux de charge conditionnée issu de l'étape a) de conditionnement et éventuellement par un appoint de diol, de sorte que le rapport molaire entre la quantité totale de moles de diol introduit en étape a) et/ou en étape b) par rapport à la quantité totale de moles de diester contenu dans le flux de charge conditionnée (c'est-à-dire contenu dans la charge polyester) est compris respectivement entre 1,0 et 24,0, de préférence entre 3,0 et 21,0, de manière préférée entre 4,5 et 18,0.

[0088] De préférence, l'étape b) de dépolymérisation est alimentée par le flux de charge conditionnée issu de l'étape a) et par un appoint de diol, de manière préférée un appoint d'éthylène glycol, avantageusement issu d'un effluent diol interne ou externe au procédé selon l'invention, de sorte que le rapport pondéral entre la quantité totale de diol introduit en étape b) et éventuellement en étape a) par rapport à la quantité totale de diester contenu dans le flux de charge conditionnée (c'est-à-dire contenu dans la charge polyester et donc plus précisément le poids de polyester, en particulier de PET, de la charge polyester) est compris entre 0,3 et 8,0, de préférence entre 1,0 et 7,0, de manière préférée entre 1,5 et 6,0 (c'est-à-dire un rapport molaire de diol par rapport au diester respectivement entre 1,0 et 24,0, de préférence environ entre 3,0 et 21,0, de manière préférée entre 4,5 et 18,0).

[0089] Avantageusement, l'étape b) de dépolymérisation met en œuvre une ou plusieurs sections réactionnelles, de préférence au moins deux sections réactionnelles, de manière préférée entre deux et quatre sections réactionnelles, fonctionnant de préférence en série. Chaque section réactionnelle peut comprendre un réacteur, plus particulièrement tout type de réacteur connu de l'homme du métier permettant de réaliser une réaction de dépolymérisation ou de transestérification, et de préférence un réacteur agité par un système d'agitation mécanique ou/et par boucle de recirculation ou/et par fluidisation. Dans chaque section réactionnelle, le réacteur peut éventuellement comprendre un fond conique permettant de purger les impuretés. De

manière préférée, ladite étape b) de dépolymérisation met en œuvre au moins deux sections réactionnelles, de préférence entre deux et quatre sections réactionnelles, fonctionnant en série, la (ou les) section(s) réactionnelle(s) à partir de la deuxième section réactionnelle étant opérée à une température identique ou différente entre elles, et inférieure ou égale à la température de la première section réactionnelle, de préférence inférieure et préférentiellement inférieure de 10 à 50°C, voire inférieure de 20 à 40°C, par rapport à la température de la première section réactionnelle.

- [0090] L'étape b) de dépolymérisation est opérée à une température comprise entre 150 et 300°C, de préférence entre 180 et 290°C, de manière préférée entre 210 et 270°C, en particulier en phase liquide. Avantageusement, l'étape b) est mise en œuvre avec un temps de séjour dans chaque section réactionnelle compris entre 0,1 et 10 h, de préférence entre 0,25 et 8 h, entre 0,5 et 6 h. Le temps de séjour dans une section réactionnelle est défini comme le rapport du volume de liquide de ladite section réactionnelle sur le débit volumique du flux sortant de ladite section réactionnelle.
- [0091] La pression d'opération de la(ou des) section(s) réactionnelle(s) de l'étape b) est déterminée de manière à maintenir le système réactionnel en phase liquide. Cette pression est avantageusement d'au moins 0,1 MPa, préférentiellement au moins 0,4 MPa, et de préférence inférieure à 5 MPa. Par système réactionnel, on entend l'ensemble des constituants et phases présents au sein de ladite étape b).
- [0092] La réaction de glycolyse peut être réalisée en présence ou non d'un catalyseur.
- [0093] Lorsque la réaction de glycolyse est réalisée en présence d'un catalyseur, ce dernier peut être homogène ou hétérogène et choisi parmi les catalyseurs d'estérification connus de l'homme du métier tels que les complexes oxydes et sels d'antimoine, d'étain, de titane, les alcoxydes de métaux des groupes (I) et (IV) de la classification périodique des éléments, les peroxydes organiques, les oxydes métalliques acido-basiques.
- [0094] Un catalyseur hétérogène préféré comprend avantageusement au moins 50% masse par rapport à la masse totale du catalyseur, préférentiellement au moins 70% masse, avantageusement au moins 80% masse, très avantageusement au moins 90% masse, et façon encore plus avantageuse au moins 95% masse d'une solution solide constituée de préférence d'au moins une spinelle de formule $Z_xAl_2O_{(3+x)}$ dans laquelle x est compris entre 0 (borne exclue) et 1, et Z est choisi parmi Co, Fe, Mg, Mn, Ti, Zn, et comprenant au plus 50% masse d'alumine et d'oxyde de l'élément Z. Ledit catalyseur hétérogène préféré contient avantageusement au plus 10% masse de dopants choisis parmi le silicium, le phosphore et le bore pris seul ou en mélange. Par exemple, et de manière non limitative, ladite solution solide peut être constituée d'un mélange de spinelle $ZnAl_2O_4$ et de spinelle $CoAl_2O_4$, ou bien être constituée d'un mélange de spinelle $ZnAl_2O_4$, de spinelle $MgAl_2O_4$ et de spinelle $FeAl_2O_4$, ou bien être constituée

uniquement de spinelle $ZnAl_2O_4$.

- [0095] Selon un mode particulier de l'invention, un catalyseur, de préférence choisi parmi les amines, de préférence les mono et di-amines tertiaires, comme par exemple la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA), la pentaméthyl-diéthylènetriamine (PMDETA), la triméthyl triaza cyclononane (TACN), la triéthylamine (TEA), la 4-(N,N-diméthylamino)pyridine (DMAP), la 1,4-diazabicyclo (2,2,2)octane (DABCO), la N-méthyl imidazole (NMI), et les hydroxydes d'alcalin ou alcalino-terreux, comme par exemple $Mg(OH)_2$ et $NaOH$, peut être ajouté au flux de charge conditionnée, à l'étape b) de dépolymérisation.
- [0096] De préférence, ladite étape de dépolymérisation est réalisée sans ajouter de catalyseur externe à la charge polyester.
- [0097] Ladite étape de dépolymérisation peut être avantageusement réalisée en présence d'un agent adsorbant solide sous forme de poudre ou mis en forme, dont la fonction est de capter au moins une partie des impuretés colorées, soulageant ainsi l'étape e) de purification. Ledit agent adsorbant solide est avantageusement un charbon actif.
- [0098] L'étape b) peut également être alimentée par au moins une fraction de l'effluent impuretés lourdes issu de l'étape d).
- [0099] La réaction de glycolyse permet de convertir le polyester de la charge polyester, en particulier le PET de la charge polyester, et éventuellement ses oligomères, en monomère diester et oligomères, et avantageusement le PET en au moins le monomère bis(2-hydroxyethyl) téréphtalate (BHET) et oligomères de BHET. La conversion de la charge polyester, plus particulièrement du PET de la charge polyester, dans l'étape b) de dépolymérisation est supérieure à 50%, de préférence supérieure à 70%, de manière préférée supérieure à 85%. Avantageusement, le rendement molaire en BHET est supérieur à 50%, de préférence supérieur à 70%, de manière préférée supérieur à 85%. Le rendement molaire en BHET correspond au débit molaire de BHET en sortie de l'étape b) sur le nombre de moles de diester présentes dans la charge polyester alimentant ladite étape a).
- [0100] Une boucle interne de recirculation peut avantageusement être mise en œuvre dans l'étape b), avec un soutirage d'une fraction du système réactionnel d'une section réactionnelle, la filtration de cette fraction, et la réinjection de ladite fraction filtrée dans ladite section réactionnelle de l'étape b). Cette boucle interne permet d'éliminer les impuretés solides, « macroscopiques », éventuellement comprises dans le liquide réactionnel.
- [0101] Avantageusement, l'étape b) de dépolymérisation permet d'obtenir un effluent réactionnel, avantageusement sous forme essentiellement liquide, qui est envoyé vers une étape c) de séparation du diol.

