

Verbessertes Verfahren zur Depolymerisierung von Polyethylenterephthalat

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Depolymerisierung von Polyethylenterephthalat (= „**PET**“), in welchem **PET** mit Natrium- oder Kaliummethylen glykolat, welches durch eine
- 5 Reaktivdestillation erhalten wurde, zu einer Mischung **M₁** umfassend Bis-2-hydroxyethylterephthalat (= „**BHET**“; CAS-Nr.: 959-26-2) umgesetzt wird.

- Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass **BHET** einen besonders hohen Anteil unter den Spaltprodukten in der Mischung **M₁** bildet. Dadurch liefert das erfindungsgemäße
- 10 Verfahren eine hohe Ausbeute an **BHET**, welches direkt für die erneute **PET**-Herstellung eingesetzt werden kann.

- Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zum Recycling von **PET**, in dem das im Verfahren zur Depolymerisierung von **PET** erhaltene **BHET**, gegebenenfalls nach weiterer
- 15 Reinigung aus **M₁**, wieder zu **PET** polymerisiert wird.

Hintergrund der Erfindung

- Polyethylenterephthalat (= „**PET**“) ist einer der bedeutendsten Kunststoffe, der in Textilfasern, als
- 20 Folien und als Material für Kunststoffflaschen verwendet wird. Allein 2007 lag die in Kunststoffflaschen verwendete Menge bei $\sim 10^7$ t (W. Caseri, Polyethylenterephthalate, RD-16-03258 (2009) in F. Böckler, B. Dill, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, R. Matissek, G. Pohnert, A. Rühling, S. Schmidt, G. Sprenger, RÖMPP [Online], Stuttgart, Georg Thieme Verlag, Januar 2022).
- 25 Aufgrund seiner Haltbarkeit und die auf **PET** zurückzuführenden Müllmengen stellt es eine der größten ökologischen Herausforderungen der Gegenwart dar. Die Lösung dieses Problems liegt in der Vermeidung und in der effizienten Wiederverwertung von **PET**.
- Im Stand der Technik werden mehrere Verfahren zur Spaltung von **PET** vorgeschlagen. GB 784,248 A beschreibt die Methanolyse von **PET**.
- 30 Hydrolytische Verfahren zur Depolymerisierung von **PET** beschreiben JP 2000-309663 A, US 4,355,175 A und T. Yoshioka, N. Okayama, A. Okuwaki, Ind. Eng. Chem. Res. **1998**, 37, 336 - 340.
- Die Umsetzung von **PET** mit Glykol wird in der EP 0723951 A1, der US 3,222,299 A, der WO 2020/002999 A2, von S.R. Shukla, A.M. Harad, Journal of Applied Polymer Science **2005**, 97,
- 35 513 - 517 (im Folgenden „Shukla & Harad“) und von N.D. Pingale, S.R. Shukla, European Polymer Journal **2008**, 44, 4151 - 4156 beschrieben.

Shukla & Harad beschreiben, dass bei der PET-Glykolyse Bis-2-hydroxyethyl-terephthalat (= „BHET“) entsteht. Dieses Spaltprodukt kann gleichzeitig als Edukt zur Herstellung neuen **PETs** eingesetzt werden.

- 5 Es besteht demnach ein Interesse an Verfahren zur Depolymerisierung von **PET**, bei dem ein möglichst hoher Anteil an **BHET** unter den Spaltprodukten erhalten wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein solches Verfahren zur Verfügung zu stellen.

10 Kurzbeschreibung der Erfindung

Es wurde nun überraschend ein Verfahren gefunden, das die erfindungsgemäße Aufgabe löst.

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Depolymerisierung von Polyethylenterephthalat
15 **PET**, umfassend die folgenden Schritte:

- (a) M_{AOR} und Glykol werden in einer Reaktivdestillation umgesetzt, wodurch eine Lösung S_{AP} umfassend Glykol und M_A -Glykolat erhalten wird, wobei M_A ein Alkalimetall ausgewählt aus Natrium, Kalium, bevorzugt M_A = Natrium ist, und wobei R ein Alkylrest mit 1 bis 4, insbesondere 1
20 bis 3, bevorzugt 1 oder 2 Kohlenstoffatomen ist, und am bevorzugtesten R = Methyl ist,

(b) Umsetzung der Lösung S_{AP} mit **PET** zu einer Mischung M_1 umfassend Bis-2-hydroxyethylterephthalat (**BHET**).

- 25 Bevorzugt wird S_{AP} im Schritt (a) dadurch erhalten wird, dass ein Eduktstrom S_{AE1} umfassend Glykol mit einem Eduktstrom S_{AE2} umfassend M_{AOR} im Gegenstrom in einer Reaktivrektifikationskolonne RR_A zu einem Rohprodukt RP_A umfassend M_A -Glykolat, ROH, Glykol, M_{AOR} umgesetzt wird,

- 30 wobei S_{AP} am unteren Ende von RR_A als Sumpfproduktstrom entnommen wird.

Optional wird am oberen Ende von RR_A ein Brüdenstrom S_{AB} umfassend ROH und gegebenenfalls Glykol entnommen.

- 35 In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Recycling von **PET**, in welchem in einem Schritt (ζ) das im erfindungsgemäßen Verfahren zur Depolymerisierung erhaltene **BHET** zu **PET** polymerisiert wird.

Es wurde überraschend gefunden, dass bei Umsetzung des **PETs** mit dem durch Reaktivdestillation aus dem Alkoholat M_AOR erhaltenen S_{AP} ein höherer Anteil an **BHET** erhalten wird als in herkömmlichen Verfahren, in denen die alkalische Alkalimetall-Glykolatlösung durch Mischung des Glykols im entsprechenden Alkalimetallhydroxid erhalten wird.

5 Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Glykolyse von **PET** besonders effizient verläuft, wenn Natrium- oder Kaliumglykolat eingesetzt wird, welches durch Reaktivdestillation erhalten wurde. Bei der erfindungsgemäßen Reaktivdestillation wird das Glykolat durch Umsetzung des
10 entsprechenden Alkalimetallalkoholats M_AOR mit Glykol gewonnen. Es wurde nun beobachtet, dass im erfindungsgemäßen Verfahren im Vergleich zu den Verfahren des Standes der Technik, in denen Glykolat eingesetzt wird, welches durch Auflösen der Alkalimetallhydroxide in Glykol erhalten wurde, ein höherer Anteil von **BHET** im Spaltprodukt erhalten wird.

1. Schritt (a): Reaktivdestillation zum Erhalt der Lösung S_{AP} umfassend Glykol und M_A -Glykolat

15

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Lösung S_{AP} umfassend Glykol und M_A -Glykolat wird erfindungsgemäß mittels Reaktivdestillation durch Umsetzung von M_AOR und Glykol erhalten.

20 M_A ist ein Alkalimetall ausgewählt aus Natrium, Kalium. M_A ist bevorzugt Natrium.

R ist ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl, am bevorzugtesten Methyl.

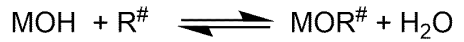
25 Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind insbesondere ausgewählt aus Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *sec*-Butyl, *tert*-Butyl, bevorzugt ausgewählt aus Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *tert*-Butyl, bevorzugter ausgewählt aus Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *tert*-Butyl.

30 Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind ausgewählt aus Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, bevorzugt ausgewählt aus Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl.

Die Reaktivdestillation zur Herstellung von Alkalimetallalkoholaten ist ein wichtiger industrieller Prozess, da Alkalimetallalkoholate als starke Basen in der Synthese zahlreicher Chemikalien, z.B. bei der Herstellung von Pharma- oder Agrowirkstoffen, und als Katalysatoren in Umesterungs- und
35 Amidierungsreaktionen eingesetzt werden.

Alkalimetallalkoholate ($MOR^{\#}$) werden mittels Reaktivdestillation typischerweise in einer Gegenstromdestillationskolonne aus Alkalimetallhydroxiden (MOH) und Alkoholen ($R^{\#}OH$)

hergestellt, wobei das gemäß folgender Reaktion <1> entstehende Reaktionswasser mit dem Destillat entfernt wird.



