



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2022-0119054  
(43) 공개일자 2022년08월26일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/><b>C08J 11/24</b> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/><b>C08J 11/24</b> (2013.01)<br/><b>C08J 2367/02</b> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 <b>10-2022-7022920</b></p> <p>(22) 출원일자(국제) <b>2020년12월07일</b><br/>심사청구일자 <b>없음</b></p> <p>(85) 번역문제출일자 <b>2022년07월04일</b></p> <p>(86) 국제출원번호 <b>PCT/EP2020/084850</b></p> <p>(87) 국제공개번호 <b>WO 2021/122095</b><br/>국제공개일자 <b>2021년06월24일</b></p> <p>(30) 우선권주장<br/>FR1914994 2019년12월19일 프랑스(FR)</p> | <p>(71) 출원인<br/><b>아이에프피 에너지스 누벨</b><br/>프랑스 루이-말메중 세데 92852 아브뉴 드 브와<br/>쁘레오 1 &amp; 4</p> <p>(72) 발명자<br/><b>아룬 야신</b><br/>프랑스 92852 뤼에유-말메중 세텍스 아브뉴 드 부<br/>아 뷔레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨<br/><b>메끼-베라다 아드리앙</b><br/>프랑스 92852 뤼에유-말메중 세텍스 아브뉴 드 부<br/>아 뷔레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/><b>특허법인코리아나</b></p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **폴리에틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르의 개선된 탈중합 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 당분해에 의한 탈중합 단계 전에, 및 탈중합 유출물의 정제 단계 전에, 폴리에스테르 공급 원료를 온도 및 압력의 관점에서 컨디셔닝한 후, 특히 공급 원료의 점도를 실질적으로 감소시키기 위해서 정적 또는 동적 믹서에서 디올 유출물과 혼합하는, 공급 원료의 개선된 컨디셔닝 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

Y02W 30/62 (2020.08)

(72) 발명자

**띠농 올리비에**

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

**사라 시프리아**

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

**레네귀젤 르 꼬끄 다미앵**

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

**아짐 곤담 파이바 마야라**

프랑스 69007 리옹 뤼 미셸 펠리자 0071 바띠멍 씨  
세 엘 브리토 수자

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기의 단계를 포함하는, PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 방법:

a) 컨디셔닝된 공급 원료의 스트림을 생성하기 위한 하나 이상의 컨디셔닝 섹션 및 혼합 스트림을 생성하기 위한 혼합 섹션을 구현하는 컨디셔닝 단계,

여기에서 상기 컨디셔닝 섹션은 적어도 상기 폴리에스테르 공급 원료가 공급되고, 150 내지 300 °C 의 온도에서 구현되며,

여기에서 상기 혼합 섹션은 적어도 컨디셔닝 섹션으로부터 취득되는 컨디셔닝된 공급 원료의 상기 스트림 및 디올 유출물이 공급되고, 150 내지 300 °C 의 온도에서 0.5 초 내지 20 분의 체류 시간으로, 폴리에스테르 공급 원료에 대한 디올의 중량비가 0.03 내지 3.0 이 되도록 정적 또는 동적 믹서에서 작동됨;

b) 상기 단계 b) 에 공급되는 디올의 총량이 상기 단계 b) 에 공급되는 디에스테르 1 mol 당 1 내지 20 mol 의 디올로 조정되도록 적어도 혼합 스트림 및 임의로 디올 공급물이 공급되는, 180 내지 400 °C 의 온도에서 0.1 내지 10 시간의 체류 시간으로 수행되는 당분해에 의한 탈중합 단계;

c) 적어도 단계 b) 로부터의 유출물이 공급되고, 100 내지 250 °C 의 온도에서 단계 b) 보다 낮은 압력에서 수행되는 디올의 분리, 및 디올 유출물 및 액체 단량체가 풍부한 유출물의 생성 단계,

여기에서 상기 디올 분리 단계는 액체 유출물 및 기체 유출물 및 액체 단량체가 풍부한 유출물을 생성하는 1 내지 5 개의 연속적인 기체-액체 분리 섹션에서 수행되고,

여기에서 다음 섹션에 공급되는 이전 섹션으로부터의 액체 유출물, 액체 단량체가 풍부한 유출물을 구성하는 마지막 기체-액체 분리 섹션으로부터 취득되는 액체 유출물, 기체 유출물은 모두 회수되어 디올 유출물을 구성함;

d) 250 °C 이하의 온도 및 0.001 MPa 이하의 압력에서 10 분 이하의 액체 체류 시간으로 수행되는, 단계 c) 로부터 취득되는 액체 단량체가 풍부한 유출물을 중질 불순물 유출물 및 예비 정제된 단량체 유출물로 분리하는 단계; 및

e) 흡착제의 존재하에 100 내지 250 °C 의 온도 및 0.1 내지 1.0 MPa 의 압력에서 수행되는 예비 정제된 단량체 유출물을 탈색시키고, 정제된 단량체 유출물을 생성하는 단계.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 공급 원료가 10 중량% 이상의 불투명한 PET, 바람직하게는 15 중량% 이상의 불투명한 PET 를 포함하는 PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 방법.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 공급 원료가 착색된 PET 를 포함하는 PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 방법.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 공급 원료가 0.1 중량% 내지 10 중량% 의 안료, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 안료를 포함하는 PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 방법.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a) 의 컨디셔닝 섹션이 225 내지 275 °C 의 온도에서 구현되는 PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 방법.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a) 의 컨디셔닝 섹션이 압출기에서 구현되는 PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 방법.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 섹션이 225 내지 275 °C 의 온도에서 작동되는 PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 방법.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 섹션이 3 초 내지 1 분의 체류 시간으로 구현되는 PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 방법.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 섹션이 0.1 내지 1.0 의 폴리에스테르 공급 원료에 대한 디올의 중량비로 구현되는 PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 방법.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 섹션이 정적 믹서에서 구현되는 PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 방법.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a) 의 혼합 섹션에 도입된 디올 유출물이 단계 a) 의 혼합 섹션에 도입되기 전에 과열되는 PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 방법.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a) 의 혼합 섹션에 도입된 디올 유출물이 단계 c) 로부터 수득된 디올 유출물의 분획인 PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 중합 장치에서 이를 재활용할 목적으로, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 를 포함하는 폴리에스테르, 특히 테레프탈레이트 폴리에스테르를 탈중합시키는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 방법에 관한 것으로서, 상기 공급 원료를 컨디셔닝하는 개선된 단계를 가진다.

**배경 기술**

[0002] 폴리에스테르, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 의 화학적 재활용은 폐기물의 형태로 회수된 폴리에스테르를 중합 공정에서 공급 원료로서 다시 사용될 수 있는 단량체로 분해하는 것과 관련된 수많은 연구의 주제였다.

[0003] 수많은 폴리에스테르는 물질을 수집하고 분류하기 위한 순환으로부터 생성된다. 특히, 폴리에스테르, 특히 PET 는 병, 용기, 필름, 수지 및/또는 폴리에스테르로 구성된 섬유 (예를 들어, 직물 섬유, 타이어 섬유) 의 수집으로부터 유래할 수 있다. 수집 및 분류 채널로부터 발생하는 폴리에스테르는 재활용될 폴리에스테르로서 알려져 있다.