Étape c) de séparation du diol

- [0102] Le procédé selon l'invention comprend une étape c) de séparation du diol de l'effluent réactionnel issu de l'étape b). L'étape c) est donc avantageusement alimentée au moins par l'effluent réactionnel issu de l'étape b) et est opérée à une température comprise entre 60 et 250°C, à une pression inférieure à celle de l'étape b) et produisant au moins un effluent diol et un effluent monomères liquide. L'étape c) a pour fonction principale de récupérer tout ou partie du diol non réagi et/ou généré lors de l'étape de dépolymérisation.
- [0103] Avantageusement, l'étape c) est opérée à une pression inférieure à celle de l'étape b) de manière à vaporiser une fraction de l'effluent réactionnel de l'étape b) en un ou plusieurs effluent(s) gaz. Ledit ou lesdits effluent(s) gaz obtenu(s) à l'issue de l'étape c) est(sont) constitué(s) à plus de 40% poids de diol, de préférence plus de 50% poids de diol, de manière préférée plus de 60% poids de diol, le diol préféré étant l'éthylène glycol (MEG), et constitue(nt) un ou plusieurs effluent diol.
- [0104] Avantageusement, l'étape c) met en œuvre une section de séparation gaz-liquide ou une succession de sections de séparation gaz-liquide, avantageusement de deux à cinq sections de séparation successives, par exemple trois sections de séparation gaz-liquide. Chacune des sections de séparation gaz-liquide produit un effluent liquide et un effluent gaz. L'effluent liquide de la section antérieure alimente la section ultérieure. L'effluent liquide issu de la dernière section de séparation gaz-liquide constitue l'effluent monomères liquide. Le (ou les) effluents gaz est(sont) récupéré(s) pour constituer ledit ou lesdits effluent(s) diol.
- [0105] Avantageusement, au moins une fraction d'au moins un effluent gaz produit peu(ven)t être condensé(s), en particulier en au moins un effluent diol liquide. Le ou les effluent(s) diol peu(ven)t contenir d'autres composés comme des colorants, des alcools légers, de l'eau, du diéthylène glycol. Tout ou partie du ou des effluents diol issu(s) de l'étape c), maintenu(s) à l'état gazeux ou condensé(s) sous forme liquide, peu(ven)t être envoyé(s), chacun indépendamment ou en mélange, vers une étape de purification du diol pour produire au moins un effluent diol purifié préalablement à son recyclage. Eventuellement, tout ou partie du ou des effluents diol issu(s) de l'étape c), de préférence après condensation, après purification ou directement, peut avantageusement être recyclé vers l'étape a) et/ou l'étape b) et/ou envoyé à l'étape e), éventuellement en mélange avec un apport en diol externe au procédé selon l'invention.
- [0106] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les effluent(s) diol, avantageusement maintenu(s) à l'état gazeux et/ou après condensation, issus de l'étape c) est(sont) envoyé(s) vers une étape de purification pour produire, au moins, un effluent diol purifié préalablement à son recyclage en tout ou partie vers les étapes a) et/ou b) et/ou vers l'étape e). Dans ce mode de réalisation, ladite étape de purification du ou des effluent(s) diol peut comprendre, de manière non exhaustive, une adsorption sur solide

(par exemple sur charbon actif) pour éliminer les colorants et/ou une ou plusieurs distillations pour séparer les impuretés comme le diéthylène glycol, l'eau et d'autres alcools.

- [0107] Avantageusement, au moins une des sections de séparation gaz-liquide peut être mise en œuvre dans un évaporateur à film tombant ou un évaporateur à film raclé. L'étape c) peut également mettre en œuvre au moins une section de séparation mettant en œuvre une distillation court-trajet.
- [0108] L'étape c) est opérée de sorte que la température des effluents liquides soit maintenue au-dessus d'une valeur basse en deçà de laquelle le monomère diester visé précipite, et au-dessous d'une valeur haute qui dépend du ratio molaire diol/monomère et au-delà de laquelle le monomère diester re-polymérise de manière significative. La température d'opération dans l'étape c) est comprise entre 60 et 250°C, de préférence entre 90 et 220°C, de manière préférée entre 100 et 210°C. La mise en œuvre d'une succession de séparations gaz-liquide, avantageusement une succession de 2 à 5 séparations successives, est particulièrement avantageuse car elle permet d'ajuster dans chaque séparation la température de l'effluent liquide répondant aux contraintes précitées.
- [0109] La pression dans l'étape c), de préférence dans chaque section de séparation, est avantageusement ajustée pour permettre l'évaporation du diol à la température définie dans chaque section de séparation, tout en minimisant la re-polymérisation et en permettant une intégration énergétique optimale. Elle est généralement comprise entre 0,00001 et 0,2 MPa, de préférence entre 0,00004 et 0,15 MPa, de manière préférée entre 0,00004 et 0,1 MPa.
- [0110] La ou les section(s) de séparation gaz-liquide sont avantageusement agitée(s) par toute méthode connue de l'homme du métier.

Étape d) de séparation du monomère

- [0111] Le procédé selon l'invention comprend une étape d) de séparation de l'effluent monomères liquide issu de l'étape c) en un effluent impuretés lourdes et un effluent monomères pré-purifié.
- [0112] Ladite étape d) est avantageusement opérée à une température inférieure à 250°C, de manière préférée inférieure à 230°C, et de façon très préférée inférieure à 200°C, et de préférence supérieure à 110°C, et une pression inférieure à 0,001 MPa, de préférence inférieure à 0,0005 MPa, de manière préférée inférieure à 0,00005 MPa, et de préférence supérieure à 0,000001 MPa, avec un temps de séjour liquide inférieur à 10 min, de préférence inférieur à 5 min, de manière préférée inférieur à 1 min, et de préférence supérieur à 0,1 seconde.
- [0113] Cette étape d) de séparation a pour objectif de séparer le monomère diester, en particulier le BHET, qui est vaporisé, des oligomères non convertis entièrement lors de

l'étape de dépolymérisation, qui restent liquides et captent donc également les impuretés lourdes, comme les pigments, du polymère polyester non converti, d'autres polymères éventuellement présents dans la charge polyester et des catalyseurs de polymérisation, tout en minimisant la perte en monomères par re-polymérisation. Quelques oligomères peuvent être éventuellement entraînés avec le monomère, en particulier ceux de petites tailles (c'est-à-dire de faibles masses molaires, comme par exemple des dimères). Les impuretés lourdes, comme par exemple les pigments, le polymère polyester non converti, les autres polymères éventuellement présents dans la charge polyester et les catalyseurs de polymérisation, se retrouvent avantageusement avec les oligomères dans l'effluent impuretés lourdes.

- [0114] Du fait de la présence possible dans la charge polyester de catalyseurs de polymérisation, la séparation doit être réalisée avec des temps de séjour liquide très courts et à une température n'excédant pas 250°C, afin de limiter tout risque de re-polymérisation du monomère, en particulier du BHET, lors de cette étape. Une séparation par distillation atmosphérique simple n'est donc pas envisageable.
- [0115] Avantagement, l'étape d) de séparation met en œuvre un système d'évaporation à film tombant ou film raclé ou un système de distillation à court trajet à film tombant ou à film raclé, de préférence un système de distillation à court trajet à film tombant ou à film raclé.
- [0116] Une pression opératoire très faible, avantageusement inférieure à 0,001 MPa, de préférence inférieure à 0,0005 MPa, de manière préférée inférieure à 0,00005 MPa, et de préférence supérieure à 0,000001 MPa, est nécessaire pour pouvoir opérer l'étape d) à une température inférieure à 250°C, de préférence inférieure à 230°C, tout en permettant la vaporisation du monomère.
- [0117] Un inhibiteur de polymérisation peut avantageusement être mélangé à l'effluent monomères liquide avant d'alimenter ladite étape d).
- [0118] Un fluxant peut également être avantageusement mélangé à l'effluent monomères liquide avant d'alimenter ladite étape d), de manière à faciliter l'élimination des impuretés lourdes, par exemple des pigments, en fond du système d'évaporation ou de distillation court trajet. Ce fluxant doit avoir une température d'ébullition très supérieure au monomère diester visé, en particulier au BHET, dans les conditions d'opération de l'étape d). Il peut s'agir par exemple de polyéthylène glycol, ou d'oligomères du PET.
- [0119] En particulier, l'effluent impuretés lourdes comprend des pigments, des oligomères et éventuellement du BHET non séparé. L'effluent impuretés lourdes est avantageusement recyclé, en tout ou partie, vers l'étape a) de conditionnement et/ou l'étape b). Une partie dudit effluent impuretés lourdes peut avantageusement être directement recyclé à l'étape a) et/ou l'étape b), seul ou en mélange avec un effluent diol.

L'effluent impuretés lourdes peut subir avantageusement au moins une étape de purification, de manière préférée une étape de filtration préalablement à son recyclage de manière à réduire la quantité de pigments et/ou autres impuretés solides. La partie dudit effluent impuretés lourdes séparées et à forte teneur en pigments peut avantageusement être purgée du procédé et envoyée vers un système d'incinération. De préférence, une fraction dudit effluent impuretés lourdes est recyclée à l'étape a) et/ou l'étape b) sans séparation préalable des impuretés solides.

[0120] Ledit effluent monomères pré-purifié, appelé encore effluent monomères diester pré-purifié, issu de la section de séparation de l'étape d) est avantageusement envoyé vers l'étape e) de purification.

[0121] Optionnellement, ledit effluent monomères pré-purifié issu de la section de séparation de l'étape d) peut être envoyé, préalablement à l'étape e), vers une section de séparation gaz-liquide, opérée dans tout équipement connu de l'homme du métier, à une température comprise entre 100 et 250°C, de préférence entre 110 et 200°C, et de manière préférée entre 120 et 180°C, et à une pression comprise entre 0,00001 et 0,1 MPa, de préférence entre 0,00001 et 0,01 MPa, et de manière préférée entre 0,00001 et 0,001 MPa. Dans un mode de réalisation préféré de l'invention dans lequel l'étape d) de séparation est mise en œuvre dans un système d'évaporation par distillation à court trajet à film tombant ou à film raclé, ladite section optionnelle de séparation gaz-liquide est intégrée au système d'évaporation. Ladite section de séparation gaz-liquide optionnelle permet de séparer un effluent diol gazeux et un effluent monomère pré-purifié liquide, permettant de réduire encore la quantité de diol restant dans l'effluent monomères pré-purifié, voire d'éliminer le diol résiduel, en récupérant dans ledit effluent diol gazeux plus de 50% poids, de préférence plus 70% poids, de manière préférée plus de 90% poids du diol éventuellement entraîné dans l'étape d) avec l'effluent monomères pré-purifié. La quantité de monomères entraînés dans ledit effluent diol gazeux est de préférence inférieure à 1% poids, de manière préférée inférieure à 0,1% poids et de manière plus préférée inférieure à 0,01% poids par rapport à la quantité pondérale de monomères présent dans l'effluent monomères pré-purifié. Ledit effluent diol gazeux est ensuite avantageusement condensé, éventuellement prétraité dans une étape de purification seul ou en mélange avec le ou les effluent(s) diol issu(s) de l'étape c), et recyclé vers l'étape a) et/ou l'étape b) et/ou en mélange dans l'étape e). Dans le cas où le procédé comprend cette section de séparation gaz-liquide optionnelle, c'est l'effluent monomères pré-purifié liquide obtenu à l'issue de ladite section gaz-liquide optionnelle qui est envoyé vers l'étape e).