5

Ein solches Verfahrensprinzip ist beispielsweise in der US 2,877,274 A beschrieben, wobei wässrige Alkalimetallhydroxid-Lösung und gasförmiges Methanol im Gegenstrom in einer Rektifikationskolonne gefahren werden. In prinzipiell nicht veränderter Form wird dieses Verfahren in der WO 01/42178 A1 erneut beschrieben.

10

Die industriell wichtigsten Alkalimetallalkoholate sind jene des Natriums und Kaliums, und hierbei insbesondere die Methylate und Ethylate. Deren Synthese ist vielfach im Stand der Technik beschrieben, zum Beispiel in der EP 1 997 794 A1, der WO 2021/148174 A1 und der WO 2021/148175 A1.

15

Ähnliche Verfahren, bei denen jedoch zusätzlich noch ein Schleppmittel, wie beispielsweise Benzol, eingesetzt wird, sind in der GB 377,631 A und der US 1,910,331 A beschrieben.

20

Entsprechend beschreibt die DE 96 89 03 C ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkalimetallalkoholaten in einer Reaktionskolonne, wobei das am Kopf entnommene Wasser-Alkohol-Gemisch kondensiert und anschließend einer Phasentrennung unterworfen wird. Die wässrige Phase wird hierbei verworfen und die alkoholische Phase wird zusammen mit dem frischen Alkohol der Kolonne am Kopf zurückgegeben. Ein ähnliches Verfahren beschreibt die EP 0 299 577 A2, wobei die Wasserabtrennung im Kondensat mit Hilfe einer Membran erfolgt.

25

Anstatt des Alkalimetallhydroxids kann in einer reaktivdestillativen „Umalkoholisierungsreaktion“ auch ein anderes Alkalimetallalkoholat MOR^* eingesetzt werden und mit dem Alkohol $\text{R}^{\#}\text{OH}$ zum gewünschten Alkalimetallalkoholat $\text{MOR}^{\#}$ und dem Alkohol R^*OH umgesetzt werden. R^*OH ist dabei üblicherweise ein Alkohol, der niedriger siedet als $\text{R}^{\#}\text{OH}$. Typischerweise wird Methanol als R^*OH bzw. das Methanolat als MOR^* eingesetzt.

30

Solche Umalkoholisierungsreaktionen sind beispielsweise beschrieben in DE 2726491 A1, EP 0776995 oder WO 2021/122702 A1.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird S_{AP} in Schritt (a) dadurch erhalten, dass ein Eduktstrom S_{AE1} umfassend Glykol mit einem Eduktstrom S_{AE2} umfassend $\text{M}_\text{A}\text{OR}$ im Gegenstrom in einer Reaktivrektifikationskolonne RR_A zu einem Rohprodukt RP_A umfassend M_A -Glykolat, ROH, Glykol, $\text{M}_\text{A}\text{OR}$ umgesetzt wird, wobei am unteren Ende von RR_A als Sumpfproduktstrom S_{AP} entnommen wird.

Noch bevorzugter wird am oberen Ende von RR_A ein Brüdenstrom S_{AB} umfassend ROH und gegebenenfalls Glykol entnommen.

- 5 Als „Reaktivrektifikationskolonne“ wird erfindungsgemäß eine Rektifikationskolonne definiert, in der zumindest in einigen Teilen die Umsetzung gemäß Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens abläuft. Sie kann auch abgekürzt als „Reaktionskolonne“ bezeichnet werden.

- 10 Gemäß der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird am unteren Ende von RR_A ein Sumpfproduktstrom S_{AP} umfassend Glykol und M_A -Glykolat entnommen. Am oberen Ende von RR_A wird ein Brüdenstrom S_{AB} umfassend ROH und gegebenenfalls Glykol entnommen.

- 15 Unter „Glykol“ wird im Sinne der Erfindung 1,2-Ethylendiol mit der chemischen Formel $HO-CH_2-CH_2-OH$ (CAS-Nr. 107-21-1) verstanden.

- Unter „ M_A -Glykolat“ wird im Sinne der Erfindung das Salz des Glykols mit M_A verstanden. Der Begriff „ M_A -Glykolat“ umfasst mindestens einen von $M_AO-CH_2-CH_2-OH$ und $M_AO-CH_2-CH_2-OM_A$, bevorzugt mindestens $M_AO-CH_2-CH_2-OH$,
20 am bevorzugtesten $M_AO-CH_2-CH_2-OH$ und $M_AO-CH_2-CH_2-OM_A$.

M_A ist ein Alkalimetall ausgewählt aus Natrium, Kalium und ist bevorzugt Natrium.

- 25 Der Eduktstrom S_{AE1} umfasst Glykol. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Massenanteil von Glykol in S_{AE1} bei ≥ 95 Gew.-%, noch bevorzugter bei ≥ 99.5 Gew.-%, wobei S_{AE1} ansonsten insbesondere Wasser, Diethylenglykol aufweist.

- Das in der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens als Eduktstrom S_{AE1} eingesetzte Glykol kann auch handelsübliches Glykol mit einem Glykolmassenanteil von mehr als
30 99.5 Gew.-% und einem Massenanteil an Wasser von bis zu 0.03 Gew.-%, bis zu 0.05 Gew.-% Diethylenglykol sein.

- Der Eduktstrom S_{AE1} wird in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dampfförmig zur Reaktivrektifikationskolonne RR_A zugegeben.

- 35 In einer alternativen, bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Glykol vor Schritt (a) im Sumpf der Reaktivrektifikationskolonne RR_A vorgelegt, und dann im Schritt (a) zum Sieden erhitzt wird, wodurch in der Reaktivrektifikationskolonne RR_A ein konstanter Eduktstrom S_{AE1} erzeugt wird. Gegebenenfalls wird dann während der Durchführung des Schrittes
40 (a) Glykol in den Sumpf der Reaktivrektifikationskolonne RR_A nachgefüllt.

- Der Eduktstrom S_{AE2} umfasst M_{AOR} . In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst S_{AE2} neben M_{AOR} mindestens eine weitere Verbindung ausgewählt aus ROH, Glykol. Noch bevorzugter umfasst S_{AE2} neben M_{AOR} auch ROH, dann handelt es sich bei S_{AE2} um eine ROH-alkoholische Lösung von M_{AOR} .
- Wenn der Eduktstrom S_{AE2} M_{AOR} und ROH umfasst, liegt der Massenanteil von M_{AOR} , bezogen auf das Gesamtgewicht der ROH-alkoholischen Lösung, welche S_{AE2} bildet, insbesondere im Bereich von 5 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugter von 15 bis 35 Gew.-%, noch bevorzugter 21 bis 30 Gew.-%.
- Für R = Methyl ist der Massenanteil von M_{AOR} , bezogen auf das Gesamtgewicht der ROH-alkoholischen Lösung, welche S_{AE2} bildet, insbesondere im Bereich von 25 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 30 Gew.-%.
- Für R = Ethyl ist der Massenanteil von M_{AOR} , bezogen auf das Gesamtgewicht der ROH-alkoholischen Lösung, welche S_{AE2} bildet, insbesondere im Bereich von 15 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 21 Gew.-%.
- Der Eduktstrom S_{AE2} umfasst bevorzugt wenig Wasser, d.h. der Anteil an Wasser im Eduktstrom S_{AE2} liegt bevorzugt bei < 1 Gew.-%, bevorzugter bei < 0.2 Gew.-%, noch bevorzugter bei < 0.1 Gew.-%, noch bevorzugter bei < 0.01 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Eduktstroms S_{AE2} .
- Der Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt in einer Reaktivrektifikationskolonne (oder „Reaktionskolonne“) RR_A durchgeführt.
- Bevorzugt enthält die Reaktionskolonne RR_A Einbauten. Geeignete Einbauten sind zum Beispiel Böden, strukturierte Packungen oder unstrukturierte Packungen. Wenn die Reaktionskolonne RR_A Böden enthält, so sind Glockenböden, Ventilböden, Tunnelböden, Thormann-Böden, Kreuzschlitzglockenböden oder Siebböden geeignet. Wenn die Reaktionskolonne RR_A Böden enthält, so werden vorzugsweise solche Böden gewählt, bei denen maximal 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-% der Flüssigkeit durch die jeweiligen Böden durchregnen. Die zur Minimierung des Durchregnens der Flüssigkeit erforderlichen konstruktiven Maßnahmen sind dem Fachmann geläufig. Bei Ventilböden werden zum Beispiel besonders dicht schließende Ventilbauarten gewählt. Durch Verringerung der Zahl der Ventile lässt sich zudem die Dampfgeschwindigkeit in den Bodenöffnungen auf das Doppelte des Wertes, der üblicherweise eingestellt wird, erhöhen. Bei Einsatz von Siebböden ist es besonders günstig, die Durchmesser der Bodenöffnungen zu verringern und die Zahl der Öffnungen beizubehalten oder noch zu vergrößern.