[0004] 재활용하기 위한 PET 는 4 가지 주요 범주로 분류될 수 있다:

[0005] - 임의의 안료를 함유하지 않으며, 기계적 재활용 공정에서 사용될 수 있는, 투명 무색 PET (일반적으로 60 중량% 이상) 및 투명 청색 PET 로 주로 이루어진 투명한 PET;

[0006] - 일반적으로 최대 0.1 중량% 의 염료 또는 안료를 함유할 수 있지만, 투명 또는 반투명을 유지하는 어두운 또는 착색된 (녹색, 적색 등) PET;

- [0007] - 중합체를 불투명하게 하기 위해서 전형적으로 0.25 중량% 내지 5.0 중량% 범위의 함량으로 유의한 양의 안료를 함유하는 불투명한 PET. 불투명한 PET 는, 예를 들어 우유병과 같은 식품 용기의 제조에서, 화장, 식품 보호 또는 염료병의 제작에서 점점 더 많이 사용되고 있다;
- [0008] - 예를 들어 PET 이외의 중합체 층 또는 순수한 PET (즉, 재활용을 거치지 않은 PET) 층 사이의 재활용된 PET 층을 포함하는 다층 PET, 또는 알루미늄 필름. 다층 PET 는 열 성형 후, 용기 트레이와 같은 패키지를 제조하는데 사용된다.
- [0009] 재활용 채널을 공급하는 수집 채널은 국가마다 구조가 상이하다. 이들은 공급 스트림의 성질과 양 및 분류 기술의 함수로서 폐기물로부터 업그레이드된 플라스틱의 양을 최대화하기 위해서 변화하고 있다. 이들 공급 스트림을 재활용하기 위한 채널은 일반적으로 플레이크 형태의 컨디셔닝의 제 1 단계로 이루어지며, 그 동안에 원시 포장의 더미를 세정하고, 정제하고, 분류하고, 분쇄한 후, 다시 정제하고, 분류하여, 일반적으로 1 질량% 미만의 "거시적인" 불순물 (유리, 금속, 다른 플라스틱, 목재, 종이, 판지, 무기 원소), 바람직하게는 0.2 % 미만의 "거시적인" 불순물, 및 더욱 바람직하게는 0.05 % 미만을 함유하는 플레이크의 스트림을 제조한다.
- [0010] 이어서, 투명한 PET 플레이크는 이후에 새로운 제품 (병, 섬유, 필름) 을 제조하기 위해서 순수한 PET 와의 혼합물로서 재사용될 수 있는 압출물을 생성하기 위한 압출-여과 단계를 거칠 수 있다. 진공하에서 고체 상태 중합 (약어 SSP 로도 알려짐) 의 단계는 식품 용도에 필요하다. 이러한 유형의 재활용은 기계적 재활용으로 서 알려져 있다.
- [0011] 어두운 (또는 착색된) PET 플레이크는 또한 기계적으로 재활용될 수 있다. 그러나, 착색된 공급 스트림으로부터 형성된 압출물의 착색은 용도가 제한된다: 어두운 PET 는 일반적으로 포장 스트랩 또는 섬유를 제조하는데 사용된다. 따라서, 출구는 투명한 PET 에 비해 더 제한적이다.
- [0012] 재활용하기 위한 PET 에서 높은 함량으로 안료를 함유하는 불투명한 PET 의 존재는, 불투명한 PET 가 재활용된 PET 의 기계적 특성에 해로운 영향을 미치기 때문에, 재활용업체에 문제를 제시한다. 불투명한 PET 는 현재 착색된 PET 와 함께 수집되며, 착색된 PET 공급 스트림에서 발견된다. 불투명한 PET 에 대한 용도의 발전을 고려하여, 재활용하기 위한 착색된 PET 의 공급 스트림에서 불투명한 PET 의 함량은 현재 5 중량% 내지 20 중량 % 이며, 더욱 증가하는 경향이 있다. 몇 년 안에, 착색된 PET 공급 스트림에서 20-30 중량% 초과 불투명한 PET 의 함량을 달성하는 것이 가능해질 것이다. 그러나, 착색된 PET 공급 스트림에서 10-15 % 초과 불투명한 PET 는 재활용된 PET 의 기계적 특성에 해로운 영향을 미치며 (Impact du developpement du PET opaque blanc sur le recyclage des emballages en PET [Impact of the growth of white opaque PET on the recycling of PET packagings], preliminary report of COTREP of 5/12/13 참조), 착색된 PET 채널의 주요 출구인 섬유 형태의 재활용을 방지하는 것으로 나타났다.
- [0013] 염료는 특히 폴리에스테르 물질에 가용성인 천연 또는 합성 물질이며, 이들이 도입되는 물질을 착색하는데 사용된다. 일반적으로 사용되는 염료는 다양한 성질을 가지며, 종종 O 및 N 유형의 헤테로원자, 및 예를 들어 퀴논, 메틴 또는 아조 관능기와 같은 공액 불포화, 또는 피라졸론 및 퀴노프탈론과 같은 분자를 함유한다. 안료는, 특히 폴리에스테르 물질에 불용성이며, 이들이 도입되는 물질을 착색 및/또는 불투명하게 하는데 사용되는 미세하게 분할된 물질이다. 폴리에스테르, 특히 PET 를 착색 및/또는 불투명하게 하는데 사용되는 주요 안료는 금속 산화물, 예컨대  $TiO_2$ ,  $CoAl_2O_4$  또는  $Fe_2O_3$ , 실리케이트, 폴리술폰화이드 및 카본 블랙이다. 안료는 일반적으로 0.1 내지 10  $\mu m$  및 주로 0.4 내지 0.8  $\mu m$  의 크기를 갖는 입자이다. 불투명한 PET 의 재활용을 가정하기 위해서 필요한 여과에 의한 이들 안료의 완전한 제거는, 이들이 매우 높은 막힘 능력을 갖기 때문에 기술적으로 어렵다.
- [0014] 따라서, 착색된 및 불투명한 PET 의 재활용은 매우 문제가 된다.
- [0015] 특허 출원 US 2006/0074136 은 특허 녹색-착색된 PET 병의 회수로부터 생성되는 착색된 PET 의 당분해에 의한 탈중합 방법을 기재하고 있다. 이 방법에 의해 처리된 공급 원료는 PET 플레이크의 형태를 취하며, 180 내지 280  $^{\circ}C$  의 온도에서 수 시간 동안 반응기에서 에틸렌 글리콜과 접촉한다. 당분해 단계의 종료시에 수득되는 BHET 는 활성탄 상에서 정제하여 청색 염료와 같은 특정한 염료를 분리한 후, 알코올 또는 물로 황색 염료와 같은 잔류 염료를 추출한다. 이어서, 추출 용매 중에서 결정화하는 BHET 는 PET 중합 공정에서 사용할 수 있도록 분리한다.
- [0016] 특허 출원 US 2015/0105532 에서, 플레이크 형태의 투명한 PET, 청색 PET, 녹색 PET 및/또는 호박색 PET 와 같은 다양한 착색된 PET 의 혼합물을 포함하는 후-소비 PET 는 배치 모드에서 에틸렌 글리콜과 아민 촉매 및 알코

올의 존재하에, 150 내지 250 °C 의 반응기에서 당분해에 의해 탈중합된다. 이어서, 수득된 디에스테르 단량체는, 결정화하고 여과에 의해 회수하기 전에, 여과, 이온 교환 및/또는 활성탄을 통한 통과에 의해 정제된다.

[0017] 특허 EP 0865464 에서, 폴리에스테르, 특히 착색된 폴리에스테르, 예를 들어 녹색 PET 의 탈중합 방법은 180 내지 240 °C 의 온도의 반응기에서 디올의 존재하에 탈중합시키는 단계, 박막 증발기에서 임의적인 증발 단계, 및 뜨거운 용매에 혼합물을 용해시키는 단계를 포함하지만, 이러한 증발기가 작동되어야 하는 조건을 지정하지는 않는다. 뜨거운 희석 후에, 크기가 50 μm 초과인 불용성 불순물을 분리하기 위한 여과 단계가 이어진다. 착색된 PET 에서의 낮은 비율의 안료는 여과에 의한 분리를 가능하게 한다. 그러나, 이러한 기술은 이들 안료가 필터를 빠르게 차단하기 때문에, 불투명한 PET 에 존재하는 안료의 양으로 작동할 수 없다.