Étape e) de purification

[0122] Le procédé selon l'invention comprend une étape de purification de l'effluent monomères pré-purifié issu de l'étape d), produisant au moins un effluent monomère

diester purifié décoloré et un effluent solvant usagé.

[0123] Ladite étape e) de purification permet avantageusement d'éliminer les colorants résiduels de l'effluent monomères pré-purifié, en particulier les colorants dont le point d'ébullition est inférieur au point de coupe, c'est-à-dire aux conditions de température et pression mises en œuvre notamment dans l'étape d) de séparation du monomère. En effet, ces colorants résiduels, entraînés avec l'effluent monomères pré-purifié qu'ils colorent, peuvent être éliminés de manière efficace dans ladite étape e) de purification. L'étape e) de purification permet également d'éliminer avantageusement des impuretés résiduelles en particulier incolores, organiques ou inorganiques, éventuellement encore présentes dans l'effluent monomères pré-purifié issu de l'étape d), comme des sels résiduels, des composés dérivés du dimère de diol, en particulier du dimère d'éthylène glycol, c'est-à-dire des composés dérivés du diéthylène glycol comme les esters de diéthylène glycol (par exemple le 2-(2-hydroxyéthoxy)éthyl 2-hydroxyéthyl téréphtalate), et d'autres co-monomères du monomère diester non éliminés par distillation (par exemple des isomères de position du BHET).

[0124] L'étape e) de purification comprend une sous-étape e1) d'adsorption suivie d'une sous-étape e2) de cristallisation, les sous-étapes e1) et e2) étant décrites ci-après.

Sous-étape e1) d'adsorption

[0125] Avantageusement, la sous-étape e1) d'adsorption met en œuvre au moins une section de mélange de l'effluent monomères pré-purifié issu de l'étape d), ou optionnellement l'effluent monomère pré-purifié liquide, avec un solvant et au moins une section d'adsorption. La sous-étape e1) d'adsorption permet d'obtenir un effluent monomère prétraité par adsorption, avantageusement au moins partiellement décoloré.

[0126] La section de mélange de la sous-étape e1) permet d'obtenir un mélange monomère-solvant. Elle est alimentée par l'effluent monomères liquide pré-purifié issu de l'étape d), ou optionnellement l'effluent monomère pré-purifié liquide, et un solvant, de préférence choisi parmi l'eau, les alcools, les diols et leurs mélanges, de manière préférée parmi l'eau, les diols, par exemple l'éthylène glycol et leurs mélanges. De préférence, le solvant qui alimente la section de mélange de la sous-étape e1) comprend, de préférence consiste en, de l'eau et/ou un diol, plus particulièrement le même diol que celui utilisé pour la dépolymérisation par glycolyse, c'est-à-dire le même diol que celui qui alimente l'étape a) et/ou b), par exemple l'éthylène glycol.

[0127] Avantageusement, le solvant qui alimente la section de mélange de la sous-étape e1) comprend, de préférence consiste en, une fraction de l'effluent diol issu de l'étape c), tout ou partie d'un effluent solvant, éventuellement purifié, issu de l'effluent solvant usagé obtenu en sortie de section de séparation solide-liquide de la sous-étape e2), un appoint en solvant, de préférence diol et/ou eau, externe au procédé selon l'invention, ou leurs mélanges. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le solvant

comprend, de préférence consiste en, tout ou partie d'un effluent solvant, purifié ou non, issu de l'effluent solvant usagé obtenu en sortie de la section de séparation solide-liquide de la sous-étape e2), éventuellement complété par un appoint de solvant externe au procédé selon l'invention.

- [0128] De préférence, la quantité de solvant introduit dans la section de mélange de la sous-étape e1) est ajustée de sorte que l'effluent monomères pré-purifié, ou optionnellement l'effluent monomère pré-purifié liquide, représente entre 20 et 90% poids, préférentiellement entre 30 et 80% poids, de manière préférée entre 40 et 75% poids et de manière plus préférée encore entre 40 et 60% poids, du poids total du mélange monomère-solvant de ladite section de mélange.
- [0129] Avantagement, la section de mélange de la sous-étape e1) est opérée à une température entre 50 et 200°C, de préférence entre 70 et 170°C, et de manière préférée entre 80 et 150°C, et à une pression entre 0,1 et 1,0 MPa, de préférence entre 0,1 et 0,8 MPa, et de manière préférée entre 0,1 et 0,5 MPa. Le solvant peut être chauffé, préalablement à ladite section de mélange, de préférence à la température à laquelle la section de mélange est opérée, en particulier à une température entre 50 et 200°C, de préférence entre 70 et 170°C, et de manière préférée entre 80 et 150°C.
- [0130] La section de mélange de la sous-étape e1) peut éventuellement mettre en œuvre un mélangeur statique ou dynamique, en particulier un mélangeur statique.
- [0131] Avantagement, le mélange monomère-solvant obtenu à l'issue de la section de mélange de la sous-étape e1) alimente au moins une section d'adsorption, de préférence entre une et dix, de manière préférée entre une et quatre sections d'adsorption. Chaque section d'adsorption de la sous-étape e1) est opérée en présence d'au moins un adsorbant, avantagement à une température comprise entre 50 et 200°C, de préférence entre 70°C et 170°C, préférentiellement entre 80 et 150°C, et de manière préférée entre 80 et 120°C, et très avantagement à une pression entre 0,1 et 1,0 MPa, en particulier entre 0,1 et 0,8 MPa et plus particulièrement entre 0,1 et 0,5 MPa.
- [0132] Chaque section d'adsorption comprend avantagement au moins un adsorbant (par exemple réacteur ou colonne), et de préférence jusqu'à quatre adsorbants. Très avantagement, le temps de séjour dans chaque adsorbant est compris entre 20 minutes et 40 heures, de préférence entre 1 heure et 30 heures, de préférence entre 1 heure et 20 heures. Le temps de séjour est ici défini comme le rapport entre le volume interne de l'adsorbant et le débit volumique du mélange monomère-solvant issu de la section de mélange. Lorsque la(ou les) section(s) d'adsorption comprend(ent) plusieurs adsorbants, c'est-à-dire entre deux et quatre adsorbants, les adsorbants sont placés en série ou parallèle les uns par rapport aux autres, dans chaque section.
- [0133] Chaque section d'adsorption est opérée en présence d'au moins un adsorbant et de

préférence jusqu'à cinq adsorbants différents. Selon un mode très particulier, chaque section d'adsorption met en œuvre un ou deux adsorbants différents. Selon l'invention, des adsorbants sont dits différents lorsque leur nature et/ou leur composition et/ou leur granulométrie différente et/ou leurs caractéristiques texturales, comme le volume poreux, est(sont) différente(s). De manière préférée, des adsorbants différents sont de nature différente. Il peut en effet être avantageux d'associer plusieurs adsorbants différents, en particulier de nature différente, afin d'optimiser l'élimination des colorants résiduels qui peuvent être eux aussi de nature très différente. En effet, la charge polyester du procédé étant issue de déchets polyester, comme des déchets d'emballages en PET ou de bouteilles plastiques, elle peut comprendre un très grand nombre de PET colorés et/ou opaques et donc un très grand nombre de composés colorants différents. La coloration de l'effluent issu de l'étape d) peut également provenir d'une dégradation ou transformation de composés constituant la charge lors des étapes de conditionnement a), de dépolymérisation b), de séparation du diol c) et de séparation du monomère d).

- [0134] Lorsque la section d'adsorption comprend entre deux et cinq adsorbants différents, lesdits adsorbants différents sont en mélange ou placés en série dans ladite section d'adsorption, de préférence en série et plus préférentiellement chacun des adsorbants étant dans des adsorbants (par exemple réacteurs ou colonnes) différents placés en série ou en parallèle, de préférence en série.
- [0135] Avantagement, le(ou les) adsorbant(s) est(sont) choisi(s) parmi les charbons actifs, les alumines et les argiles. Les charbons actifs sont par exemple issus du petcoke, de la houille ou de toute autre origine fossile, ou issus de la biomasse comme le bois, la noix de coco ou toute autre source de biomasse. Différentes matières premières peuvent également être mélangées pour obtenir des charbons actifs qui peuvent être utilisés comme adsorbants dans ladite section d'adsorption. Les argiles peuvent être des hydroxydes doubles lamellaires ou des argiles naturelles ou transformées telles que celles connues de l'homme du métier sous le terme de terres décolorantes. De manière préférée, au moins un adsorbant est un charbon actif. Ainsi, lorsque la section d'adsorption comprend un seul type d'adsorbant, ledit adsorbant est un charbon actif et, lorsque la section d'adsorption comprend deux ou plus adsorbants différents, un adsorbant est un charbon actif et le(ou les) autre(s) est(sont) un autre charbon actif, une alumine et/ou une argile, de préférence un charbon actif et/ou une argile, plus particulièrement une argile.
- [0136] De préférence, chaque adsorbant a un volume poreux (V_p), déterminé par porosimétrie au mercure, supérieur ou égal à 0,25 ml/g, préférentiellement supérieur ou égal à 0,40 ml/g, de manière préférée supérieur ou égal à 0,50 ml/g, et de préférence inférieur ou égal à 5 ml/g.