Bei Einsatz von strukturierten oder unstrukturierten Packungen sind strukturierte Packungen im Hinblick auf die gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit bevorzugt.

- 5 Der Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen. Bevorzugt erfolgt er kontinuierlich.

- 10 „Umsetzung eines Eduktstroms S_{AE1} umfassend Glykol mit einem Eduktstrom S_{AE2} umfassend M_{AOR} im Gegenstrom in einer Reaktivrektifikationskolonne RR_A “ wird in einer erfindungsgemäßen Ausführungsform insbesondere dadurch gewährleistet, dass die Zulaufstelle mindestens eines Teils des Eduktstroms S_{AE1} umfassend Glykol an der Reaktionskolonne RR_A unterhalb der Zulaufstelle des Eduktstroms S_{AE2} umfassend M_{AOR} liegt.

- 15 In einer alternativen besonderen Ausführungsform kann die „Umsetzung eines Eduktstroms S_{AE1} umfassend Glykol mit einem Eduktstrom S_{AE2} umfassend M_{AOR} im Gegenstrom in einer Reaktivrektifikationskolonne RR_A “ auch dadurch gewährleistet werden, dass die Zulaufstelle mindestens eines Teils des Eduktstroms S_{AE1} umfassend Glykol an der Reaktionskolonne RR_A oberhalb der Zulaufstelle des Eduktstroms S_{AE2} umfassend M_{AOR} liegt.

- 20 Die Reaktionskolonne RR_A umfasst in dieser Ausführungsform vorzugsweise mindestens 2, insbesondere 15 bis 40 theoretische Stufen zwischen der Zulaufstelle des Eduktstroms S_{AE1} und der Zulaufstelle des Eduktstroms S_{AE2} .

- 25 Die Reaktionskolonne RR_A kann als reine Abtriebskolonne betrieben werden. Dann wird im unteren Bereich der Reaktionskolonne RR_A dampfförmig der Eduktstrom S_{AE1} umfassend Glykol zugeführt.

- 30 Optional wird ein Teil des Eduktstroms S_{AE1} umfassend Glykol zwar unterhalb der Zulaufstelle des Eduktstroms S_{AE2} umfassend M_{AOR} , aber dennoch am oberen Ende oder im Bereich des oberen Endes der Reaktionskolonne RR_A dampfförmig zugegeben. Dadurch können die Abmessungen im unteren Bereich der Reaktionskolonne RR_A verringert werden. Wenn ein Teil des Eduktstroms S_{AE1} umfassend Glykol am oberen Ende oder im Bereich des oberen Endes der Reaktionskolonne RR_A insbesondere dampfförmig zugegeben wird, so wird bevorzugt nur eine Teilmenge von 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-% (jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Glykols) am unteren Ende der Reaktionskolonne RR_A eingespeist und die restliche
- 35 Teilmenge in einem Einzelstrom oder auf mehrere Teilströme verteilt, bevorzugt 1 bis 10 theoretische Stufen, besonders bevorzugt 1 bis 3 theoretische Stufen unterhalb der Zulaufstelle des Eduktstroms S_{AE2} umfassend M_{AOR} dampfförmig zugegeben.

- 40 In einer alternativen Ausführungsform des Schrittes (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird „Umsetzung eines Eduktstroms S_{AE1} umfassend Glykol mit einem Eduktstrom S_{AE2} umfassend

M_{AOR} im Gegenstrom in einer Reaktivrektifikationskolonne RR_A insbesondere dadurch gewährleistet, dass sich Glykol im Sumpf der Reaktivrektifikationskolonne RR_A befindet und die Zulaufstelle des Eduktstroms S_{AE2} umfassend M_{AOR} oberhalb des Sumpfes liegt. Während des Schrittes (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dann Glykol im Sumpf von RR_A zum Sieden
5 erhitzt und ein Eduktstrom S_{AE1} umfassend Glykol erzeugt. S_{AE1} und S_{AE2} sind dann im Gegenstrom zueinander gerichtet.

In der Reaktionskolonne RR_A setzt sich dann der Eduktstrom S_{AE1} umfassend Glykol mit dem Eduktstrom S_{AE2} umfassend M_{AOR} zu M_A -Glykolat und ROH um, wobei, da es sich um eine
10 Gleichgewichtsreaktion handelt, diese Produkte in Mischung mit den Edukten Glykol und M_{AOR} vorliegen. Demnach wird in Schritt (a) ein Rohprodukt RP_A in der Reaktionskolonne RR_A erhalten, welches neben den Produkten M_A -Glykolat und ROH auch noch Glykol und M_{AOR} umfasst.

Am unteren Ende von RR_A erhält und entnimmt man dann den Sumpfproduktstrom S_{AP} umfassend
15 Glykol und M_A -Glykolat.

Am oberen Ende von RR_A , bevorzugt am Kolonnenkopf von RR_A , entnimmt man in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, noch gegebenenfalls Glykol enthaltenden Strom von ROH, vorstehend als „Brüdenstrom S_{AB} “ umfassend ROH und
20 gegebenenfalls Glykol“ bezeichnet.

Enthält der Brüdenstrom S_{AB} neben ROH auch Glykol, wird, bevorzugt destillativ, zum Beispiel in einer Rektifikationskolonne, Glykol gewonnen. Mindestens ein Teil des bei der Destillation gewonnenen Glykols kann in dieser Ausführungsform der Reaktionskolonne RR_A als Eduktstrom
25 S_{AE1} wieder zugeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird S_{AB} , wenn er neben ROH auch Glykol umfasst, in eine Rektifikationskolonne RD_A geleitet und in RD_A in mindestens einen Brüdenstrom S_{OA} umfassend ROH, der am oberen Ende von RD_A entnommen wird, und mindestens einen Strom S_{UA}
30 umfassend Glykol, der am unteren Ende von RD_A entnommen wird, aufgetrennt.

Die Menge des vom Eduktstrom S_{AE1} umfassten Glykols wird vorzugsweise so gewählt, dass dieser gleichzeitig als Lösungsmittel für das im Sumpfproduktstrom S_{AP} erhaltene M_A -Glykolat dient. Vorzugsweise wird die Menge des Glykols im Eduktstrom S_{AE1} so gewählt, dass im Sumpf
35 der Reaktionskolonne die gewünschte Konzentration der M_A -Glykolat-Lösung vorliegt, die als Sumpfproduktstrom S_{AP} umfassend Glykol und M_A -Glykolat entnommen wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, und insbesondere in den Fällen, in denen S_{AE2} neben M_{AOR} auch ROH umfasst, beträgt das Verhältnis des
40 Gesamtgewichts (Massen; Einheit: kg) an als Eduktstrom S_{AE1} eingesetztem Glykol zum

Gesamtgewicht (Massen; Einheit: kg) an als Eduktstrom S_{AE2} eingesetzten M_{AOR} 1 : 1 bis 50 : 1, bevorzugter 2 : 1 bis 40 : 1, noch bevorzugter 3 : 1 bis 30 : 1, noch mehr bevorzugter 5 : 1 bis 13.5 : 1.