[0018] 특허 JP 3715812 는 플레이크 형태의 PET 로부터 정제된 BHET 의 생성을 기재하고 있다. 탈중합 단계는 잔류 물을 제거하기 위한 180 °C, 이어서 195-200 °C 의 교반 반응기에서 에틸렌 글리콜 및 촉매의 존재하에 고체 형태로 물로 세정하여 전처리한 PET 플레이크의 당분해로 이루어진다. 탈중합 후에, 냉각, 여과, 흡착 및 이온 교환 수지 상에서의 처리에 의한 예비 정제 단계가 이어지며, 이는 글리콜의 증발 및 BHET 의 정제 전에 수행되는 것이 매우 중요한 것으로 제시된다. 예비 정제는 후속 정제 단계에서 BHET 의 재중합을 방지하는 것을 가능하게 한다. 그러나, 공급 원료가 다량의 매우 작은 고체 입자, 예컨대 안료, 및/또는 PET 이외의 중합체 화합물, 예를 들어 폴리올레핀 또는 폴리아미드를 포함하는 경우, 여과 및 이온 교환 수지의 단계를 통한 선행은 매우 문제가 될 수 있으며, 이것은 처리된 공급 원료가 불투명한 PET 및/또는 다층의 예비 성형된 PET를 특히 상당한 비율 (10 중량% 초과)의 불투명한 PET 및/또는 다층의 예비 성형된 PET) 로 포함하는 경우이다.

[0019] 동시에, 특허 EP 1 120 394 는 에틸렌 글리콜의 존재하에서 당분해 단계를 포함하는 폴리에스테르의 탈중합 방법, 및 양이온 교환 수지 및 음이온 교환 수지 상에서 비스(2-히드록시에틸) 테레프탈레이트의 용액의 정제 방법을 개시하고 있다.

[0020] 마지막으로, 특허 출원 FR 3053691 은 에틸렌 글리콜의 존재하에서 당분해에 의한, 불투명한 PET 및 특히 0.1 중량% 내지 10 중량% 의 안료를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 방법을 기재하고 있다. 정제된 비스(2-히드록시에틸) 테레프탈레이트 (BHET) 유출물은 특정한 분리 및 정제 단계 후에 수득된다. 상기 특허 출원은 탈중합 반응을 개시하기 위해서, 공급 원료의 컨디셔닝의 제 1 단계에서 반응성 압출의 가능성을 구상하고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0021] 본 발명은 특히 폴리에스테르 공급 원료의 컨디셔닝 단계 및 탈중합 단계에 이의 도입의 업스트림에서 하나 이상의 디올 유출물과의 이의 혼합 단계를 개선하기 위해서, PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 당분해에 의한 이들 탈중합 방법, 및 특히 특허 출원 FR 3053691 의 방법을 개선하는 것을 추구한다.

### 과제의 해결 수단

[0022] 따라서, 본 발명의 요지는 하기의 단계를 포함하는, PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 방법이다:

[0023] a) 컨디셔닝된 공급 원료의 스트림을 생성하기 위한 하나 이상의 컨디셔닝 섹션 및 혼합 스트림을 생성하기 위한 혼합 섹션을 구현하는 컨디셔닝 단계,

[0024] 여기에서 상기 컨디셔닝 섹션은 적어도 상기 폴리에스테르 공급 원료가 공급되고, 150 내지 300 °C 의 온도에서 구현되며,

[0025] 여기에서 상기 혼합 섹션은 적어도 컨디셔닝 섹션으로부터 수득되는 컨디셔닝된 공급 원료의 상기 스트림 및 디올 유출물이 공급되고, 150 내지 300 °C 의 온도에서 0.5 초 내지 20 분의 체류 시간으로, 폴리에스테르 공급 원료에 대한 디올의 중량비가 0.03 내지 3.0 이 되도록 정적 또는 동적 믹서에서 작동됨;

[0026] b) 상기 단계 b) 에 공급되는 디올의 총량이 상기 단계 b) 에 공급되는 디에스테르 1 mol 당 1 내지 20 mol 의 디올로 조정되도록 적어도 혼합 스트림 및 임의로 디올 공급물이 공급되는, 180 내지 400 °C 의 온도에서 0.1

내지 10 시간의 체류 시간으로 수행되는 당분해에 의한 탈중합 단계;

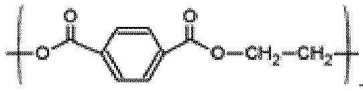
- [0027] c) 적어도 단계 b)로부터의 유출물이 공급되고, 100 내지 250 °C 의 온도에서 단계 b) 보다 낮은 압력에서 수행되는 디올의 분리, 및 디올 유출물 및 액체 단량체가 풍부한 유출물의 생성 단계,
- [0028] 여기에서 상기 디올 분리 단계는 1 내지 5 개의 연속적인 기체-액체 분리 섹션에서 수행되고, 이전 섹션으로부터의 액체 유출물은 다음 섹션에 공급되며, 디올 유출물 및 액체 단량체가 풍부한 유출물을 생성함;
- [0029] d) 250 °C 이하의 온도 및 0.001 MPa 이하의 압력에서 10 분 이하의 액체 체류 시간으로 수행되는, 단계 c) 로부터 수득되는 액체 단량체가 풍부한 유출물을 중질 불순물 유출물 및 예비 정제된 단량체 유출물로 분리하는 단계; 및
- [0030] e) 흡착제의 존재하에 100 내지 250 °C 의 온도 및 0.1 내지 1.0 MPa 의 압력에서 수행되는 예비 정제된 단량체 유출물을 탈색시키고, 정제된 단량체 유출물을 생성하는 단계.
- [0031] 본 발명의 하나의 이점은 폴리에스테르 공급 원료의 컨디셔닝 단계를 개선하여, 반응 섹션에서 폴리에스테르 공급 원료와 하나 이상의 디올 유출물의 혼합물의 균질화를 용이하게 하고, 반응 섹션에서 및 특히 컨디셔닝 장치에 직접 연결된 반응기에서 효과적인 점도를 수득하며, 이는 이러한 반응기에서 특히 3000 W/m<sup>2</sup> 미만의 합리적인 교반력을 사용하는 것을 가능하게 한다는 것이다. 따라서, 이러한 방법은 반응 섹션에서 공급 원료와 하나 이상의 디올 유출물의 혼합물의 균질화를 개선하는 것을 가능하게 하며, 이는 탈중합 효율을 개선하고, 동시에 반응 섹션에서 이러한 균질화에 필요한 교반력을 감소시키는 것을 가능하게 한다.
- [0032] 탈중합 반응기에서 시약의 양호한 혼합 및 균질화를 보장하기 위해서, 최적의 교반 및 특히 가능한 한 높은 체류 시간 대 혼합 시간의 비율 ( $t^* = t_s/t_m$ ), 바람직하게는  $t^*$  가 10 초과 ( $t^* > 10$ ) 인 것을 제공하는 것이 필요하다. 혼합 시간은 교반 헤드의 유형, 혼합물의 점도 및 교반력과 같은 여러 매개변수에 따라 달라진다. 짧은 체류 시간의 경우, 기준  $t^* > 10$  을 충족하기 위해서 높은 교반력을 제공하는 것이 종종 필요하다. 본 발명은 탈중합 반응기의 업스트림에서 공급 원료의 점도를 유의하게 감소시킴으로써, 그리고 생성물 사이에 최대 95 % 의 혼합 (또는 심지어 그 이상) 을 달성함으로써, 즉, 반응기의 업스트림에서 화합물의 실질적으로 전체 균질화를 달성함으로써, 공정에 유연성을 제공하며, 기준  $t^* > 10$  이 충족되는 것을 보장한다. 이어서, 반응 매질의 교반은 하나의 생성물을 다른 생성물에 분산시키고 혼합하는 것보다 반응기에서 균질성을 유지하는 것에 전념한다. 따라서, 본 발명은 또한 당업자에 의해 허용되는 것으로 간주되는, 탈중합 반응기에서 합리적인 교반력 (P), 바람직하게는 3000 W/m<sup>2</sup> 미만 ( $P < 3000 \text{ W/m}^2$ ), 및 특히 500 내지 2000 W/m<sup>2</sup> 의 교반력을 사용하는 것을 가능하게 한다.
- [0033] 본 발명은 또한 탈중합 반응기에의 공급 원료의 도입을 단순화하는 것을 가능하게 한다. 공급 원료가 매우 점성인 경우에는, 용융된 PET (500-1000 Pa.s) 를 사용한 경우와 같이, 반응기에의 이의 도입은 특히 탈응집기 또는 전용 분산 교반 헤드와 같은 적합한 시스템의 설치와 함께, 특정한 예방책을 필요로 한다. 본 발명은 생성물의 개선된 균질화 및 컨디셔닝 단계에서의 점도의 감소에 의해 도입 시스템을 단순화하는 것을 가능하게 한다.
- [0034] 마지막으로, 본 발명의 하나의 이점은, 점점 더 많은 안료, 염료, 및 청색, 착색된, 불투명한 및 다층의 PET 와 같은 다른 중합체를 포함하는 임의의 유형의 폴리에스테르 폐기물을 처리할 수 있다는 것이다. 불투명한 PET 를 처리할 수 있는 본 발명에 따른 방법은 안료, 염료 및 다른 중합체를 제거하고, 화학 반응에 의해 디에스테르 단량체로 복귀시키는 것을 가능하게 한다. 이어서, 이 단량체는 순수한 폴리에스테르, 특히 순수한 PET 와 차이를 나타내지 않는 중합체로 재중합되고, 따라서 순수한 PET 의 모든 사용을 허용할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0035] 도 1 은 공급 원료 (1) 를 컨디셔닝하기 위한 압출기 (a1), 이어서 에틸렌 글리콜 (2) 이 또한 공급되는 정적 믹서 (a2) 를 포함하는, PET 를 포함하는 공급 원료 (1) 를 컨디셔닝하는 단계 (a); 컨디셔닝 단계로부터 수득된 혼합물 및 디올 유출물 (3) 이 공급되는 탈중합 단계 (b); 디올 유출물 (3) 을 회수하기 위한 디올 분리 단계 (c); 중질 불순물 (5) 을 제거하기 위한 BHET 디에스테르 분리 단계 (d); 및 정제된 BHET 유출물 (4) 을 회수하기 위한 흡착에 의한 탈색 단계 (e) 를 포함하는 본 발명에 따른 방법의 하나의 구현예를 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0036] 본 발명에 따르면, 간단히 PET 로도 알려진 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)는 하기 화학식의 기본적인 반복 단위를 가진다:



[0037]

[0038] 통상적으로, PET 는 테레프탈산 (PTA) 또는 디메틸 테레프탈레이트 (DMT) 와 에틸렌 글리콜의 중축합에 의해 수득된다. 이하의 본문에서, 표현 "상기 폴리에스테르 공급 원료에서의 디에스테르 1 mol 당" 은  $-[O-CO-O-(C_6H_4)-CO-O-CH_2-CH_2]-$  단위의 몰 수에 상응하며, 이는 상기 폴리에스테르 공급 원료에 포함되는 PET 에서, PTA 와 에틸렌 글리콜의 반응으로부터 수득되는 디에스테르 단위이다.

[0039] 본 발명에 따르면, 용어 "단량체" 또는 "디에스테르 단량체" 는 유리하게는 화학식  $HOC_2H_4-CO_2-(C_6H_4)-CO_2-C_2H_4OH$  ( $-(C_6H_4)-$  는 방향족 고리를 나타낸다) 의 비스(2-히드록시에틸) 테레프탈레이트 (BHET) 를 나타내며, 이는 상기 폴리에스테르 공급 원료에 포함되는 PET 에서, PTA 와 에틸렌 글리콜의 반응으로부터 수득되는 디에스테르 단위이다.

[0040] 용어 "올리고머" 는 전형적으로 2 내지 20 개의 기본적인 반복 단위로 일반적으로 이루어지는 작은 크기의 중합체를 나타낸다. 본 발명에 따르면, 용어 "에스테르 올리고머" 또는 "BHET 올리고머" 는 2 내지 20 개, 바람직하게는 2 내지 5 개의 화학식  $-[O-CO-(C_6H_4)-CO-O-C_2H_4]-$  ( $-(C_6H_4)-$  는 방향족 고리이다) 의 기본적인 반복 단위를 포함하는 테레프탈레이트 에스테르 올리고머를 나타낸다.

[0041] 본 발명에 따르면, 용어 "디올" 및 "글리콜" 은 동등하게 사용되며, 2 개의 히드록실기  $-OH$  를 함유하는 화합물에 상응한다. 바람직한 디올은 모노에틸렌 글리콜 또는 MEG 로도 알려진 에틸렌 글리콜이다.

[0042] 따라서, 본 발명의 방법의 단계에서 사용되는 디올 또는 디올 유출물 스트림은 바람직하게는 에틸렌 글리콜 (또는 MEG) 을 매우 우세한 양으로, 즉, MEG 가 상기 디올 또는 디올 유출물 스트림의 총 중량에 대해서 95 중량% 이상을 나타내도록 포함한다.

[0043] 용어 "염료" 는, 폴리에스테르 물질에 가용성이며, 이것을 착색하는데 사용되는 물질을 정의한다. 염료는 천연 또는 합성 기원일 수 있다.

[0044] 본 발명에 따르면, 용어 "안료", 보다 구체적으로 착색 및/또는 불투명한 안료는 특히 폴리에스테르 물질에 불용성인 미세하게 분할된 물질을 정의한다. 안료는 일반적으로 0.1 내지 10  $\mu m$ , 및 주로 0.4 내지 0.8  $\mu m$  의 크기를 갖는 고체 입자의 형태이다. 이들은 종종 무기 성질을 가진다. 특히 불투명화를 위해 일반적으로 사용되는 안료는 금속 산화물, 예컨대  $TiO_2$ ,  $CoAl_2O_4$  또는  $Fe_2O_3$ , 실리케이트, 폴리술폰화이드 및 카본 블랙이다.

[0045] 본 발명에 따르면, 표현 "~ 사이" 는 간격의 제한 값이 기재된 값의 범위에 포함된다는 것을 의미한다. 이러한 경우가 아니며, 제한 값이 기재된 범위에 포함되지 않은 경우, 이러한 설명은 본 발명에 의해 제공될 것이다.

[0046] 이하의 본문에서, 본 발명의 특정한 및/또는 바람직한 구현예가 설명될 수 있다. 이들은 개별적으로 구현될 수 있거나, 또는 기술적으로 가능한 경우 조합의 제한없이 함께 조합될 수 있다.

[0047] **공급 원료**

[0048] 본 발명에 따른 방법은 하나 이상의 폴리에스테르, 즉, 주쇄의 반복 단위가 에스테르 관능기를 함유하는 중합체를 포함하고, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 를 포함하며, 바람직하게는 적어도 착색된 PET 및/또는 불투명한 PET 를 포함하는 폴리에스테르 공급 원료가 공급된다.

[0049] 상기 폴리에스테르 공급 원료는 유리하게는 폐기물 수집 및 분류 채널, 특히 플라스틱 폐기물로부터 수득되는, 재활용하기 위한 폴리에스테르의 공급 원료이다. 상기 폴리에스테르 공급 원료는, 예를 들어 병, 용기 트레이, 필름, 수지 및/또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트로 이루어진 섬유의 수집으로부터 유래할 수 있다.

[0050] 유리하게는, 폴리에스테르 공급 원료는 50 중량% 이상, 바람직하게는 70 중량% 이상, 및 바람직한 방식에서는 90 중량% 이상의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 를 포함한다.