- [0137] De préférence, chaque section d'adsorption de la sous-étape e1) est mise en œuvre :
- [0138] - en mode lit fixe traversé, c'est-à-dire dans au moins un adsorbant à lit fixe d'adsorbant(s), en particulier au moins une colonne d'adsorbant(s), pouvant fonctionner en mode ascendant ou descendant, de manière préférée en mode ascendant, ou
- [0139] - en mode agité avantageusement dans au moins un réacteur agité en continu, appelé encore « Continuous Stirred Tank Reactor » (CSTR) selon le terme anglo-saxon.
- [0140] Dans le cas où la section d'adsorption est mise en œuvre en mode agité dans au moins un réacteur agité de type CSTR, le ou les réacteur(s) est(sont) suivi(s) d'un système de filtration pour récupérer ledit(ou lesdits) adsorbant(s) qui est(sont) en suspension dans le liquide traité. De manière préférée, la section d'adsorption est mise en œuvre en mode lit fixe traversé.
- [0141] De préférence, dans le cas où chaque section d'adsorption comprend au moins deux adsorbants différents, les adsorbants peuvent être :
- [0142] - tous présents dans chaque colonne de la(ou des) sections d'adsorption, en mélange ou dans des lits fixes successifs, ou
- [0143] - utilisés chacun dans une sous-section d'adsorption de la(ou des) sections d'adsorption, les sous-sections étant placées en série les unes par rapport aux autres, chaque sous-section d'adsorption comprenant, de préférence étant constituée de, entre une et quatre, de préférence entre deux et quatre, colonnes d'adsorbant en lit fixe.
- [0144] Très avantageusement, chaque section d'adsorption ou chacune des sous-sections comprend plusieurs colonnes à lit fixe, en particulier au moins deux colonnes à lit fixe, de préférence entre deux et quatre colonnes à lit fixe, du(ou des) même(s) adsorbant(s). Lorsque la section d'adsorption ou la sous-section d'adsorption comprend deux colonnes du(ou des) même(s) adsorbant(s), la section d'adsorption peut fonctionner selon un fonctionnement appelé « swing » d'après le terme anglo-saxon consacré, dans lequel l'une des colonnes est en ligne tandis que l'autre colonne est en réserve. Lorsque l'adsorbant de la colonne en ligne est usé, cette colonne est isolée tandis que la colonne en réserve est mise en ligne. L'adsorbant usé de la colonne isolée peut être alors régénéré *in-situ* et/ou remplacé par de l'adsorbant frais pour à nouveau être remis en ligne une fois que l'autre colonne a été isolée. Un autre mode de fonctionnement des colonnes d'adsorbants est d'avoir au moins deux colonnes fonctionnant en série : lorsque l'adsorbant de la colonne en tête (c'est-à-dire la première colonne de la série) est usé, cette première colonne est isolée et l'adsorbant usé est régénéré *in-situ* ou remplacé par de l'adsorbant frais, ladite colonne étant ensuite remise en ligne en dernière position dans la série de colonnes et ainsi de suite. Ce fonctionnement est appelé « lead-lag » selon le terme anglo-saxon consacré. De manière très préférée, chaque section d'adsorption met en œuvre au moins deux colonnes du même

adsorbant, de préférence deux à quatre colonnes du même adsorbant, préférentiellement dans deux colonnes du même adsorbant, fonctionnant en « lead-lag ».

[0145] L'association d'au moins deux colonnes du même adsorbant permet de palier en particulier au colmatage et/ou à la saturation éventuellement rapide de l'adsorbant. La présence d'au moins deux colonnes d'adsorbant facilite en effet le remplacement et/ou la régénération de l'adsorbant, avantageusement sans arrêt de l'unité d'adsorption (e1), voire du procédé, permettant ainsi de diminuer les risques de colmatage et d'éviter les arrêts de l'unité dus à la saturation de l'adsorbant, de maîtriser les coûts et de limiter la consommation d'adsorbant, tout en assurant une production en continue de monomères diester purifié. Cette association d'au moins deux colonnes d'adsorbant, en particulier fonctionnant en « lead-lag », permet également de maximiser la capacité d'adsorption dudit adsorbant.

[0146] Dans un mode de réalisation très particulier de l'invention dans lequel chaque section d'adsorption comprend deux adsorbants différents, chaque section d'adsorption comprend très préférentiellement une première sous-section comprenant au moins deux, de préférence entre 2 et 4, colonnes à lit fixe de charbon actif, fonctionnant en swing ou en lead-lag, et une deuxième sous-section comprenant au moins deux, de préférence entre 2 et 4, colonnes d'un autre adsorbant, de manière préférée choisi parmi un autre charbon actif ou une argile, en lit fixe et fonctionnant en swing ou en lead-lag, et placée en amont ou en aval de la première sous-section de colonnes de charbon actif en lit fixe.

[0147] De préférence, chaque adsorbant est sous forme de granulés, d'extrudés ou de poudre. De manière préférée, chaque adsorbant est :

[0148] - sous forme de granulés ou d'extrudés lorsque la(ou les) sections d'adsorption est(sont) mise(s) en œuvre en mode lit fixe traversé, et

[0149] - sous forme de poudre lorsque la(ou les) sections d'adsorption est(sont) mise(s) en œuvre en réacteur agité de type CSTR.

[0150] La taille dudit au moins un adsorbant, en particulier lorsqu'il est sous forme de granulés ou d'extrudés, est telle que la plus petite dimension dudit au moins adsorbant (correspondant au diamètre du cercle circonscrit au motif des granulés ou extrudés polylobiques ou au diamètre du cylindre circonscrit au motif cylindrique des extrudés de type cylindrique ; cette dimension étant encore appelée « diamètre ») est de préférence comprise entre 0,1 et 5 mm, préférentiellement entre 0,3 et 2 mm. Par exemple, les extrudés de charbon actif de diamètre 0,8 mm commercialisés par la société Cabot Norit ou les granulés compris dans la gamme de taille entre 0,4 et 1,7 mm commercialisés par la société Chemviron peuvent convenir comme adsorbant dans la section d'adsorption de la sous-étape e1).

[0151] La sous-étape e1) d'adsorption peut avantageusement également comprendre une

phase de régénération dudit (ou desdits) adsorbant(s).

[0152] Un effluent monomère prétraité par adsorption est obtenu à l'issue de chaque section d'adsorption et alimente avantageusement la sous-étape e2) de cristallisation. Lorsque la sous-étape e1) met en œuvre plusieurs sections d'adsorption, c'est-à-dire entre deux et dix, de préférence entre deux et quatre sections d'adsorption, les effluents monomère générés en sortie des sections d'adsorption peuvent être avantageusement réunis pour constituer un effluent monomère prétraité par adsorption qui alimente ensuite la sous-étape e2) de cristallisation.

Sous-étape e2) de cristallisation

[0153] Avantageusement, la sous-étape de cristallisation e2) met en œuvre au moins une section de production de solide et au moins une section de séparation solide-liquide. La sous-étape e2) de cristallisation permet d'obtenir un effluent monomère diester purifié décoloré et un effluent solvant usagé.

[0154] Avantageusement, la sous-étape e2) de cristallisation met en œuvre une ou plusieurs opération(s) de cristallisation ou précipitation et une ou plusieurs opération(s) de séparation solide-liquide. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la sous-étape e2) de cristallisation met en œuvre une section de production de solide comme décrite ci-après, suivie d'une section de séparation solide-liquide comme détaillée plus bas. Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la sous-étape e2) de cristallisation met en œuvre plusieurs sections de production de solide, de préférence entre deux et cinq sections de production de solide, comme décrites ci-après, chacune des sections de production de solide étant suivie d'une section de séparation solide-liquide comme détaillé plus bas.

[0155] La section de production de solide de la sous-étape e2) est alimentée par l'effluent monomère prétraité par adsorption issu de la sous-étape e1). Eventuellement, la section de production de solide peut également être alimentée par un solvant de cristallisation, qui est identique ou différent du solvant introduit dans la section de mélange de la sous-étape e1). Le solvant de cristallisation est avantageusement choisi parmi l'eau, les mono-alcools, les diols, les éthers, les aldéhydes, les esters, les hydrocarbures et les mélanges d'au moins deux de ces composés appartenant à la même famille chimique ou des familles chimiques différentes. De préférence, ledit solvant de cristallisation est choisi parmi l'eau, les mono-alcools ayant entre 1 et 12 atomes de carbone, tels que le méthanol ou l'éthanol, les diols ayant entre 1 et 12 atomes de carbone, les hydrocarbures aromatiques, par exemple les composés mono-aromatiques ou les mélanges de composés mono-aromatiques, et les mélanges d'au moins deux desdits composés. Très avantageusement, ledit solvant de cristallisation est l'eau, un mono-alcool ayant entre 1 et 12 atomes de carbone, tel que le méthanol ou l'éthanol, un diol ayant entre 1 et 12 atomes de carbone, tel que l'éthylène glycol, un composé mono-aromatique, par

exemple le xylène, ou un de leurs mélanges. De manière préférée, le solvant de cristallisation est l'eau, un diol ayant entre 1 et 12 atomes de carbone, de préférence l'éthylène glycol, ou leurs mélanges.