- 5 Die Reaktionskolonne RR_A in der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mit oder ohne, vorzugsweise mit Rücklauf betrieben.

- „Mit Rücklauf“ bedeutet, dass der am oberen Ende der jeweiligen Kolonne, insbesondere der Reaktionskolonne RR_A , entnommene Brüdenstrom S_{AB} umfassend ROH und gegebenenfalls Glykol nicht vollständig abgeführt wird. Der betreffende Brüdenstrom S_{AB} wird also mindestens teilweise, bevorzugt teilweise, wieder als Rücklauf der jeweiligen Kolonne, insbesondere der Reaktionskolonne RR_A , zugeführt. In den Fällen, in denen ein solcher Rücklauf eingestellt wird, beträgt das Rücklaufverhältnis dabei bevorzugt 0.01 bis 1, bevorzugter 0.02 bis 0.9, noch bevorzugter 0.03 bis 0.34, besonderes bevorzugt 0.04 bis 0.27 und ganz besonders bevorzugt 0.05 bis 0.24, am bevorzugtesten 0.2.
- 10
15

- Unter einem Rücklaufverhältnis wird allgemein und im Sinne dieser Erfindung das Verhältnis aus dem Anteil des aus der Kolonne entnommenen Massenstroms (kg/h), der in flüssiger Form oder gasförmiger Form von der jeweiligen Kolonne abgeführt wird zu dem Anteil dieses Massenstroms (kg/h), der wieder auf die Kolonne in flüssiger Form zurückgeführt wird (Rücklauf), verstanden.
- 20

- Ein Rücklauf kann dadurch eingestellt werden, dass am Kopf der jeweiligen Kolonne ein Kondensator angebracht wird. Dazu wird insbesondere an der Reaktionskolonne RR_A ein Kondensator K_{RRA} angebracht. Im Kondensator K_{RRA} wird der Brüdenstrom S_{AB} mindestens teilweise kondensiert und der jeweiligen Kolonne, insbesondere der Reaktionskolonne RR_A wieder zugeführt.
- 25

- In der Ausführungsform, in der an der Reaktionskolonne RR_A ein Rücklauf eingestellt wird, kann der in der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens als Eduktstrom S_{AE2} eingesetzte M_{AOR} auch mindestens teilweise mit dem Rücklaufstrom vermischt werden und die resultierende Mischung so der Reaktionskolonne RR_A zugeführt werden.
- 30

- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Schritt (a) insbesondere bei destillativen Bedingungen durchgeführt, bei denen Glykol refluxiert.

- 35 Schritt (a) wird insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 80 °C bis 197 °C, bevorzugt 100 °C bis 197 °C, bevorzugter 120 °C bis 140 °C, und bei einem Druck von 0.01 bar abs. bis 1 bar abs., bevorzugt im Bereich von 0.05 bar abs. bis 1 bar abs., bevorzugter im Bereich von 0.05 bar abs. bis 0.15 bar abs., bevorzugter im Bereich von 0.05 bar abs. bis 0.10 bar abs. durchgeführt.

Die Reaktionskolonne **RR_A** umfasst in einer bevorzugteren Ausführungsform mindestens einen Verdampfer, der insbesondere aus Zwischenverdampfern **V_{ZA}** und Sumpfverdampfern **V_{SA}** ausgewählt ist. Die Reaktionskolonne **RR_A** umfasst besonders bevorzugt mindestens einen Sumpfverdampfer **V_{SA}**.

5

Als „Zwischenverdampfer“ **V_Z** werden erfindungsgemäß Verdampfer bezeichnet, die sich oberhalb des Sumpfs der jeweiligen Kolonne, insbesondere oberhalb des Sumpfs der Reaktionskolonne **RR_A** (dann als „**V_{ZA}**“ bezeichnet) bzw. der in der bevorzugten Ausführungsform verwendeten und weiter unten näher beschriebenen Rektifikationskolonne **RD_A** (dann als „**V_{ZRD}**“ bezeichnet)

10 befinden. Im Falle von **RR_A** wird in ihnen insbesondere Rohprodukt **RP_A** verdampft, das der Kolonne als Seitenstrom **S_{ZAA}** entnommen wird.

Als „Sumpfverdampfer“ **V_S** werden erfindungsgemäß Verdampfer bezeichnet, die den Sumpf der jeweiligen Kolonne, insbesondere den Sumpf der Reaktionskolonne **RR_A** bzw. den Sumpf der in der bevorzugten Ausführungsform verwendeten und weiter unten näher beschriebenen Rektifikationskolonne **RD_A** (dann als „**V_{SRD}**“ oder „**V_{SRD}**“ bezeichnet) beheizen. Im Falle von **RR_A** wird in ihnen insbesondere mindestens ein Teil des Sumpfproduktstroms **S_{AP}** verdampft. Im Falle von **RD_A** wird in ihnen insbesondere Sumpfproduktstrom **S_{UA}** oder ein Teil von **S_{UA}**, **S_{UA1}**, verdampft.

20

Ein Verdampfer ist üblicherweise außerhalb der jeweiligen Reaktionskolonne oder Rektifikationskolonne angeordnet.

Geeignete Verdampfer, die als Zwischenverdampfer und Sumpfverdampfer eingesetzt werden

25 können, sind zum Beispiel Naturumlaufverdampfer, Zwangsumlaufverdampfer, Zwangsumlaufverdampfer mit Entspannung, Kesselverdampfer, Fallfilmverdampfer oder Dünnschichtverdampfer. Als Wärmeübertrager für den Verdampfer wird bei Naturumlaufverdampfern und Zwangsumlaufverdampfern üblicherweise ein Rohrbündel oder Plattenapparat eingesetzt. Bei Einsatz eines Rohrbündelübertragers kann der Wärmeträger 30 entweder durch die Rohre strömen und das zu verdampfende Gemisch die Rohre umströmen oder aber der Wärmeträger umströmt die Rohre und das zu verdampfende Gemisch durchströmt die Rohre. Bei einem Fallfilmverdampfer wird das zu verdampfende Gemisch üblicherweise als dünner Film auf der Innenseite eines Rohres zugegeben und das Rohr wird von außen beheizt. Im Unterschied zu einem Fallfilmverdampfer ist in einem Dünnschichtverdampfer zusätzlich ein Rotor 35 mit Wischern vorgesehen, der die zu verdampfende Flüssigkeit auf der Innenwand des Rohres zu einem dünnen Film verteilt.

Neben den genannten kann aber auch jede beliebige andere, dem Fachmann bekannte Verdampferbauart, die sich zum Einsatz an einer Rektifikationskolonne eignet, eingesetzt werden.

40

In der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird am unteren Ende der Reaktionskolonne RR_A S_{AP} umfassend Glykol und M_A -Glykolat als Sumpfproduktstrom entnommen.

- 5 Es ist bevorzugt, dass die Reaktionskolonne RR_A mindestens einen Sumpfverdampfer V_{SA} aufweist, über den Sumpfproduktstrom S_{AP} dann teilweise geleitet wird und Glykol aus diesem teilweise entfernt wird, wodurch ein Sumpfproduktstrom S_{AP^*} mit einem gegenüber S_{AP} erhöhten Massenanteil an M_A -Glykolat erhalten wird.
- 10 Insbesondere weist im erfindungsgemäßen Verfahren S_{AP} oder, falls mindestens einen Sumpfverdampfer V_{SA} eingesetzt wird, über den der Sumpfproduktstrom S_{AP} mindestens teilweise geleitet wird und Glykol aus diesem mindestens teilweise entfernt wird, S_{AP^*} , einen Massenanteil von M_A -Glykolat in Glykol im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, bevorzugter 15 bis 35 Gew.-%, am bevorzugtesten 20 bis 35 Gew.-% auf, jeweils bezogen auf die
- 15 Gesamtmasse von S_{AP} .