- [0051] 바람직하게는, 상기 폴리에스테르 공급 원료는 착색된, 불투명한, 어두운 및 다층의 PET, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 하나 이상의 PET 를 포함한다. 상기 폴리에스테르 공급 원료는 매우 특히 10 중량% 이상의 불투명한 PET, 매우 바람직하게는 15 중량% 이상의 불투명한 PET 를 포함하며, 상기 불투명한 PET 는 유리하게는 재활용하기 위한, 즉, 수집 및 분류 채널로부터 수득되는 불투명한 PET 이다.
- [0052] 상기 폴리에스테르 공급 원료는 유리하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 유리하게는 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 안료를 포함한다. 특히, 이것은 또한 0.05 중량% 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 0.2 중량% 의 염료를 포함할 수 있다.
- [0053] 수집 및 분류 채널에서, 폴리에스테르 폐기물은 본 발명에 따른 방법의 폴리에스테르 공급 원료를 구성하기 전에, 세정 및 분쇄된다.
- [0054] 폴리에스테르 공급 원료는 전체적으로 또는 부분적으로 가장 긴 길이가 10 cm 미만, 바람직하게는 5 내지 25 mm 인 플레이크의 형태, 또는 미분화된 고체 형태, 즉, 바람직하게는 크기가 10 마이크론 내지 1 mm 인 입자의 형태일 수 있다. 공급 원료는 또한 거시적인 불순물, 바람직하게는 유리, 금속, 폴리에스테르 이외의 플라스틱 (예를 들어 PP, PEHD 등), 목재, 종이, 판지 또는 무기 원소와 같은 거시적인 불순물을 5 중량% 미만, 바람직하게는 3 중량% 미만으로 포함할 수 있다. 상기 폴리에스테르 공급 원료는 또한 전체적으로 또는 부분적으로 코튼 또는 폴리아미드 섬유 또는 폴리에스테르 이외의 임의의 직물 섬유를 제거하기 위해서 임의로 전처리되는 직물 섬유, 또는 특히 폴리아미드 섬유 또는 고무 또는 폴리부타디엔 잔류물을 제거하기 위해서 임의로 전처리되는 타이어 섬유와 같은 섬유의 형태일 수 있다. 상기 폴리에스테르 공급 원료는 또한 폴리에스테르 중합 및/또는 전환 공정의 제조 거부로부터 수득되는 폴리에스테르를 포함할 수 있다. 폴리에스테르 공급 원료는 또한 안티몬, 티탄 또는 주석과 같은, PET 제조 공정에서 중합 촉매로서 및 안정화제로서 사용되는 원소를 포함할 수 있다.
- [0055] **컨디셔닝 단계 a)**
- [0056] 본 발명에 따른 상기 방법은 적어도, 바람직하게는 단독으로, 컨디셔닝 섹션 및 혼합 섹션을 포함하고 컨디셔닝된 공급 원료의 스트림을 생성하는 컨디셔닝 단계 a) 를 포함하며, 여기에서 상기 컨디셔닝 섹션은 상기 폴리에스테르 공급 원료가 공급되고, 상기 혼합 섹션은 적어도 컨디셔닝된 공급 원료의 상기 스트림 및 디올 유출물이 공급되며 혼합 스트림을 생성한다.
- [0057] 단계 a) 의 상기 컨디셔닝 섹션은 상기 폴리에스테르 공급 원료를 탈중합 단계 b) 의 작동 조건에서 가열하고 압력하에서 유지하는 것을 가능하게 한다. 컨디셔닝 섹션에서, 폴리에스테르 공급 원료는 이의 용점에 근접하거나 또는 심지어 약간 높은 온도로 점진적으로 가열함으로써 적어도 부분적으로 액체가 된다. 유리하게는, 70 중량% 이상의 폴리에스테르 공급 원료, 매우 유리하게는 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 바람직하게는 95 중량% 이상의 폴리에스테르 공급 원료는 단계 a) 의 컨디셔닝 섹션을 떠날 때 액체 형태이다. 단계 a) 의 컨디셔닝 섹션이 작동되는 온도는 유리하게는 150 내지 300 °C, 바람직하게는 225 내지 275 °C 이다. 이 온도는 폴리에스테르의 열 분해를 최소화하기 위해서 가능한 한 낮게 유지된다. 바람직하게는, 컨디셔닝 섹션은 시스템에 산소의 도입 및 폴리에스테르 공급 원료의 산화를 제한하기 위해 불활성 분위기하에서 작동된다.
- [0058] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 컨디셔닝 섹션은 스크류 이송 섹션에 상응하는 압출 섹션이다. 다시 말해서, 컨디셔닝 섹션은 압출기에서 작동된다. 상기 섹션의 부피를 공급 원료의 부피 유속으로 나눈 것으로서 정의되는, 상기 압출 섹션에서의 체류 시간은 유리하게는 5 시간 이하, 바람직하게는 1 시간 이하, 바람직하게는 30 분 이하, 바람직하게는 10 분 이하 및 바람직하게는 2 분 이상이다. 유리하게는, 압출 섹션은 컨디셔닝된 공급 원료의 스트림이 150 내지 300 °C, 바람직하게는 225 내지 275 °C 의 온도 및 대기압 (즉, 0.1 MPa) 내지 20 MPa 의 압력에 있도록 폴리에스테르 공급 원료를 컨디셔닝하는 것을 가능하게 한다.
- [0059] 상기 압출 섹션은 유리하게는 공급 원료에 존재하는 용해된 기체, 경질 유기 화합물 및/또는 수분과 같은 불순물을 제거하기 위해서 진공 추출 시스템에 연결된다. 상기 압출 섹션은 또한 유리하게는 모래 입자와 같은, 크기가 40 μm 초과 및 바람직하게는 2 cm 미만인 고체 입자를 제거하기 위한 여과 시스템을 포함할 수 있다. 폴리에스테르 공급 원료는 유리하게는 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해, 예를 들어 공급 호퍼를 통해 압출기에 공급되며, 유리하게는 시스템에 산소의 도입을 제한하기 위해서 불활성화된다.
- [0060] 혼합 섹션은 적어도, 바람직하게는 단독으로, 컨디셔닝 섹션으로부터 수득된 컨디셔닝된 공급 원료의 상기 스트림 및 디올 유출물, 바람직하게는 단계 c) 로부터 수득된 디올 유출물의 분획이 공급된다. 상기 혼합 섹션

에서, 컨디셔닝 섹션에서 미리 컨디셔닝된 상기 폴리에스테르 공급 원료는 유리하게는 디올 유출물과 접촉한다.

이러한 접촉의 효과는 탈중합 단계 b) 에 도입되기 전에, 폴리에스테르 공급 원료의 탈중합 반응을 개시하는 것이다. 이것은 또한 공급 원료의 점도를 실질적으로 감소시키는 것을 가능하게 하며, 이는 특히 탈중합 단계 b) 에의 이의 수송을 용이하게 한다. 유리하게는, 혼합 섹션은 정적 또는 동적 믹서, 바람직하게는 정적 믹서를 포함한다. 상기 혼합 섹션은 유리하게는 정적 믹서에서, 150 내지 300 °C, 바람직하게는 225 내지 275 °C 의 온도에서, 0.5 초 내지 20 분, 바람직하게는 1 초 내지 5 분, 바람직하게는 3 초 내지 1 분의, 디에스테르 공급 원료의 부피 유속에 대한 정적 믹서에서의 액체의 부피 사이의 비율로서 정의되는 체류 시간으로, 폴리에스테르 공급 원료의 중량에 대한 디올 중량의 중량비가 0.03 내지 3.0, 바람직하게는 0.05 내지 2.0, 바람직하게는 0.1 내지 1.0 이 되도록 작동된다. 폴리에스테르 공급 원료에 대한 디올의 이러한 중량비는 각각 0.09 내지 9.0, 바람직하게는 0.15 내지 6.0, 바람직할 방식에서는 0.3 내지 3.0 의, 폴리에스테르 공급 원료에서의 디에스테르의 몰에 대한 디올의 몰의 몰비에 상응한다.

[0061] 바람직하게는, 단계 a) 의 혼합 섹션에 도입되는, 단계 c) 로부터 수득된 디올 유출물, 바람직하게는 디올 유출물의 분획은 유리하게는 폴리에스테르 공급 원료의 온도 확립을 용이하게 하기 위해서, 단계 a) 의 혼합 섹션에 도입되기 전에 과열된다.