- [0156] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le solvant de cristallisation comprend, de préférence consiste en, tout ou partie d'un effluent solvant issu de l'effluent solvant usagé obtenu à l'issue de la section de séparation solide-liquide de la sous-étape e2), purifié ou non, et éventuellement complété par un appoint de solvant externe au procédé selon l'invention.
- [0157] De préférence, lorsque du solvant de cristallisation est introduit en sous-étape e2), la quantité de solvant de cristallisation introduit dans la section de production de solide est ajustée de sorte que l'effluent monomères pré-purifié qui alimente la sous-étape e1) représente entre 1 et 75% poids, préférentiellement entre 5 et 45% poids, de manière préférée entre 15 et 35% poids, du poids total du mélange dans ladite section de production de solide (c'est-à-dire le mélange comprenant l'effluent monomères pré-purifié, le solvant introduit à la sous-étape e1) et le solvant de cristallisation introduit à la sous-étape e2)).
- [0158] Préalablement à son introduction dans la section de production de solide, tout ou partie du solvant de cristallisation peut être chauffé, de préférence à la température à laquelle la section d'adsorption est opérée, ou refroidi et en particulier amené à une température de préférence comprise entre 0 et 120°C, de préférence entre 5 et 100°C, et de manière préférée entre 10 et 90°C.
- [0159] Avantagusement, la section de production de solide de la sous-étape e2) est opérée à une température (c'est-à-dire telle que la température de l'effluent issu de ladite section de production de solide est) comprise entre 0 et 100°C, de préférence entre 5 et 80°C, et de manière préférée entre 10 et 70°C. Plus précisément, dans la section de production de solide, l'effluent monomère prétraité par adsorption, éventuellement en mélange avec le solvant de cristallisation, est refroidi de la température à laquelle est opérée la section d'adsorption, c'est-à-dire d'une température entre 50 et 200°C, de préférence entre 70°C et 170°C, préférentiellement entre 80 et 150°C, de manière préférée entre 80 et 120°C, à une température entre 0 et 100°C, de préférence entre 5 et 80°C, et de manière préférée entre 10 et 70°C.
- [0160] Le refroidissement peut être mis en œuvre selon toute méthode connue de l'homme du métier. Par exemple, en particulier en mode discontinu (mode batch selon le terme anglosaxon consacré), le refroidissement de la température peut être réalisé sans régulation de la baisse de la température (c'est-à-dire sans rampe de température imposée ; ainsi seules les températures initiale et finale sont contrôlées) ou selon au moins une rampe décroissante de température, en particulier selon une rampe décroissante de température comprise entre 5 et 30°C/heure et plus particulièrement entre

8 et 15°C/heure, ou encore selon les deux modes qui s'enchainent successivement, c'est-à-dire sans contrôle pour une part du refroidissement et selon une rampe décroissante de la température, pour une autre part du refroidissement. Selon un autre exemple, le refroidissement peut être simplement dû à l'introduction du flux à refroidir, c'est-à-dire de l'effluent monomère prétraité par adsorption issu de l'étape e1) d'adsorption ou du mélange comprenant l'effluent monomère prétraité par adsorption et le solvant de cristallisation, dans une capacité, dont le volume est avantageusement adapté au débit du flux à refroidir, maintenue à une température comprise entre 0 et 100°C, de préférence entre 5 et 80°C, et de manière préférée entre 10 et 70°C.

- [0161] La section de production de solide est avantageusement opérée à une pression comprise entre 0,00001 et 1,00 MPa, de préférence entre 0,0001 et 0,50 MPa, et de manière préférée entre 0,001 et 0,20 MPa. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la section de production de solide est opérée sous vide, de préférence à une pression entre 0,0001 et 0,10 MPa, préférentiellement entre 0,001 et 0,01 MPa. Selon un autre mode de réalisation particulier, la section de production de solide est opérée avantageusement dans un réacteur double enveloppe, à une pression entre 0,01 et 1,00 MPa, de préférence entre 0,05 et 0,20 MPa, de manière préférée à pression atmosphérique c'est-à-dire à 0,10 MPa.
- [0162] Avantageusement, la section de production de solide a pour objectif de rendre solide, c'est-à-dire de cristalliser ou précipiter, au moins en partie le monomère diester, de préférence le BHET, présent dans l'effluent monomère prétraité par adsorption issu de la sous-étape e1). Ainsi la section de production de solide comprend, de préférence consiste en, une phase de précipitation ou de cristallisation réalisée par toutes techniques de précipitation ou de cristallisation connues de l'homme du métier. De préférence, la section de production de solide est une section de cristallisation, par exemple par refroidissement ou par concentration, mise en œuvre dans tout équipement connu de l'homme du métier, tel que par exemple défini dans la revue des Techniques de L'ingénieur « Cristallisation industrielle – Aspects pratiques », réf. J2788 V1, suivie d'une séparation liquide-solide.
- [0163] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, de l'eau comme solvant de cristallisation est mélangé à l'effluent monomère prétraité par adsorption issu de la sous-étape e1) et la section de production de solide est opérée dans des conditions telles que la température de l'effluent issu de ladite section de production de solide est comprise entre 5 et 50°C, de préférence entre 10 et 40°C.
- [0164] Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le solvant de cristallisation introduit et mélangé à l'effluent monomère prétraité par adsorption issu de la sous-étape e1) est l'éthylène glycol et la section de production de solide est opérée dans des

conditions telles que la température de l'effluent issu de ladite section de production de solide est comprise entre 5 et 50°C, de préférence entre 10 et 40°C.

- [0165] Avantagement ladite section de production de solide, de préférence par cristallisation, comprend une ou plusieurs opération(s) de cristallisation, fonctionnant en série ou en parallèle, réalisée(s) en batch ou en continu, de préférence en continu.
- [0166] La section de production de solide permet d'obtenir un effluent hétérogène, comprenant une phase solide de monomère diester et une phase liquide. L'effluent hétérogène est avantageusement envoyé vers la section de séparation solide-liquide.
- [0167] Dans la section de séparation solide-liquide, le monomère diester, de préférence le BHET, avantageusement sous forme solide, en particulier sous forme de cristaux, est séparé de la phase liquide comprenant tout ou partie du solvant introduit dans la section de mélange de la sous-étape e1) et le solvant de cristallisation éventuellement introduit dans la section de production de solide. La section de séparation solide-liquide met avantageusement en œuvre tout moyen de séparation solide-liquide connu de l'homme du métier, en particulier au moins un système de filtration, de décantation et/ou de centrifugation. Le monomère diester solide ainsi séparé constitue l'effluent monomère diester purifié décoloré, la phase liquide constituant l'effluent solvant usagé.
- [0168] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'effluent monomère diester purifié décoloré, récupéré sous forme solide de préférence par filtration ou centrifugation, peut en outre subir avantageusement toutes ou certaines des opérations suivantes, réalisées une ou plusieurs fois sans ordre chronologique pré-défini : rinçage avec un solvant, identique ou différent du solvant alimentant la section de mélange ou éventuellement la section de production de solide ; filtration ou centrifugation supplémentaire ; élimination du solvant résiduel par toute méthode connue de l'homme du métier, par exemple par un séchage par évaporation ; mise en forme, par exemple en poudre ou granulé ; et stockage du solide.
- [0169] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'effluent monomère diester purifié décoloré est récupéré, de préférence par filtration ou centrifugation, dans la section de séparation solide-liquide puis est directement envoyé (c'est-à-dire sans phase de stockage du solide) vers une étape de polymérisation connue de l'homme du métier, avec éventuellement, préalablement à la réaction de polymérisation, un rinçage avec de l'eau ou un effluent diol, par exemple un effluent éthylène glycol, de préférence un rinçage avec de l'eau, de l'effluent solide de monomère diester purifié, puis le chauffage du solide rincé pour être fondu.
- [0170] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, l'étape e) de purification peut comprendre une sous-étape e2) de cristallisation suivie d'une sous-étape e1) d'adsorption, telles que décrites plus haut, en particulier dans laquelle :

- [0171] - la sous-étape e2) est alimentée l'effluent monomères pré-purifié issu de l'étape d) et éventuellement le solvant de cristallisation ;
- [0172] - la sous-étape e2) produit un solide qui alimente la sous-étape e1) ;
- [0173] - le solide produit à l'issue de la sous-étape e2) est dissous dans le solvant de la section de mélange de la sous-étape e1), pour obtenir une solution ;
- [0174] - la solution obtenue en sortie de section de mélange de la sous-étape e1) alimente la(ou les) section(s) d'adsorption de la sous-étape e1) ;
- [0175] - un effluent monomère diester purifié décoloré sous forme liquide est obtenu, le monomère diester purifié décoloré pouvant ensuite être précipité et/ou cristallisé à nouveau selon l'une quelconque des méthodes connues de l'homme du métier, de manière à obtenir un effluent monomère diester purifié décoloré sous forme solide.
- [0176] Avantageusement, l'effluent monomère diester purifié décoloré, obtenu à l'issue du procédé selon l'invention, comprend de préférence au moins 90% poids, préférentiellement au moins 95% poids, de manière préférée au moins 98% poids, de monomère diester (c'est-à-dire du produit visé par le procédé selon l'invention), de préférence de BHET. L'effluent monomère diester purifié décoloré, obtenu à l'issue du procédé selon l'invention, comprend très avantageusement moins de 5% poids, de préférence 1% poids et préférentiellement moins de 0,5% poids, d'impuretés de type ester de diacide carboxylique avec au moins un dimère ou trimère de diol, comme des composés ester dérivés du diéthylène glycol (par exemple le 2-(2-hydroxyéthoxy)éthyl 2-hydroxyéthyl téréphtalate).
- [0177] Très avantageusement, l'effluent monomère diester purifié décoloré, obtenu à l'issue du procédé selon l'invention, est un solide blanc. L'étape e) de purification qui comprend une phase de traitement par adsorption d'une solution de monomère puis une phase de cristallisation dudit monomère permet ainsi de décolorer de manière satisfaisante l'effluent monomères diester pré-purifié issu de l'étape d). En effet, les colorants éventuellement présents dans l'effluent monomères pré-purifié issu de l'étape d) restent soit piégés par l'adsorbant dans la section d'adsorption, soit solubilisés dans le solvant, ou le mélange de solvants (solvant introduit à la sous-étape e1) et celui éventuellement introduit à la sous-étape e2), pendant l'opération de production de solide et se concentrent ainsi dans l'effluent solvant usagé.
- [0178] L'effluent monomère diester purifié décoloré, obtenu à l'issue de l'étape e) de purification du procédé de l'invention, est ainsi avantageusement un solide blanc, à l'œil.
- [0179] L'effluent monomère diester purifié décoloré, obtenu à l'issue de l'étape e), peut être caractérisé par spectrométrie UV-visible afin d'identifier la présence de bandes d'absorption dans le domaine du visible, en particulier entre 400 et 800 nm. Selon cette méthode de caractérisation, l'effluent monomère diester purifié décoloré est, de manière préférée, caractérisé par spectrométrie UV-visible, en particulier entre 400 et