Der Massenanteil an ROH in S_{AP} bzw. S_{AP^*} liegt dabei bevorzugt bei < 1 Gew.-%, bevorzugt < 0.8 Gew.-%, bevorzugter < 0.5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse von S_{AP} .

- 20 Der Massenanteil an Wasser in S_{AP} bzw. S_{AP^*} liegt dabei bevorzugt bei < 1 Gew.-%, bevorzugt < 0.8 Gew.-%, bevorzugter < 0.5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse von S_{AP} .

- Der Massenanteil an Edukt M_{AOR} in S_{AP} bzw. S_{AP^*} liegt dabei bevorzugt bei < 1 Gew.-%, bevorzugt < 0.8 Gew.-%, bevorzugter < 0.5 Gew.-%, bevorzugter < 0.005 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse von S_{AP} .
- 25

- Der Massenanteil an Wasser in S_{AE1} liegt dabei bevorzugt bei < 1 Gew.-%, bevorzugt < 0.8 Gew.-%, bevorzugter < 0.1 Gew.-%, bevorzugter < 0.005 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse von
- 30 S_{AE1} .

- Der Massenanteil an Wasser in S_{AE2} liegt dabei bevorzugt bei < 1 Gew.-%, bevorzugt < 0.8 Gew.-%, bevorzugter < 0.1 Gew.-%, bevorzugter < 0.005 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse von
- 35 S_{AE2} .

In einer noch bevorzugteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird am oberen Ende von RR_A ein Brüdenstrom S_{AB} umfassend ROH und gegebenenfalls Glykol entnommen.

2. Rektifikation des Brüdenstroms S_{AB} in einer Rektifikationskolonne R_{DA} (bevorzugt)

Der Brüdenstrom S_{AB} wird, wenn er ROH und Glykol umfasst, in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform in eine Rektifikationskolonne RD_A geleitet und in RD_A in mindestens einen

5 Brüdenstrom S_{OA} umfassend ROH, der am oberen Ende von RD_A entnommen wird, und mindestens einen Strom S_{UA} umfassend Glykol, der am unteren Ende von RD_A entnommen wird, aufgetrennt.

„Mindestens ein Brüdenstrom S_{OA} umfassend ROH, der am oberen Ende von RD_A entnommen

10 wird“ bedeutet, dass der Brüden, der am oberen Ende von RD_A erhalten wird, dort als ein oder mehrere Brüdenströme entnommen werden kann.

„Mindestens einen Strom S_{UA} umfassend Glykol, der am unteren Ende von RD_A entnommen wird“ bedeutet, dass Glykol, das am unteren Ende von RD_A erhalten wird, dort als ein oder mehrere

15 Ströme entnommen werden kann.

Der Brüdenstrom S_{AB} kann dabei über eine oder mehrere Zulaufstellen in die Rektifikationskolonne RD_A geleitet werden. In den Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, in denen der Brüdenstrom S_{AB} als zwei oder mehrere voneinander getrennte Ströme in die Rektifikationskolonne

20 R_{DA} geleitet wird, ist es vorteilhaft, wenn die Zulaufstellen der einzelnen Ströme im Wesentlichen auf der gleichen Höhe an der Rektifikationskolonne RD_A liegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Brüdenstrom S_{AB} , wenn er ROH und Glykol umfasst, in einer Rektifikationskolonne RD_A in einen Brüdenstrom

25 S_{OA} umfassend ROH, der am oberen Ende von RD_A entnommen wird, und einen Strom S_{UA} umfassend Glykol, der am unteren Ende von RD_A entnommen wird, aufgetrennt.

Eine andere Bezeichnung für „oberes Ende einer Rektifikationskolonne“ ist „Kopf“.

Eine andere Bezeichnung für „unteres Ende einer Rektifikationskolonne“ ist „Sumpf“ oder „Fuß“.

30

Als Rektifikationskolonne RD_A kann jede beliebige, dem Fachmann bekannte Rektifikationskolonne eingesetzt werden.

Bevorzugt enthält die Rektifikationskolonne RD_A Einbauten. Geeignete Einbauten sind zum

35 Beispiel Böden, unstrukturierte Packungen oder strukturierte Packungen. Als Böden werden üblicherweise Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Tunnelböden oder Schlitzböden eingesetzt. Unstrukturierte Packungen sind im Allgemeinen Füllkörperschüttungen. Als Füllkörper werden üblicherweise Raschigringe, Pallringe, Berl-Sättel oder Intalox®-Sättel verwendet. Strukturierte Packungen werden zum Beispiel unter dem Handelsnamen Mellapack® der Firma Sulzer

vertrieben. Neben den genannten Einbauten weitere geeignete Einbauten sind dem Fachmann bekannt und können ebenfalls verwendet werden.

- Bevorzugte Einbauten weisen einen geringen spezifischen Druckverlust pro theoretischer Trennstufe auf. Strukturierte Packungen und Füllkörper haben zum Beispiel einen deutlich kleineren Druckverlust pro theoretischer Trennstufe als Böden. Dies hat den Vorteil, dass der Druckverlust in der Rektifikationskolonne RD_A möglichst gering bleibt und somit die mechanische Leistung des Verdichters und die Temperatur des zu verdampfenden Glykol/ROH-Gemischs gering bleibt.

10

- Wenn in der Rektifikationskolonne RD_A strukturierte Packungen oder unstrukturierte Packungen enthalten sind, so können diese geteilt sein oder es kann eine durchgehende Packung vorliegen. Üblicherweise sind jedoch mindestens zwei Packungen vorgesehen, eine Packung oberhalb der Zulaufstelle des Brüdenstroms S_{AB} und eine Packung unterhalb der Zulaufstelle des Brüdenstroms S_{AB} . Es kann auch eine Packung oberhalb der Zulaufstelle des Brüdenstroms S_{AB} und mehrere Böden unterhalb der Zulaufstelle des Brüdenstroms S_{AB} vorgesehen sein. Wenn eine unstrukturierte Packung eingesetzt wird, beispielsweise eine Füllkörperpackung, so liegen die Füllkörper üblicherweise auf einem geeigneten Tragrost (z.B. Siebboden oder Gitterboden) auf.

- 20 In dieser bevorzugten Ausführungsform wird dann der mindestens eine Brüdenstrom S_{OA} umfassend ROH am oberen Ende der Rektifikationskolonne RD_A entnommen. Der bevorzugte Massenanteil von ROH in diesem Brüdenstrom S_{OA} ist ≥ 99 Gew.-%, bevorzugter ≥ 99.6 Gew.-%, noch bevorzugter ≥ 99.9 Gew.-%, wobei der Rest insbesondere Glykol ist.
- 25 Am unteren Ende von RD_A wird in dieser bevorzugten Ausführungsform mindestens ein Strom S_{UA} umfassend Glykol entnommen, der bevorzugt < 1 Gew.-%, bevorzugter ≤ 5000 Gew.-ppm, noch bevorzugter ≤ 1000 Gew.-ppm ROH, bevorzugter ≤ 100 Gew.-ppm ROH aufweisen kann.

- Die Entnahme mindestens einen Brüdenstroms S_{OA} umfassend ROH am Kopf der Rektifikationskolonne RD_A bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere, dass der mindestens eine Brüdenstrom S_{OA} als Kopfstrom oder als Seitenabzug oberhalb der Einbauten in der Rektifikationskolonne RD_A entnommen wird.

- Die Entnahme des mindestens einen Stroms S_{UA} umfassend Glykol am Sumpf der Rektifikationskolonne RD_A bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere, dass der mindestens ein Strom S_{UA} als Sumpfstrom oder am unteren Boden der Rektifikationskolonne RD_A entnommen wird.

- Die Rektifikationskolonne RD_A wird mit oder ohne, vorzugsweise mit Rücklauf betrieben.