[0062] 컨디셔닝 섹션이 압출기에서 작동되는 경우, 혼합 섹션은 압출기에서 구현될 수 있다. 이 경우, 이것은 150 내지 300 °C, 바람직하게는 225 내지 275 °C 의 온도에서, 0.5 초 내지 1 시간, 바람직하게는 0.5 초 내지 30 분, 바람직하게는 1 초 내지 20 분, 또는 3 초 내지 10 분, 또는 그렇지 않으면 1 분 내지 5 분의, 디에스테르 공급 원료의 부피 유속에 대한 상기 혼합 섹션에서의 액체의 부피 사이의 비율로서 정의되는 체류 시간으로, 폴리에스테르 공급 원료의 중량에 대한 디올 중량의 중량비가 0.03 내지 3.0, 바람직하게는 0.33 내지 2.0, 바람직하게는 0.35 내지 1.0 이 되도록 작동하는 반응성 압출 단계이다. 폴리에스테르 공급 원료에 대한 디올의 이러한 중량비는 각각 0.09 내지 9.0, 바람직하게는 1.0 내지 6.0, 바람직하게는 1.05 내지 3.0 의, 폴리에스테르 공급 원료에서의 디에스테르의 몰에 대한 디올의 몰의 몰비에 상응한다.

[0063] 임의로, 단계 d) 의 종료시에 수득되는 중질 불순물 유출물의 적어도 일부는 또한 임의로 컨디셔닝 단계 a) 에, 특히 혼합 섹션에, 또는 단계 b) 의 반응 섹션에 직접 재순환될 수 있으며, 중질 불순물 유출물의 상기 분획은 임의로 재순환되기 전에 여과된다.

[0064] **탈중합 단계 b)**

[0065] 본 발명에 따른 방법은, 적어도 컨디셔닝 단계 a) 로부터 수득되는 혼합 스트림, 및 임의로 디올의 공급물이 공급되고, 단계 a) 및 임의로 단계 b) 에 도입되는 디올의 양의 합계에 상응하는 상기 단계 b) 에 공급되는 디올의 총량이 상기 단계 b) 에 공급되는, 즉, 단계 a) 로부터 수득되는 상기 혼합 스트림에 함유되는 디에스테르 1 mol 당 1 내지 20 mol, 바람직하게는 3 내지 15 mol, 바람직하게는 5 내지 10 mol 의 디올로 조정되도록 수행되는, 즉, 혼합 스트림에 함유되는 디에스테르의 총량에 대한 단계 a) 및 임의로 단계 b) 에 도입되는 디올의 총량 사이의 중량비가 각각 약 0.3 내지 6.7, 바람직하게는 약 1.0 내지 5.0, 바람직하게는 1.7 내지 3.3 이 되도록 수행되는, 당분해에 의한 탈중합 단계를 포함한다.

[0066] 유리하게는, 상기 탈중합 단계 b) 는 바람직하게는 직렬로 작동하는 하나 이상의 반응 섹션, 바람직하게는 2 개 이상의 반응 섹션, 바람직하게는 2 내지 4 개의 반응 섹션을 포함한다. 각각의 반응 섹션은 탈중합 또는 트랜스에스테르화 반응을 수행하는 것을 가능하게 하는 당업자에게 공지된 임의의 유형의 반응기, 바람직하게는 기계적 교반 시스템 및/또는 재순환 루프 및/또는 유동화에 의해 교반되는 반응기에서 사용될 수 있다. 상기 반응기는 불순물을 퍼지하기 위한 원뿔형 바닥을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 탈중합 단계 b) 는 직렬로 작동하는 2 개 이상의 반응 섹션, 바람직하게는 2 내지 4 개의 반응 섹션을 포함하며, 제 2 반응 섹션 이후의 반응 섹션은 이들 사이의 동일한 또는 상이한 온도에서, 및 제 1 반응 섹션의 온도 이하, 바람직하게는 제 1 작동 섹션의 온도에 비해서 보다 낮은, 및 바람직하게는 10 내지 50 °C 낮은, 또는 심지어 20 내지 40 °C 낮은 온도에서 작동된다.

[0067] 상기 반응 섹션은 180 내지 400 °C, 바람직하게는 200 내지 300 °C, 바람직하게는 210 내지 280 °C 의 온도에서, 특히 액체 상으로, 0.1 내지 10 시간, 바람직하게는 0.25 내지 8 시간, 0.5 내지 6 시간의 반응 섹션에서의 체류 시간으로 작동된다. 체류 시간은 상기 반응 섹션의 액체의 부피 대 상기 반응 섹션을 떠나는 스트림의 부피 유속의 비율로서 정의된다.

[0068] 단계 b) 의 상기 반응 섹션의 작동 압력은 반응 시스템을 액체 상으로 유지하도록 결정된다. 이러한 압력은

유리하게는 0.1 MPa 이상, 바람직하게는 0.4 MPa 이상, 및 바람직하게는 5 MPa 이하이다. 용어 "반응 시스템" 은 상기 단계의 공급으로부터 수득되는 상기 단계 b) 에 존재하는 모든 성분 및 상을 의미한다.

- [0069] 디올은 유리하게는 모노에틸렌 글리콜이다.
- [0070] 당분해 반응은 촉매의 존재 또는 부재하에서 수행될 수 있다.
- [0071] 당분해 반응이 촉매의 존재하에서 수행되는 경우, 상기 촉매는 동종 또는 이종일 수 있으며, 당업자에게 공지된 에스테르화 촉매, 예컨대 안티몬, 주석 또는 티탄의 착물, 산화물 및 염, 원소 주기율표의 I 족 및 IV 족 금속의 알콕사이드, 유기 퍼옥사이드 또는 산성/염기성 금속 산화물에서 선택될 수 있다.
- [0072] 바람직한 이종 촉매는 유리하게는 촉매의 총 질량에 대해서 50 질량% 이상, 바람직하게는 70 질량% 이상, 유리하게는 80 질량% 이상, 매우 유리하게는 90 질량% 이상, 및 더욱 유리하게는 95 질량% 이상의, 화학식  $Z_xAl_2O_{(3+x)}$  ( $x$  는 0 (한계 제외) 내지 1 이고,  $Z$  는 Co, Fe, Mg, Mn, Ti 및 Zn 에서 선택된다) 의 하나 이상의 스피넬로 이루어지며, 50 질량% 이하의 알루미늄 및 원소  $Z$  의 산화물을 포함하는 고체 용액을 포함한다. 상기 바람직한 이종 촉매는 유리하게는 단독으로 또는 혼합물로서의 규소, 인 및 붕소에서 선택되는 10 질량% 이하의 도판트를 함유한다. 예를 들어, 그리고 비제한적인 방식으로, 상기 고체 용액은 스피넬  $ZnAl_2O_4$  및 스피넬  $CoAl_2O_4$  의 혼합물로 이루어질 수 있거나, 또는 그렇지 않으면 스피넬  $ZnAl_2O_4$ , 스피넬  $MgAl_2O_4$  및 스피넬  $FeAl_2O_4$  의 혼합물로 이루어질 수 있거나, 또는 그렇지 않으면 스피넬  $ZnAl_2O_4$  단독으로 이루어질 수 있다.
- [0073] 바람직하게는, 상기 탈중합 단계는 외부 촉매를 폴리에스테르 공급 원료에 첨가하지 않으면서 수행된다.
- [0074] 상기 탈중합 단계는 유리하게는 분말 형태이거나 또는 형성되는 고체 흡착제의 존재하에서 수행될 수 있으며, 이의 기능은 착색된 불순물의 적어도 일부를 흡수하여 탈색 단계 e) 를 완화하는 것이다. 상기 고체 흡착제는 유리하게는 활성탄이다.
- [0075] 당분해 반응은 폴리에스테르 공급 원료를 에스테르의 단량체 및 올리고머로, 유리하게는 PET 를 적어도 단량체 비스(2-히드록시에틸) 테레프탈레이트 (BHET) 및 BHET 올리고머로 전환시키는 것을 가능하게 한다. 상기 탈중합 단계에서의 폴리에스테르 공급 원료의 전환율은 50 % 초과, 바람직하게는 70 % 초과, 바람직한 방식에서는 85 % 초과이다. BHET 의 물 수율은 50 % 초과, 바람직하게는 70 % 초과, 바람직한 방식에서는 85 % 초과이다. BHET 의 물 수율은 상기 단계 b) 의 출구에서의 BHET 의 물 유속 대 상기 단계 b) 에 공급되는 폴리에스테르 공급 원료에서의 디에스테르의 물 수에 상응한다.
- [0076] 내부 재순환 루프는 유리하게는 단계 b) 에서 사용된다, 즉, 반응 시스템의 분획의 회수, 상기 분획의 여과 및 상기 단계 b) 에의 상기 분획의 재주입에 사용된다. 이러한 내부 루프는 반응 액체에 존재할 수 있는 거시적인 고체 불순물을 제거하는 것을 가능하게 한다.
- [0077] 유리하게는, 탈중합 단계 b) 는 디올 분리 단계 c) 로 보내지는 반응 유출물을 수득하는 것을 가능하게 한다.
- [0078] **디올의 분리 단계 c)**
- [0079] 본 발명에 따른 방법은 적어도 단계 b) 로부터의 유출물이 공급되고, 100 내지 250 °C 의 온도에서, 단계 b) 보다 낮은 압력에서 수행되며, 디올 유출물 및 액체 단량체가 풍부한 유출물을 생성하는 디올 분리 단계 c) 를 포함한다.
- [0080] 단계 c) 의 주요 역할은 미반응 디올의 전부 또는 일부를 회수하는 것이다.
- [0081] 단계 c) 는 단계 b) 로부터의 유출물의 분획을 증발시켜 기체 유출물 및 액체 유출물을 제공하기 위해서, 단계 b) 의 압력보다 낮은 압력에서 수행된다. 상기 액체 유출물은 액체 단량체가 풍부한 유출물을 구성한다. 50 중량% 초과, 바람직하게는 70 중량% 초과, 바람직하게는 90 중량% 초과인 디올로 이루어지는 기체 유출물은 디올 유출물을 구성한다.
- [0082] 단계 c) 는 유리하게는 기체-액체 분리 섹션 또는 일련의 기체-액체 분리 섹션, 유리하게는 1 내지 5 개의 연속적인 기체-액체 분리 섹션, 매우 유리하게는 3 내지 5 개의 연속적인 기체-액체 분리 섹션에서 수행된다. 각각의 기체-액체 분리 섹션은 액체 유출물 및 기체 상을 생성한다. 이전 섹션으로부터의 액체 유출물은 다음 섹션에 공급된다. 기체 유출물은 모두 회수되어 디올 유출물을 구성한다. 최종 기체/액체 분리 섹션으로부터 수득되는 액체 유출물은 액체 단량체가 풍부한 유출물을 구성한다.