800 nm, avantageusement en milieu liquide, c'est-à-dire après dissolution dans un solvant adapté, de préférence entre 0,1 et 10% massique, à température ambiante (typiquement entre 15 et 30°C, notamment entre 20 et 25°C), à l'aide d'un spectromètre UV-visible de paillasse classique. L'éthanol peut être utilisé comme solvant adapté, permettant de dissoudre un échantillon de l'effluent monomère diester purifié décoloré. Une cuve de trajet optique classique de 1 cm ou 1 pouce peut être utilisée. De préférence, le spectre UV-visible de l'effluent monomère diester purifié décoloré est déterminé à l'aide d'une solution de l'effluent monomère diester purifié décoloré préparée à 5% masse dans l'éthanol et d'une cuve de trajet optique de 1 pouce. Selon cette méthode, l'effluent monomère diester purifié décoloré obtenu par le procédé selon l'invention présente avantageusement un spectre ne montrant aucune bande d'absorption significative (c'est-à-dire ne pouvant pas être différenciée du bruit de fond) dans la gamme des longueurs d'onde visible, c'est-à-dire entre 400 et 800 nm.

- [0180] L'effluent monomère diester purifié décoloré, obtenu à l'issue de l'étape e), peut aussi être caractérisé selon une méthode de colorimétrie telle que décrite dans l'ASTM D6290 2019. L'illuminant choisi est le D65, les mesures sont réalisées en réflexion et mode spéculaire exclu, observateur standard 10°. Les mesures sont exprimées dans le référentiel CIE L*a*b*. Selon la méthode de colorimétrie, l'effluent monomère diester purifié décoloré obtenu par le procédé selon l'invention présente avantageusement un système de référence CIE L*a*b* avec :
- [0181] - un paramètre L* de clarté (ou luminance) proche de 100, plus particulièrement supérieur à 90,00 et de préférence supérieur à 92,00 (100,00 étant le maximum) ;
- [0182] - un paramètre a* (correspondant à un axe vert-rouge) proche de 0, plus particulièrement entre - 1,50 et + 1,50 et de préférence entre - 1,00 et + 1,00 ; et
- [0183] - un paramètre b* (correspondant à un axe bleu-jaune) proche de 0, plus particulièrement entre - 2,50 et + 2,50, plus particulièrement entre - 1,00 et + 1,50.
- [0184] L'effluent solvant usagé comprend tout ou partie du solvant introduit dans la section de mélange de la sous-étape e1) et du solvant de cristallisation éventuellement introduit dans la section de production de solide. Il comprend également avantageusement des colorants et/ou autres impuretés résiduelles. De préférence, l'effluent solvant usagé comprend moins de 20 % poids, préférentiellement moins de 15 % poids, de manière préférée moins de 10 % poids et de manière préférée moins de 5 % poids, de monomère diester (c'est-à-dire de produit visé par le procédé selon l'invention), de préférence de monomère BHET.
- [0185] L'effluent solvant usagé peut ensuite être recyclé vers la section de mélange de la sous-étape e1) ou l'une des étapes a) et/ou b) du procédé lorsque le solvant purifié est du diol de même nature que celui utilisé pour la réaction de dépolymérisation, et/ou éventuellement vers la section e2) comme solvant de cristallisation. L'effluent solvant

usagé peut également être traité, au moins en partie, de manière à, en particulier, séparer les colorants et/ou impuretés, par exemple par adsorption, et ainsi récupérer un solvant purifié qui peut alors être recyclé vers la section de mélange de la sous-étape e1) ou l'une des étapes a) et/ou b) du procédé lorsque le solvant purifié est du diol de même nature que celui utilisé pour la réaction de dépolymérisation et/ou éventuellement vers la sous-étape e2) comme solvant de cristallisation. L'effluent solvant usagé peut aussi subir, outre la séparation des colorants et/ou impuretés, une séparation de solvants, par exemple par distillation ou décantation, lorsqu'un solvant de cristallisation est introduit à la sous-étape e2) et que le solvant de cristallisation est différent du solvant introduit à la section de mélange de la sous-étape e1), pour obtenir alors deux solvants séparés, l'un apte à être recyclé vers la section de mélange de la sous-étape e1) et le deuxième apte à être recyclé vers la section de production de solide de la sous-étape e2).

- [0186] L'effluent monomère diester purifié décoloré, obtenu à l'issue du procédé selon l'invention, peut ainsi alimenter, directement ou non, une étape de polymérisation connue de l'homme du métier en vue de produire un polymère polyester, de préférence du PET ou un co-polyester à base de PET, que rien ne distingue de la résine vierge correspondante. Ladite étape de polymérisation peut également être alimentée, en plus de l'effluent monomère diester purifié décoloré, en éthylène glycol, en acide téréphtalique ou diméthyltéréphtalate ou tout autre monomère, suivant le (co)polymère visé.
- [0187] Les figures et exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemples

- [0188] Dans les exemples suivants, les étapes a) de conditionnement, b) de dépolymérisation, c) de séparation du diol et d) de séparation du monomère sont identiques et décrites ci-dessous. Seule varie l'étape e) de purification entre les procédés des Exemples 1 (conforme à l'invention) et 2 (non conforme).
- [0189] Une charge polyester comprenant en particulier 20% poids de PET opaque est issue des filières de collecte et de tri pour être traitée.
- [0190] 4 kg/h de paillettes de ladite charge polyester comprenant 20% poids de PET opaque qui contient lui-même 6,2% poids de pigment TiO_2 , sont portés à une température de 250°C puis injectés avec 11,5 kg/h d'éthylène glycol (MEG) dans un premier réacteur agité maintenu à 250°C puis dans un deuxième et un troisième réacteur agité maintenus à 220°C. Les réacteurs sont maintenus à une pression de 0,4 MPa. Le temps de séjour, défini comme le rapport du volume liquide dans le réacteur par la somme des débits volumiques liquides entrant dans le réacteur, est fixé à 20 min dans le premier réacteur et 2,1 h dans le deuxième et dans le troisième réacteur. A la sortie du troisième réacteur, l'effluent réactionnel est constitué de 67,7 % poids de diol composé

très majoritairement d'éthylène glycol (MEG) (c'est-à-dire comprenant 95% poids ou plus de MEG), 25,8 % poids de monomère diester composé très majoritairement de bis(2-hydroxyéthyl téréphtalate (BHET) (c'est-à-dire comprenant 95% poids ou plus de BHET), 0,32 % poids de TiO_2 , et 6,1 % poids de composés lourds contenant entre autres des dimères et/ou oligomères de BHET.

[0191] Le diol présent dans l'effluent réactionnel est séparé par évaporation dans une succession de deux ballons flash à des températures allant de 180°C à 120°C et des pressions de 0,04 MPa à 0,004 MPa suivis d'un évaporateur à film raclé opéré à 175°C et 0,0005 MPa. A l'issue de cette étape d'évaporation, un flux riche en MEG de 10,46 kg/h et un flux liquide riche en BHET de 5,02 kg/h sont récupérés. Le flux riche en MEG, correspondant à un effluent diol, est envoyé à une étape de purification par distillation pour produire un flux de MEG purifié qui peut être, pour au moins une part, recyclé vers le réacteur de dépolymérisation. Le flux liquide riche en BHET, correspondant à l'effluent monomères liquide, est constitué de 79,6 % poids de monomère diester BHET, 0,6 % poids de MEG et 1,0 % poids de TiO_2 et 18,8 % poids de composés lourds contenant entre autres des dimères de BHET.

[0192] Le flux liquide riche en BHET est ensuite injecté dans un évaporateur court-trajet, autrement appelé distillation court-trajet ou short-path distillation en dénomination anglophone, opérée à une pression de 20 Pa. Une huile chaude à 215°C permet l'évaporation du BHET qui est ensuite condensé dans l'évaporateur court-trajet à 130°C pour donner un flux liquide de BHET pré-purifié (correspondant à l'effluent monomères pré-purifié). Le temps de séjour dans l'évaporateur court-trajet est de 1 min. Le flux liquide de BHET pré-purifié représente un débit de 3,8 kg/h et est récupéré comme distillat de l'évaporateur court-trajet. Il est constitué de 99 % poids de monomère diester BHET et est exempt de trace de TiO_2 . Un résidu lourd avec un débit de 1,19 kg/h est récupéré comme résidu de l'évaporateur court-trajet et est constitué de 16,7 % poids de monomère diester BHET, 79,2 % poids d'oligomères de BHET et 4,1 % poids de TiO_2 . Une partie du résidu lourd peut être purgée tandis que l'autre partie peut être recyclée vers l'étape réactionnelle.