40

„Mit Rücklauf“ bedeutet, dass der am oberen Ende der Rektifikationskolonne RD_A entnommene Brüdenstrom S_{OA} nicht vollständig abgeführt wird, sondern teilweise kondensiert und wieder der jeweiligen Rektifikationskolonne RD_A zugeführt wird. In den Fällen, in denen ein solcher Rücklauf eingestellt wird, beträgt das Rücklaufverhältnis dabei bevorzugt 0.01 bis 1, bevorzugter 0.02 bis 0.9, noch bevorzugter 0.03 bis 0.34, besonderes bevorzugt 0.04 bis 0.27 und ganz besonders bevorzugt 0.05 bis 0.24, am bevorzugtesten 0.2.

Ein Rücklauf kann dadurch eingestellt werden, dass am Kopf der Rektifikationskolonne RD_A ein Kondensator K_{RD} angebracht wird. In dem Kondensator K_{RD} wird der jeweilige Brüdenstrom S_{OA} teilweise kondensiert und der Rektifikationskolonne RD_A wieder zugeführt.

3. Schritt (b): Umsetzung von PET mit der Lösung S_{AP}

In Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Schritt (a) erhaltene Lösung S_{AP} umfassend Glykol und M_A -Glykolat mit **PET** zu einer Mischung M_1 umfassend **BHET** umgesetzt.

3.1 PET-Ausgangsmaterial

Als **PET**, welches im Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird, kann jegliches **PET** eingesetzt werden, was depolymerisiert werden muss. Typischerweise fällt solches **PET** als Abfall an, insbesondere im Haushalt, in der Industrie oder in der Landwirtschaft.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt das damit zu depolymerisierende **PET** in Mischung mit anderen Kunststoffen, insbesondere mindestens einem Kunststoff ausgewählt aus Polyethylen („PE“), Polyvinylchlorid („PVC“) vor. Dies ist typischerweise der Fall, wenn im erfindungsgemäßen Verfahrens **PET** aus Kunststoffabfällen depolymerisiert werden soll. In dieser Ausführungsform wird das **PET** mindestens teilweise von den anderen Kunststoffen, bevorzugt durch Aussortieren, abgetrennt, bevor es dem Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens unterworfen wird.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das **PET** mindestens einem Vorbehandlungsschritt ausgesetzt.

Solche Vorbehandlungsschritte sind beispielsweise beschrieben in DE 10032899 C2.

Erfindungsgemäß wird das **PET** mindestens einem Vorbehandlungsschritt ausgewählt aus chemischen Vorbehandlungsschritt, Zerkleinerungsschritt unterworfen, bevor es in Schritt (b) eingesetzt wird.

In den Fällen, in denen das **PET** in Mischung mit anderen Kunststoffen vorliegt, wird das **PET** bevorzugt mindestens einem Vorbehandlungsschritt ausgewählt aus mindestens teilweiser Abtrennung von anderen Kunststoffen, bevorzugt durch Aussortierung, chemischen Vorbehandlungsschritt, Zerkleinerungsschritt unterworfen, bevor es in Schritt (b) eingesetzt wird.

5

In den Fällen, in denen das **PET** in Mischung mit anderen Kunststoffen vorliegt, wird das **PET** bevorzugt erst mindestens teilweise von anderen Kunststoffen abgetrennt, dann mindestens einmal chemisch vorbehandelt und schließlich zerkleinert.

- 10 Bei dem chemischen Vorbehandlungsschritt handelt es sich insbesondere um einen Waschschrift. Ein solcher Waschschrift hat den Vorteil, dass vor der Durchführung des Schrittes (b) eventuelle Verunreinigungen, insbesondere Speisereste, Reste von Kosmetika und/oder Körpersekrete (z.B. Blut, Sperma, Fäkalien), entfernt werden. Solche Verunreinigungen könnten die Effizienz der Umsetzung in Schritt (b) herabsetzen und/oder die Reinheit des damit erhaltenen **BHET**
- 15 verschlechtern.

Beim chemischen Vorbehandlungsschritt, insbesondere dem Waschschrift, wird der Abfall insbesondere in einer Waschlösung bei einer Temperatur von 30 °C bis 99 °C, bevorzugt 50 °C bis 90 °C, noch bevorzugt 70 °C bis 85 °C, erhitzt.

20

Typische Waschlösungen sind dem Fachmann geläufig und bevorzugt ausgewählt aus:

- wässrige Lösung eines Tensids, bevorzugt eines nicht-ionischen Tensids;
 - wässrige Lösung eines Alkalimetallhydroxids oder Erdalkalimetallhydroxids; bevorzugt
- 25 wässrige NaOH.

Die Behandlungszeit des chemischen Vorbehandlungsschritts, insbesondere des Waschschrifts, beträgt dabei insbesondere 1 min bis 12 h, bevorzugt 10 min bis 6 h, bevorzugt 30 min bis 2 h, noch bevorzugt 45 bis 90 min, am bevorzugtesten 60 min.

30

Nach der Behandlung des **PET** mit dem chemischen Vorbehandlungsschritt, insbesondere dem Waschschrift, wird die wässrige Lösung abgetrennt, z.B. durch Filtration, und das gesäuberte **PET** bevorzugt mindestens einmal mit Wasser gewaschen, um Reste der Waschlösung zu entfernen.

- 35 Der so erhaltene **PET**-Abfall wird dann getrocknet, insbesondere in einem Trockenschrank. Die zum Trocknen eingesetzte Temperatur liegt dabei insbesondere im Bereich 30 bis 120 °C, bevorzugt 50 °C bis 100 °C, bevorzugt 60 °C bis 90 °C, am bevorzugtesten bei 80 °C.

- 40 Der Zerkleinerungsschritt hat den Vorteil, dass die in Schritt (b) für die Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche des **PET** erhöht wird. Dadurch erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit der

Umsetzung in Schritt (b) erhöht. Die Zerkleinerung kann in den Fachmann bekannten Apparaturen erfolgen, beispielsweise einem Shredder oder einer Schneidmühle.

- In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das **PET**, bevor es
- 5 dem Schritt (b) unterworfen wird, entfärbt oder gezielt gefärbt. Dies kann mit dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden, z.B. Entfärbung mit Wasserstoffperoxid oder Färbung mit einem Farbstoff.

3.2 Umsetzungsbedingungen

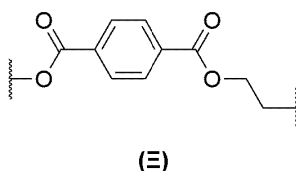
- 10 Die Umsetzung des **PET** mit einer Lösung **S_{AP}** umfassend Glykol und **M_A**-Glykolat zu einer Mischung **M₁** kann dann unter dem Fachmann geläufigen Bedingungen erfolgen.

- Bevorzugt wird die Umsetzung in Schritt (b) so lange, d.h. bis zu einem Zeitpunkt **t_b**, durchgeführt bis sich mindestens **P** = 10 %, bevorzugt mindestens **P** = 20 %, bevorzugter mindestens **P** = 25 %, bevorzugter mindestens **P** = 30 %, bevorzugter mindestens **P** = 40 %, bevorzugter mindestens **P** = 50 %, bevorzugter mindestens **P** = 60 %, bevorzugter mindestens **P** = 70 %, bevorzugter mindestens **P** = 80 %, bevorzugter mindestens **P** = 90 %, bevorzugter mindestens **P** = 95 %, noch bevorzugter mindestens **P** = 99 % des in Schritt (b) eingesetzten **PETs** umgesetzt haben.
- 15

- 20 Dieser prozentuale Anteil **P** wird nach der folgenden Formel berechnet:

$$P = (\eta_{TS} + \eta_{MHET} + \eta_{BHET}) / \eta_{PET}.$$

- Dabei ist η_{PET} die Stoffmenge an Wiederholungseinheiten der folgenden Struktur (**Ξ**) in dem in
- 25 Schritt (b) eingesetzten **PET**:

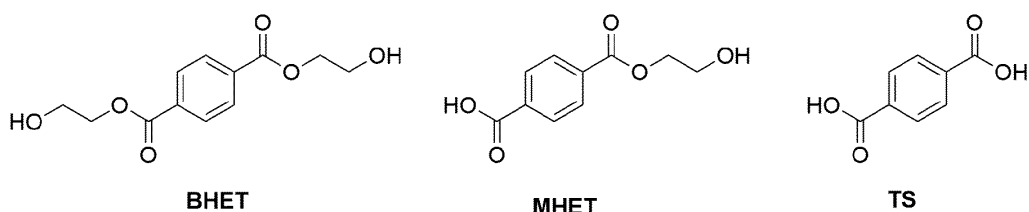


- η_{TS} ist die Stoffmenge an **TS**, die sich von Beginn des Schrittes (b) bis zum Zeitpunkt **t_b** in Schritt
- 30 (b) gebildet haben.