- [0083] 유리하계는, 기체-액체 분리 섹션의 하나 이상은 강하막 증발기 또는 박막 증발기 또는 짧은 경로 증류 장치에서 구현될 수 있다.
- [0084] 단계 c) 는 액체 유출물의 온도가 폴리에스테르 단량체가 침전하는 값보다 낮게 유지되고, 디올/단량체 몰비에 따라 높은 값 아래로 유지되는 방식으로 수행되며, 이 값 이상에서는 단량체가 유의하게 재증합된다. 단계 c) 에서의 온도는 100 내지 250 °C, 바람직하게는 110 내지 220 °C, 보다 바람직하게는 120 내지 210 °C 이다. 일련의 기체-액체 분리, 유리하계는 일련의 2 내지 5 개, 바람직하게는 3 내지 5 개의 연속적인 분리로서의 작동은 각각의 분리에서, 상기에서 언급한 제약에 상응하는 액체 유출물의 온도를 조정하는 것을 가능하게 하기 때문에 특히 유리하다.
- [0085] 단계 c) 에서의 압력은 단계 b) 에서의 압력보다 낮으며, 유리하계는 재증합을 최소화하고 최적의 에너지 통합을 가능하게 하면서, 동시에 하나의 온도에서 디올을 증발시키도록 조정된다. 이것은 바람직하게는 0.00001 내지 0.2 MPa, 바람직하게는 0.00004 내지 0.15 MPa, 바람직하게는 0.00004 내지 0.1 MPa 이다.
- [0086] 분리 섹션은 유리하계는 당업자에게 공지된 임의의 방법을 통해 교반된다.
- [0087] 디올 유출물은 염료, 경질 알코올, 물 또는 디에틸렌 글리콜과 같은 다른 화합물을 함유할 수 있다. 디올 유출물의 하나 이상의 분획은 유리하계는 액체 형태로 (즉, 응축 후에) 단계 a) 및/또는 단계 b) 및 임의로 단계 e) 에, 임의로 본 발명에 따른 방법 외부의 디올의 공급물과의 혼합물로서 재활용될 수 있다.
- [0088] 상기 디올 유출물의 일부 또는 전부는 액체 형태로 단계 a) 및/또는 b) 에 재활용되기 전에, 및/또는 단계 e) 에서 혼합물로서 사용되기 전에, 정제 단계에서 처리될 수 있다. 이러한 정제 단계는 비제한적으로 염료를 제거하기 위한 고체 (예를 들어, 활성탄) 상에의 흡착, 및 디에틸렌 글리콜, 물 및 다른 알코올과 같은 불순물을 분리하기 위한 하나 이상의 증류를 포함할 수 있다.
- [0089] **단량체 분리 단계 d)**
- [0090] 본 발명에 따른 방법은 중질 불순물 유출물 및 예비 정제된 단량체 유출물을 생성하는, 단계 c) 로부터 수득되는 단량체-풍부 유출물을 분리하는 단계 d) 를 포함한다.
- [0091] 상기 단계 d) 는 유리하계는 250 °C 이하, 바람직하게는 230 °C 이하, 및 매우 바람직하게는 200 °C 이하, 및 바람직하게는 110 °C 이상의 온도, 및 0.001 MPa 이하, 바람직하게는 0.0005 MPa 이하, 바람직하게는 0.000001 MPa 이하의 압력에서, 10 분 이하, 바람직하게는 5 분 이하, 바람직하게는 1 분 이하, 및 바람직하게는 0.1 초 이상의 액체 체류 시간으로 수행된다.
- [0092] 이러한 분리 단계 d) 의 목적은 완전히 전환되지 않은 올리고머 (이는 액체로 남아 있으며, 따라서 또한 중질 불순물, 특히 안료를 흡수함) 로부터, 전환되지 않은 폴리에스테르 중합체로부터, 존재할 수 있는 다른 중합체로부터, 및 중합 촉매로부터, 증발되는 단량체, 특히 BHET 를 분리하고, 동시에 재증합에 의한 단량체의 손실을 최소화하는 것이다. 일부 올리고머, 특히 작은 크기를 갖는 올리고머는 가능하게는 단량체와 함께 동반될 수 있다. 이들 중질 불순물은 중질 불순물 유출물에서 올리고머와 함께 발견된다.
- [0093] 폴리에스테르 공급 원료에서의 중합 촉매의 가능한 존재로 인해, 이러한 단계 동안에 단량체의 재증합의 임의의 위험을 제한하기 위해서, 분리는 매우 짧은 액체 체류 시간으로 250 °C 를 초과하지 않는 온도에서 수행되어야 한다. 따라서, 간단한 대기압 증류에 의한 분리는 생각할 수 없다.
- [0094] 분리 단계 d) 는 유리하계는 강하막 또는 박막 증발 시스템에서, 또는 짧은 경로 강하막 또는 박막 증류에 의해 수행된다. 매우 낮은 작동 압력은 단량체의 증발을 허용하면서, 동시에 단계 d) 가 250 °C 미만, 바람직하게는 230 °C 미만의 온도에서 수행될 수 있도록 하는데 필요하다.
- [0095] 중합 억제제는 유리하계는 상기 단계 d) 에 공급하기 전에, 액체 단량체-풍부 유출물과 혼합될 수 있다.
- [0096] 플럭스는 또한 유리하계는 짧은 경로 증류 또는 증발 시스템의 바닥에서 중질 불순물, 특히 안료의 제거를 용이하게 하기 위해서, 상기 단계 d) 에 공급하기 전에, 액체 단량체-풍부 유출물과 혼합될 수 있다. 이러한 플럭스는 단계 d) 의 작동 조건하에서, 단량체, 특히 BHET 보다 훨씬 높은 비점을 가질 수 있다. 이것은, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜 또는 PET 올리고머일 수 있다.
- [0097] 상기 중질 불순물 유출물은 특히 안료, 올리고머 및 가능하게는 분리되지 않은 BHET 를 포함한다. 상기 중질 불순물 유출물은 유리하계는 안료 및/또는 다른 고체 불순물의 양을 감소시키기 위해서, 임의로 재활용 전에, 예를 들어 여과에 의한 하나 이상의 분리 단계를 거칠 수 있다. 분리되며 높은 고체 함량을 갖는 상

기 증질 불순물 유출물의 일부는 유리하계는 상기 공정으로부터 퍼지되고, 소각 시스템으로 보내질 수 있다.

[0098] 상기 예비 정제된 단량체 유출물은 유리하계는 100 내지 250 °C, 바람직하게는 110 내지 200 °C, 및 바람직하게는 120 내지 180 °C 의 온도에서, 및 0.00001 내지 0.1 MPa, 바람직하게는 0.00001 내지 0.01 MPa, 및 바람직하게는 0.00001 내지 0.001 MPa 의 압력에서, 당업자에게 공지된 임의의 장비에서 구현되는 기체-액체 분리 섹션으로 보내진다. 상기 분리 섹션은 기체상 디올 유출물과 예비 정제된 액체 단량체 유출물을 분리하는 것을 가능하게 한다. 상기 기체-액체 분리는 상기 기체상 디올 유출물에서, 예비 정제된 단량체 유출물과 함께 단계 d) 에서 동반되는 디올의 50 중량% 초과, 바람직하게는 70 중량% 초과, 및 바람직한 방식에서는 90 중량% 초과를 회수함으로써, 예비 정제된 단량체 유출물에 잔류하는 디올의 양을 추가로 감소시키는 것을 가능하게 한다. 상기 기체상 디올 유출물에 동반되는 단량체의 양은 바람직하게는 예비 정제된 단량체 유출물에 존재하는 단량체의 양의 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 및 보다 바람직하게는 0.01 중량% 미만이다. 이어서, 상기 기체상 디올 유출물은 유리하계는 축합되고, 임의로 정제 단계에서 전처리되며, 단계 c) 로부터 수득되는 디올 유출물과 함께 단계 a) 및/또는 단계 b) 및/또는 단계 e) 에서 혼합물로서 재활용된다.

[0099] **탈색 단계 e)**

[0100] 본 발명에 따른 방법은 흡착제의 존재하에, 100 내지 250 °C, 바람직하게는 110 내지 200 °C, 및 바람직하게는 120 내지 180 °C 의 온도에서, 및 0.1 내지 1.0 MPa, 바람직하게는 0.2 내지 0.8 MPa, 및 바람직하게는 0.3 내지 0.5 MPa 의 압력에서 수행되는 예비 정제된 단량체 유출물을 탈색시키고, 정제된 단량체 유출물을 생성하는 단계를 포함한다.

[0101] 상기 흡착제는 활성탄 또는 클레이, 유리하계는 활성탄과 같은 염료를 흡수할 수 있는, 당업자에게 공지된 임의의 흡착제일 수 있다.

[0102] 예비 정제된 단량체 유출물은 유리하계는 정제 단계에서 임의로 전처리되는 단계 c) 로부터 수득되는 디올 유출물의 분획 또는 본 발명에 따른 방법 외부의 디올의 공급물과 혼합된다.

[0103] 유리하계는 정제된 단량체 유출물은, 유리하계는 에틸렌 글리콜, 테레프탈산 또는 디메틸 테레프탈레이트가 공급되는 다운스트림에서 순수한 PET 와 어떤 식으로든 구별될 수 없는 PET 를 생성하기 위한 목적으로 당업자에게 공지된 중합 단계, 이어서 선택된 중합 단계에 공급된다. 중합 단계에서 정제된 단량체 유출물의 공급은 동등한 유속으로, 디메틸 테레프탈레이트 또는 테레프탈산의 공급을 감소시키는 것을 가능하게 한다.

[0104] 하기의 도면 및 실시예는 본 발명의 범위를 제한하지 않으면서 본 발명을 예시한다.

[0105] **실시예**

[0106] **실시예 1 - 본 발명에 따름**

[0107] 본 실시예에서는, 20 KTY (연간 킬로톤) 의 PET (즉, 2500 kg/h) 의 재활용 능력으로 100 % PET 공급 원료를 연속적으로 탈중합시키는 방법에 대해, 컨디셔닝 단계 a) 및 탈중합 단계 b) 만을 설명한다.

[0108] 컨디셔닝 및 예비 혼합 단계 (a) 는 도 1 에 예시한 바와 같이, PET 공급 원료를 용융시키기 위한 압출기 및 용융된 PET 공급 원료를 에틸렌 글리콜 (MEG) 과 예비 혼합하기 위한 정적 믹서에서 실행된다.

[0109] 반응 섹션은 계단식으로 완벽하게 교반되는 2개의 반응기로 구성된다. 반응기의 작업 부피는 R1: 3.75 m<sup>3</sup>, R2: 22.4 m<sup>3</sup> 이다. 반응기는 기계적으로 교반된다. 반응기 R1 에는 나선형 리본 유형의 교반 헤드가 장착되어 있다. 당업자에게 충분히 공지된 이러한 교반 헤드는 고점도에서의 혼합에 특히 적합하다.

[0110] 압출기, 정적 믹서 및 제 1 반응기 R1 에서의 작동 조건은 하기 표 1 에 요약되어 있다:

[0111] 표 1

	T (°C)☞	P (MPa)☞	체류 시간	중량비 MEG/PET☞
압출기	250☞	0.1☞	20 분☞	0☞
정적 믹서	250☞	≥1☞	2 초☞	0.23☞
반응기 R1	250☞	1☞	20 분☞	0.23☞

[0112]

[0113] 용융된 공급 원료와 에틸렌 글리콜의 0.23 의 중량비로의 예비 혼합의 사용은 특히 제 1 반응기 R1 의 입구에서, 용융된 PET 공급 원료 단독에 대한 530 Pa.s 의 값으로부터 약 10 Pa.s 의 혼합물의 점도까지 공급 원료의 점도를 감소시키는 것을 가능하게 한다. 따라서, 본 발명의 방법에 따른 컨디셔닝 단계 a) 는 제 1 반응기 R1 에 유입되기 전에, 공급 원료의 점도를 유의하게 감소시키는 것을 가능하게 한다.

[0114] 제 1 반응기의 혼합 품질에 대한 이러한 점도의 영향을 확인하기 위해서, 기준  $t^* > 10$  을 충족하는데 필요한 교반력을 반응기 R1 에 대해 계산한다.

[0115] 10 Pa.s 정도의 반응기 R1 의 입구에서의 점도의 사용은 반응기 R1 에서 1500 W/m<sup>3</sup> 미만의 흡수된 교반력에 대해 교반 기준  $t^* > 10$  을 보장하는 것을 가능하게 하는 반면, 용융된 PET 공급 원료 단독의 경우, 1500 W/m<sup>3</sup> 미만의 교반력은 교반 기준  $t^* > 10$  을 충족하는 것을 보장하지 않는다.

[0116] 따라서, 공급 원료와 반응 섹션의 MEG 업스트림과 같은 용매의 예비 혼합은 PET 공급 원료를 탈중합시키는 방법에 유연성을 제공하고, 탈중합 반응기에서 양호한 품질의 혼합을 보장하며, 동시에 완전히 합리적인 교반력을 준수한다는 것을 알 수 있다.

**도면**

**도면1**