EXEMPLE 1 – CONFORME

[0193] Sous-étape e1) d'adsorption

[0194] Le flux liquide de BHET pré-purifié et contenant 99% poids de diester BHET est comprimé jusqu'à 0,15 MPa et alimente, à un débit pondéral de 3,8 kg/h, une section de mélange qui est alimentée également par un flux d'eau. Le débit d'alimentation en eau est ajusté de sorte que ledit flux liquide de BHET pré-purifié représente 50% poids du mélange (flux liquide de BHET pré-purifié + eau). Ladite section de mélange est opérée à 90°C, à une pression de 0,15 MPa.

[0195] Le mélange obtenu alimente ensuite une section d'adsorption constituée de deux

colonnes chacune remplie d'un adsorbant (c'est-à-dire à lit fixe d'adsorbant). La section d'adsorption est opérée à 90°C, à une pression de 0,15 MPa. Une colonne est mise sous flux (c'est-à-dire qu'elle est en fonctionnement), l'autre restant en réserve. L'adsorbant utilisé pour le remplissage des deux colonnes est un charbon actif constitué d'extrudés cylindriques de 0,8 mm de diamètre, référence ROY 0.8 de la société Cabot Norit.

[0196] Le temps de séjour est fixé à 40 minutes, dans une colonne. La vitesse linéaire en fût vide est de 2,4 cm/min.

[0197] Sous-étape e2) de cristallisation

[0198] Un lot de 780 g du flux liquide obtenu à l'issue de la sous-étape e1) d'adsorption est mélangé dans une cuve agitée avec de l'eau, de manière à ce que la quantité pondérale du flux liquide de BHET pré-purifié introduit à la sous-étape e1) représente 20% poids du mélange final et la quantité d'eau introduite à la sous-étape e1) et la sous-étape e2) représente 80% poids du mélange final, et jusqu'à atteindre une température de 60°C. Le mélange maintenu sous agitation est refroidi à 50°C pendant 1h, puis est refroidi progressivement selon une rampe de 12°C/heure jusqu'à 20°C.

[0199] Des particules solides se forment au cours du refroidissement pour donner une suspension de solide dans un liquide comprenant majoritairement de l'eau. La suspension obtenue à 20°C est ensuite filtrée pour récupérer un gâteau solide et un filtrat liquide coloré. Le gâteau solide est rincé par 1,5 L d'eau. Le gâteau solide rincé est récupéré puis séché à 40°C sous vide pendant une nuit pour donner 320 g d'un solide blanc contenant 99% poids de diester BHET (détermination de la composition par chromatographie liquide).

[0200] Le solide récupéré est blanc. Une mesure par spectrométrie UV-visible est réalisée sur une solution de BHET préparée avec un prélèvement du solide blanc obtenu dissous à 5% poids dans l'éthanol. La mesure par spectrométrie UV-visible est réalisée à l'aide d'un spectromètre UV-visible de paillasse Hach DR3900 dans une cuve de trajet optique un pouce. Le spectre UV-visible obtenu ne montre aucune bande d'absorption significative sur la plage de longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm (cf. [Fig.3]).

[0201] Des mesures de colorimétrie sont également réalisées sur le BHET solide obtenu, selon la méthode ASTM D6290 2019. Un échantillon de 5 g de produit BHET solide est réduit en poudre par broyage dans un mortier. Les 5 g de BHET broyés sont disposés dans une cuve en verre de qualité optique, de diamètre 34 mm. Les mesures sont réalisées en réflexion à l'aide d'un colorimètre Konica Minolta CM-2300d et le logiciel SpectraMagic NX, dans les conditions suivantes : illuminant D65, spéculaire exclu, observateur standard 10°. Les mesures sont exprimées dans le référentiel CIE $L^*a^*b^*$. Le résultat est obtenu en moyennant les valeurs obtenues pour 10 mesures

réalisées sur l'échantillon. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

EXEMPLE 2 – NON CONFORME

- [0202] Un lot de 780 g du flux liquide de BHET pré-purifié obtenu en sortie de la distillation court-trajet est mélangé dans une cuve agitée avec de l'eau, de manière à atteindre une teneur finale de 20% poids du flux liquide BHET pré-purifié et 80% poids d'eau, et une température finale de 60°C. Le mélange maintenu sous agitation est refroidi à 50°C pendant 1h, puis est refroidi progressivement selon une rampe de 12°C/min jusqu'à 20°C.
- [0203] Des particules solides se forment au cours du refroidissement pour donner une suspension de solide dans un liquide composé très majoritairement d'eau. La suspension est ensuite filtrée pour récupérer un gâteau solide et un filtrat liquide coloré. Le gâteau solide est rincé par 1,5 L d'eau. Le gâteau solide rincé est récupéré puis séché à 40°C sous vide pendant une nuit pour donner 320 g d'un solide blanc contenant 99% poids de diester BHET.
- [0204] Une mesure par spectrométrie UV-visible est réalisée sur une solution de BHET préparée avec un prélèvement de du solide BHET blanc obtenu dissous à 5% poids dans l'éthanol. La mesure par spectrométrie UV-visible est réalisée à l'aide d'un spectromètre UV-visible de paillasse Hach DR3900 dans une cuve de trajet optique un pouce. Le spectre UV-visible obtenu montre des bandes d'absorption significatives sur la plage de longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm (cf. [Fig.3]).
- [0205] Des mesures de colorimétrie sont également réalisées sur le BHET solide obtenu, selon la méthode ASTM D6290 2019. Un échantillon de 5 g de produit BHET solide est réduit en poudre après broyage au mortier. Les 5 g de BHET sont disposés dans une cuve en verre de qualité optique, de diamètre 34 mm. Les mesures sont réalisées en réflexion à l'aide d'un colorimètre Konica Minolta CM-2300d et le logiciel SpectraMagic NX, dans les conditions suivantes : illuminant D65, spéculaire exclu, observateur standard 10°. Les mesures sont exprimées dans le référentiel CIE $L^*a^*b^*$. Le résultat est obtenu en moyennant les valeurs obtenues pour 10 mesures réalisées sur l'échantillon. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.
- [0206] Tableau 1 : Résultats des mesures de colorimétrie selon le référentiel CIE $L^*a^*b^*$, obtenus pour les solides produits à l'issue des procédés selon les exemples 1 et 2.
- [0207] [Tableaux1]

	L*	a*	b*
Exemple 1 (conforme)	93,02	0,03	1,00
Exemple 2 (non conforme)	90,02	1,21	2,22

- [0208] Les résultats des mesures (par spectrométrie UV-visible et par colorimétrie) réalisées

sur les BHET issus des procédés décrits dans les exemples 1 et 2 montrent :

- [0209] - l'absence de bande d'absorption dans la gamme du visible (400-800 nm) pour le BHET issu du procédé de l'exemple 1 alors que le BHET issu du procédé de l'exemple 2 montre des bandes d'absorption significatives sur la plage de longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm (cf. [Fig.3]) ;
- [0210] - des valeurs de colorimétrie $L^*a^*b^*$ reflétant l'obtention d'un produit selon le procédé décrit dans l'exemple 1 « plus blanc » que celui obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 2, ou du moins des valeurs de colorimétrie $L^*a^*b^*$ conformes aux valeurs $L^*a^*b^*$ visées, puisque :
- [0211] - le BHET solide obtenu selon le procédé de l'exemple 1 a une valeur L^* de 93,02 qui est supérieure à 92,00 et supérieure à celle du BHET solide obtenu selon le procédé de l'exemple 2 ($L^* = 90,02$),
- [0212] - le BHET solide obtenu selon le procédé de l'exemple 1 (conforme) a des valeurs a^* et b^* respectivement de 0,03 et 1,00 qui sont plus proches de 0 en valeur absolue que celles obtenues pour le BHET solide issu du procédé de l'exemple 2 ($a^*=1,21$ et $b^*=2,22$).
- [0213] Ainsi, le procédé décrit dans l'exemple 1, conforme à l'invention, qui comprend une étape de purification du BHET avec une étape d'adsorption suivie d'une étape de cristallisation, permet d'obtenir un BHET purifié décoloré de meilleure qualité (car mieux décoloré) qu'un BHET obtenu à l'issue d'un procédé comme décrit dans l'exemple 2 (non conforme) ne comprenant qu'une étape de cristallisation comme étape de purification.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de dépolymérisation d'une charge polyester comprenant du polyéthylène téréphtalate et entre 0,1% et 10% poids de pigments, le procédé comprenant :