η_{MHET} ist die Stoffmenge an **MHET**, die sich von Beginn des Schrittes (b) bis zum Zeitpunkt **t_b** in Schritt (b) gebildet haben.

- 35 η_{BHET} ist die Stoffmenge an **BHET**, die sich von Beginn des Schrittes (b) bis zum Zeitpunkt **t_b** in Schritt (b) gebildet haben.

Die Strukturen der Verbindungen **BHET**, **MHET**, **TS** sind wie folgt:



- 5 „**MHET**“ umfasst auch das entsprechende Carboxylat der gezeigten Struktur.
 „**TS**“ umfasst auch das entsprechende Mono- und Dicarboxylat der gezeigten Struktur.

- Die Umsetzung in Schritt (b) wird dabei insbesondere bei einer Temperatur von mindestens 100 °C, bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von ≥ 100 °C bis ≤ 197 °C, bevorzugter bei
 10 einer Temperatur im Bereich von ≥ 130 °C bis ≤ 197 °C, bevorzugter bei einer Temperatur im Bereich von ≥ 150 °C bis ≤ 197 °C, bevorzugter bei einer Temperatur im Bereich von ≥ 175 °C bis ≤ 197 °C durchgeführt.

- Die Umsetzung in Schritt (b) wird bevorzugt bei der Siedetemperatur des Glykols, durchgeführt.
 15 Noch bevorzugter wird Glykol dabei refluxiert, das heißt Glykol wird aus der Umsetzung verdampft, kondensiert und dann wieder in die Umsetzung rückgeführt. Diese Refluxierung kann mit dem Fachmann geläufigen Mitteln eingestellt werden, beispielsweise in einer Destillationsapparatur.

- Das Gesamtgewicht des im Verfahren eingesetzten M_A -Glykolats bezogen auf das Gesamtgewicht
 20 des im Verfahren eingesetzten **PETs** liegt insbesondere im Bereich von 0.1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0.5 bis 80 Gew.-%, bevorzugter im Bereich von 1.0 bis 50 Gew.-%, bevorzugter im Bereich von 1.5 bis 25 Gew.-%, bevorzugter im Bereich von 2.0 bis 10 Gew.-%, bevorzugter im Bereich von 2.5 bis 6.0 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 3.5 bis 5.0 Gew.-%, am bevorzugtesten bei 3.9 Gew.-%.

25

Die Umsetzung in Schritt (b) kann mit dem Fachmann geläufigen Geräten erfolgen.

- Nach Beendigung des Schrittes (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Mischung M_1 erhalten, in der das molare Verhältnis η der Stoffmenge von **BHET** (n_{BHET}) zur Summe der
 30 Stoffmengen von **MHET** und **TS** ($n_{\text{MHET}} + n_{\text{TS}}$) im Bereich 1 : 1 bis 1000 : 1, bevorzugt 2 : 1 bis 500 : 100, bevorzugter 4 : 1 bis 300 : 1, noch bevorzugter 10 : 1 bis 100 : 1, noch mehr bevorzugter 13 : 1 bis 60 : 1, noch mehr bevorzugter 13 : 1 bis 24 : 1 liegt.

$$\eta = n_{\text{BHET}} / (n_{\text{MHET}} + n_{\text{TS}})$$

3.3 Bevorzugter Schritt (c)

- In einem bevorzugten, weiteren Schritt (c) wird **BHET** mindestens teilweise aus **M₁** abgetrennt. Dies erfolgt noch bevorzugter durch Kristallisation und/oder Destillation. Noch bevorzugter wird
- 5 **BHET** in Schritt (c) aus **M₁** abfiltriert und dann auskristallisiert.

4. Verfahren zum Recycling von PET

- Das im erfindungsgemäßen Verfahren in der Mischung **M₁** erhaltene **BHET** wird bevorzugt in
- 10 einem Verfahren zum Recycling von Polyethylenterephthalat in einem Schritt (ζ) zu **PET** polymerisiert.

- Diese Polymerisierung ist dem Fachmann als „Polykondensation“ bekannt und z.B. in EP 0 723 951 A1 und von Th. Rieckmann und S. Völker in Kapitel 2 „Poly(Ethylen Terephthalate)
- 15 Polymerization – Mechanism, Catalysis, Kinetics, Mass Transfer and Reactor Design“ auf Seite 92 des Buches „Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters. Edited by J. Scheirs and T. E. Long, 2003, John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-471-49856-4“ beschrieben.

- 20 Insbesondere wird dazu **BHET** im Schritt (ζ) in Gegenwart von Katalysatoren, bei denen es sich insbesondere um Katalysatoren, die aus der Gruppe bestehend aus Antimonverbindungen, bevorzugt **Sb₂O₃**, ausgewählt sind, handelt, wieder zu **PET** polymerisiert.

- Bevorzugt wird die Polymerisierung von **BHET** zu **PET** in Schritt (ζ) mindestens bei der
- 25 Siedetemperatur des Glykols durchgeführt. Insbesondere wird während der Polymerisierung in Schritt (ζ) Glykol aus dem Reaktionsgemisch entfernt, um das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite des Polymers **PET** zu verschieben.

- Bevorzugter wird die Polymerisierung von **BHET** zu **PET** in Schritt (ζ) bei der Siedetemperatur des
- 30 Glykols durchgeführt. Noch bevorzugter wird dann während der Polymerisierung in Schritt (ζ) Glykol aus dem Reaktionsgemisch entfernt, um das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite des Polymers **PET** zu verschieben.

- Dies wird insbesondere durch Destillation bei einem Druck < 1 bar, bevorzugt 0.1 mbar bei der
- 35 gleichzeitigen Siedetemperatur des Glykols beim jeweiligen Druck erreicht.

Beispiele

1. Erfinderisches Beispiel E1:

1.1 Herstellung der glykolischen Natriumglykolatösung durch Reaktivdestillation

5

Die folgende Apparatur wird als Destillationsapparatur genutzt:

Als Vorlagegefäß bzw. Sumpf der Destillationsapparatur dient ein beheizbares

2.5 l - Doppelmantelgefäß mit Temperaturfühler und vakuumdichtem Rührer. Darüber befindet sich eine 25 cm-Kolonne mit Multifill-Packung und Silberspiegel (Abtriebsteil). Die Zudosierung von

- 10 Natriummethanolat („NaOMe“) erfolgt oberhalb der Kolonne mithilfe eines Tropftrichters. Oberhalb der Zudosierung befindet sich eine weitere Kolonne, die der Abtrennung von Ethylenglykol und Methanoldampf dient (Verstärkerteil). Mithilfe eines Dampfteilers im oberen Teil der Kolonne kann ein Rücklaufverhältnis eingestellt werden, wobei das Destillat in einem Rundkolben gesammelt wird. Der Rundkolben kann über einen Tropftrichter mit Druckausgleich vom Destillationssystem
- 15 getrennt und ausgewechselt werden. Am Verstärkerteil ist ein Rückflusskühler mit Vakuumanschlüssen angeschlossen, über den die gesamte Apparatur evakuiert werden kann. Das Vakuum wird über eine Drehschieberpumpe erzeugt, welche mit zwei Kühlfallen und einer Sicherheitsflasche an die Destillationsapparatur angeschlossen wird. Der Druck in der Destillationsapparatur wird an der Sicherheitsflasche (Büchi-Vakuumcontroller) gemessen, wo
- 20 auch eine Belüftung erfolgen kann. Die Sumpfvorlage, sowie die Kolonne mit der Multifill Packung sind zur Isolierung komplett mit Aluminiumfolie umgeben, um eine gleichbleibende Temperatur im Reaktor/ in der Kolonne zu gewährleisten.

Im Sumpf wird das Ethylenglykol vorgelegt und die gesamte Apparatur wird auf 50 mbar evakuiert.

- 25 Anschließend wird der Sumpf bis zur Siedetemperatur erhitzt, sodass sich ein Rücklauf aus dem Verstärkerteil einstellt. Anschließend wird NaOMe (30 Gew.-% in Methanol) mithilfe eines Tropftrichters zudosiert. Die Dosierate wird so gewählt, dass die methanolische NaOMe-Lösung nicht den Sumpf erreicht (ca. 2 mL/min).

- 30 Das hinzugefügte bzw. entstehende Methanol wird im Verstärkerteil destillativ von Ethylenglykol getrennt und im Rundkolben aufgefangen. Das Rücklaufverhältnis beträgt 5 : 1 (5 Teile als Rücklauf, 1 Teil als Destillat). Die abdestillierte Menge muss dabei mindestens der hinzugefügten Menge Methanol entsprechen. Nach dem Abdestillieren wird das Natriumethylenglykolat im Sumpf noch ca. 2 Stunden nachdestilliert (bei gleichbleibendem Vakuum und Temperatur wird das im
- 35 Verstärkerteil vorhandene Methanol entfernt, um ein Rückfließen in den Sumpf zu verhindern).

Nach Beendigung und Abkühlen des Versuches wird der Sumpf über ein Ablassventil geöffnet und ca. 20 Gew.-% ige Lösung von Natriumglykolat in Ethylenglykol abgenommen.

1.2 Depolymerisierung **PET** mit glykolischer Natriumglykolatösung aus der Reaktivdestillation

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden 100 g **PET** in einem Autoklaven mit 800 g Ethylenglykol vorgelegt. Die Lösung wird anschließend unter Rühren auf 150 °C erhitzt. Sobald die Temperatur von 150 °C erreicht ist, werden 19.5 g 20%-ige Natriumglykolat-Lösung in Ethylenglykol (entsprechend 0.046 mol) aus der Reaktivdestillation hinzugefügt. Die Reaktion wird über fünf Stunden durchgeführt und der Reaktorausstrag nach dem Abkühlen untersucht. Der erhaltene Umsatz an **BHET** (1) und 2-Hydroxyethylterephthalsäure (= „**MHET**“) (2) sowie Terephthalsäure (= „**TS**“) (3) wird per Gaschromatographie bestimmt.

10 2. Vergleichsbeispiel V1:

In einem Vergleichsversuch werden 100 g **PET** in einem Autoklaven mit 800 g Ethylenglykol vorgelegt. Die Lösung wird anschließend unter Rühren auf 150 °C erhitzt. Die Reaktion wird über fünf Stunden durchgeführt und der Reaktorausstrag nach dem Abkühlen untersucht. Der erhaltene Umsatz an **BHET** (1) und **MHET** (2) sowie **TS** (3) wird per Gaschromatographie bestimmt.

3. Vergleichsbeispiel V2:

In einem Vergleichsversuch werden 100 g **PET** in einem Autoklaven mit 800 g Ethylenglykol vorgelegt. Die Lösung wird anschließend unter Rühren auf 150 °C erhitzt. Sobald die Temperatur von 150 °C erreicht ist, werden 3.7 g 50 Gew.-%-ige NaOH-Lösung in Wasser (entsprechend 0.046 mol) hinzugefügt. Die Reaktion wird über fünf Stunden durchgeführt und der Reaktorausstrag nach dem Abkühlen untersucht. Der erhaltene Umsatz an **BHET** (1) und **MHET** (2) sowie **TS** (3) wird per Gaschromatographie bestimmt.

4. Ergebnis

Der Vergleich des Gehalts an **BHET**, **MHET** und **TS** im depolymerisierten Produkt im erfinderischen Beispiel **E1** und den Vergleichsbeispielen **V1**, **V2** zeigt, dass bei der Depolymerisierung unter Einsatz der durch Reaktivdestillation erhaltenen glykolischen Natriumglykolatlösung ein höherer Anteil an **BHET** erhalten wird. Dies ist vorteilhaft, da dadurch mehr Produkt zur Verfügung steht, welches direkt in einer Polykondensation zu neuem Produkt **PET** umgesetzt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Depolymerisierung von Polyethylterephthalat **PET**, umfassend die folgenden Schritte:
- 5 (a) M_AOR und Glykol werden in einer Reaktivdestillation umgesetzt, wodurch eine Lösung S_{AP} umfassend Glykol und M_A -Glykolat erhalten wird, wobei M_A ein Alkalimetall ausgewählt aus Natrium, Kalium ist, und wobei R ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist,
- 10 (b) Umsetzung der Lösung S_{AP} mit **PET** zu einer Mischung M_1 umfassend Bis-2-hydroxyethylterephthalat **BHET**.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei S_{AP} im Schritt (a) dadurch erhalten wird, dass ein Eduktstrom S_{AE1} umfassend Glykol mit einem Eduktstrom S_{AE2} umfassend M_AOR im Gegenstrom in einer
- 15 Reaktivrektifikationskolonne RR_A zu einem Rohprodukt RP_A umfassend M_A -Glykolat, ROH, Glykol, M_AOR umgesetzt wird,
- wobei S_{AP} am unteren Ende von RR_A als Sumpfproduktstrom entnommen wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei am oberen Ende von RR_A ein Brüdenstrom S_{AB} umfassend ROH und gegebenenfalls Glykol entnommen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei S_{AB} ROH und Glykol umfasst, in eine Rektifikationskolonne RD_A geleitet wird und in RD_A in mindestens einen Brüdenstrom S_{OA} umfassend ROH, der am
- 25 oberen Ende von RD_A entnommen wird, und mindestens einen Strom S_{UA} umfassend Glykol, der am unteren Ende von RD_A entnommen wird, aufgetrennt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei Schritt (b) so lange durchgeführt wird, bis sich mindestens $P = 10 \%$ des in Schritt (b) eingesetzten **PETs** umgesetzt haben.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Gehalt von ROH in S_{AP} bei < 1 Gew.-% liegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei Schritt (b) bei der Siedetemperatur des
- 35 Glykols durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei in Schritt (b) so viel S_{AP} eingesetzt wird, dass das Gesamtgewicht des in Schritt (b) eingesetzten M_A -Glykolats bezogen auf das Gesamtgewicht des in Schritt (b) eingesetzten **PETs** im Bereich von 0.1 bis 100 Gew.-% liegt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei **BHET** in einem weiteren Schritt (c) mindestens teilweise aus **M₁** abgetrennt wird.
- 5 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die mindestens teilweise Abtrennung von **BHET** aus **M₁** in Schritt (c) durch Kristallisation und/oder Destillation erfolgt.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das **PET** mindestens einem Vorbehandlungsschritt ausgewählt aus chemischen Vorbehandlungsschritt, Zerkleinerungsschritt unterworfen wird, bevor es in Schritt (b) eingesetzt wird.
12. Verfahren zum Recycling von Polyethylenterephthalat **PET**, in welchem mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 **BHET** erhalten wird und in einem Schritt (ζ) das so erhaltene **BHET** zu **PET** polymerisiert wird.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Polymerisierung von **BHET** zu **PET** in Schritt (ζ) bei mindestens der Siedetemperatur des Glykols durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, wobei die Polymerisierung in Schritt (ζ) in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird.
- 20 15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei der Katalysator aus der Gruppe bestehend aus Antimonverbindungen ausgewählt ist.