- a) une étape de conditionnement alimentée au moins par ladite charge polyester, pour produire un flux de charge conditionnée ;
- b) une étape de dépolymérisation par glycolyse, alimentée au moins par le flux de charge conditionnée, opérée à une température comprise entre 150 et 300°C, avec un temps de séjour compris entre 0,1 et 10 h, en présence de diol avec un rapport pondéral entre la quantité totale de diol présente à l'étape b) et la quantité de diester contenu dans le flux de charge conditionnée compris entre 0,3 et 8,0, pour produire un effluent réactionnel ;
- c) une étape de séparation du diol, alimentée au moins par l'effluent réactionnel issu de l'étape b), opérée à une température comprise entre 60 et 250°C et à une pression inférieure à celle de l'étape b), pour produire au moins un effluent diol et un effluent monomères liquide, ladite étape de séparation du diol étant mise en œuvre dans une section de séparation gaz-liquide ou une succession de deux à cinq sections de séparation gaz-liquide successives, chacune des sections de séparation gaz-liquide produisant un effluent gaz et un effluent liquide, l'effluent liquide de la section antérieure alimentant la section ultérieure, l'effluent liquide issu de la dernière section de séparation gaz-liquide constituant l'effluent monomères liquide, le ou les effluent(s) gaz étant récupéré pour constituer ledit ou lesdits effluent(s) diol ;
- d) une étape de séparation de l'effluent monomères liquide issu de l'étape c) en un effluent impuretés lourdes et un effluent monomères pré-purifié, opérée à une température inférieure à 250°C et une pression inférieure à 0,001 MPa, avec un temps de séjour liquide inférieur à 10 min ; et
- e) une étape de purification de l'effluent monomères pré-purifié, comprenant une sous-étape e1) d'adsorption suivie d'une sous-étape e2) de cristallisation et produisant au moins un effluent monomère diester purifié décoloré et un effluent solvant usagé, la sous-étape e1) d'adsorption étant opérée à une température entre 80 et 150°C et une pression entre 0,1 et 0,5 MPa et mettant en œuvre au moins une section de mélange de l'effluent monomères pré-purifié

issu de l'étape d) avec un solvant choisi parmi les diols, l'eau et leurs mélanges, la quantité de solvant introduit dans la section de mélange étant ajustée de sorte que l'effluent monomères pré-purifié issu de l'étape d) représente entre 40 et 60% poids, du poids total du mélange de ladite section de mélange, et

au moins une section d'adsorption en présence d'au moins un adsorbant, dans laquelle au moins un adsorbant est un charbon actif, pour obtenir un effluent monomère prétraité par adsorption,

la sous-étape e2) de cristallisation mettant en œuvre une section de production de solide, alimentée au moins par l'effluent monomère prétraité par adsorption et opérée à une température entre 0 et 100°C et à une pression entre 0,00001 et 1,00 MPa, la section de production de solide étant en outre alimentée par un solvant de cristallisation qui est identique ou différent au solvant introduit dans la section de mélange de la sous-étape e1), la quantité de solvant de cristallisation introduit étant ajustée de sorte que l'effluent monomères pré-purifié qui alimente la sous-étape e1) représente entre 15 et 35% poids du poids total du mélange dans ladite section de production de solide, la section de production de solide étant suivie d'une section de séparation solide-liquide, pour produire l'effluent monomère diester purifié décoloré et l'effluent solvant usagé.

- [Revendication 2] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la section de production de solide est opérée à une température entre 5 et 80°C, de préférence entre 10 et 70°C.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la section de production de solide est opérée à une pression entre 0,0001 et 0,50 MPa, de préférence entre 0,001 et 0,20 MPa.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge polyester comprend au moins 50% poids, de préférence au moins 70% poids, de manière préférée au moins 90% poids de polyéthylène téréphtalate, et en particulier comprend du PET opaque, du PET coloré, du PET multicouche ou leurs mélanges.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge polyester comprend entre 0,1 et 5% poids de pigments, et de préférence entre 0,005% et 1% de colorants, notamment entre 0,01 et 0,2% poids de colorants.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) est mise en œuvre à une température entre 200 et 300°C, de

préférence entre 250 et 290°C, et de préférence à une pression entre 0,1 MPa et 20 MPa, de manière préférée entre 0,15 MPa et 10 MPa.

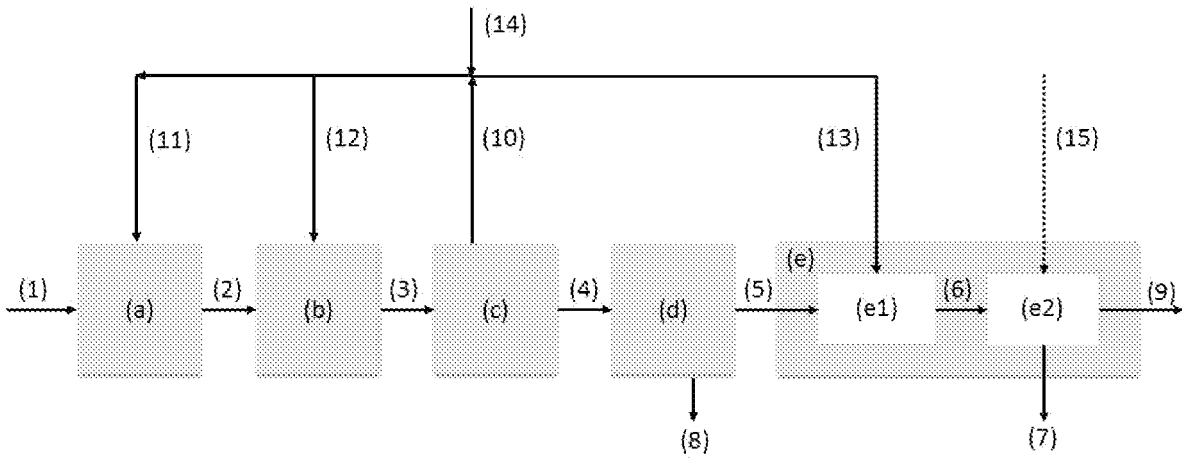
[Revendication 7]

Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) est alimentée par un flux diol avec un rapport pondéral du flux diol par rapport à la charge polyester compris entre 0,03 et 6,00, de préférence entre 0,05 et 5,00, préférentiellement entre 0,10 et 4,00, de manière préférée entre 0,50 et 3,00.

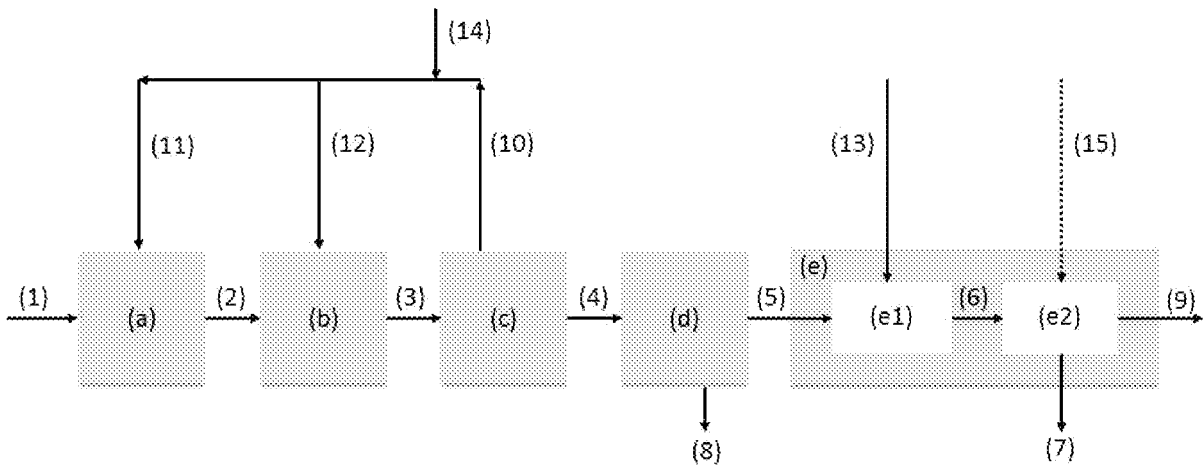
[Revendication 8]

Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le rapport pondéral entre la quantité totale de diol présente à l'étape b) et la quantité de diester contenu dans le flux de charge conditionnée est entre 1,0 et 7,0, de préférence entre 1,5 et 6,0.

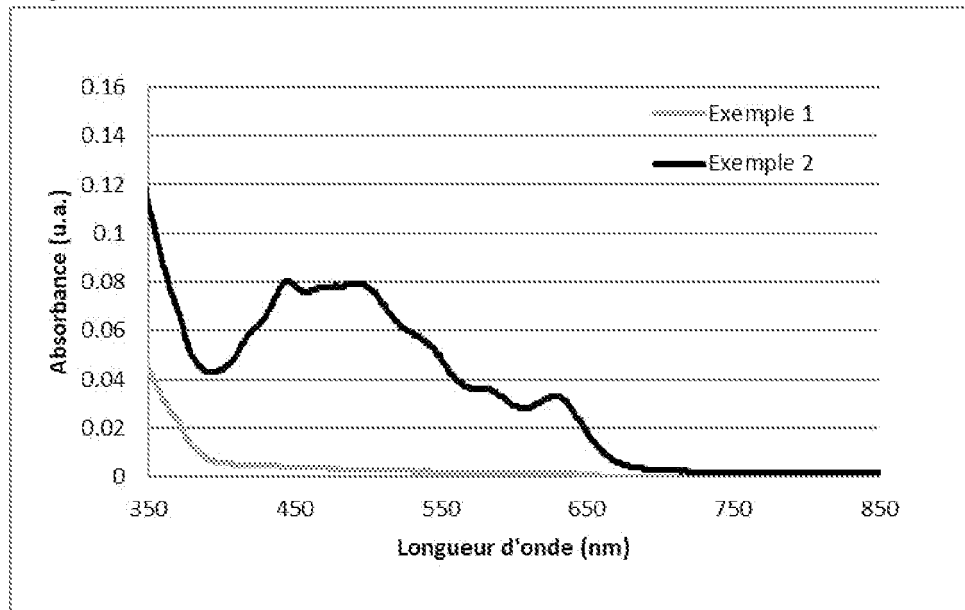
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

FR 3 053 691 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR])
12 janvier 2018 (2018-01-12)

JP 2008 088096 A (NISUKO KK)
17 avril 2008 (2008-04-17)

EP 0 597 751 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE
[FR]; BENZARIA JACQUES RAPHAEL [FR])
18 mai 1994 (1994-05-18)

CN 109 535 478 A (SINOPEC YIZHENG CHEMICAL
FIBRE CO LTD; CHINA PETROLEUM & CHEM CORP)
29 mars 2019 (2019-03-29)

US 5 635 584 A (EKART MICHAEL P [US] ET
AL) 3 juin 1997 (1997-06-03)

WO 2020/156965 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR])
6 août 2020 (2020-08-06)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT