

Verbessertes Verfahren zur Depolymerisierung von Polyethylenterephthalat

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Depolymerisierung von Polyethylenterephthalat (= „**PET**“), in welchem **PET** mit Natrium- oder Kaliumglykolat, 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 Folien und als Material für Kunststoffflaschen verwendet wird. Allein 2007 lag die in
- 20 Kunststoffflaschen verwendete Menge bei ~ 10⁷ 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).

- 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**.
- 25

Im Stand der Technik werden mehrere Verfahren zur Spaltung von **PET** vorgeschlagen.

GB 784,248 A beschreibt die Methanolyse von **PET**.

- Hydrolytische Verfahren zur Depolymerisierung von **PET** beschreiben JP 2000-309663 A,
- 30 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, 513 - 517 (im Folgenden „Shukla & Harad“) und von N.D. Pingale, S.R. Shukla, European Polymer
- 35 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.

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

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

Kurzbeschreibung der Erfindung

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

10

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

- 15 (a) $M_A\text{OH}$ 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,

- (b) Umsetzung der Lösung **S_{AP}** mit **PET** zu einer Mischung **M₁** umfassend Bis-2-hydroxyethylterephthalat (= „**BHET**“).

20

Bevorzugt wird **S_{AP}** im Schritt (a) dadurch erhalten wird, dass ein Eduktstrom **S_{AE1}** umfassend Glykol mit einem Eduktstrom **S_{AE2}** umfassend $M_A\text{OH}$ im Gegenstrom in einer Reaktivrektifikationskolonne **RR_A** zu einem Rohprodukt **RP_A** umfassend M_A -Glykolat, Wasser, Glykol, $M_A\text{OH}$ umgesetzt wird,

25

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 Wasser und gegebenenfalls Glykol entnommen.

30

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

- 35 Es wurde überraschend gefunden, dass bei Umsetzung des **PETs** mit dem durch Reaktivdestillation 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.

Abbildung

Die Abbildung zeigt den Vergleich des Gehalts von **BHET** („1“), 2-Hydroxyethylterephthalsäure („**MHET**“; „2“) und Terephthalsäure („**TS**“; „3“) bei der Depolymerisierung mit gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenem Natriumglykolat sowie gemäß mit herkömmlichen Verfahren erhaltenem Natriumglykolat.

Die Balken mit der Schraffierung „\\\\\\“ zeigen den jeweiligen Gehalt von **BHET**, **MHET** und **TS** im Reaktorausstrag bei der Depolymerisierung von **PET** gemäß dem erfinderischen Beispiel **E1**, in dem das für die Depolymerisierung verwendete Natriumglykolat durch Reaktivdestillation erhalten wurde.

Die schwarzen Balken zeigen den jeweiligen Gehalt von **BHET**, **MHET** und **TS** im Reaktorausstrag bei der Depolymerisierung von **PET** gemäß dem Vergleichsbeispiel **V1**, in dem bei der Depolymerisierung lediglich Glykol eingesetzt wurde.

Die Balken mit der Schraffierung „////“ zeigen den jeweiligen Gehalt von **BHET**, **MHET** und **TS** im Reaktorausstrag bei der Depolymerisierung von **PET** gemäß dem Vergleichsbeispiel **V2**, in dem das für die Depolymerisierung verwendete Natriumglykolat durch Mischen von NaOH und Glykol im Reaktor erhalten wurde.

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 entsprechenden Alkalimetallhydroxids M_AOH 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.

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

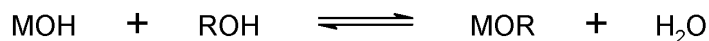
Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Lösung **S_{AP}** umfassend Glykol und M_A -Glykolat wird erfindungsgemäß mittels Reaktivdestillation durch Umsetzung von M_AOH und Glykol erhalten.

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

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 Amidierungsreaktionen eingesetzt werden.

- Alkalimetallalkoholate (MOR) werden mittels Reaktivdestillation typischerweise in einer
- 5 Gegenstromdestillationskolonne aus Alkalimetallhydroxiden (MOH) und Alkoholen (ROH) hergestellt, wobei das gemäß folgender Reaktion <1> entstehende Reaktionswasser mit dem Destillat entfernt wird.



10

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.

15

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.

20

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.

- Entsprechend beschreibt die DE 96 89 03 C ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von
- 25 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.

30

- 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 M_AOH im Gegenstrom in einer Reaktivrektifikationskolonne **RR_A** zu einem Rohprodukt **RP_A** umfassend M_A-Glykolat, Wasser, Glykol, M_AOH umgesetzt wird, wobei am unteren Ende von
- 35 **RR_A** als Sumpfproduktstrom **S_{AP}** entnommen wird.

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

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

- 5 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 Wasser und gegebenenfalls Glykol entnommen.

- 10 Unter „Glykol“ wird im Sinne der Erfindung 1,2-Ethylendiol mit der chemischen Formel HO-CH₂-CH₂-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-CH₂-CH₂-OH und M_AO-CH₂-CH₂-OM_A,

- 15 bevorzugt mindestens M_AO-CH₂-CH₂-OH, am bevorzugtesten M_AO-CH₂-CH₂-OH und M_AO-CH₂-CH₂-OM_A.

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

- 20 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.

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

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

- 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
35 Eduktstrom **S_{AE1}** erzeugt wird. Gegebenenfalls wird dann während der Durchführung des Schrittes (a) Glykol in den Sumpf der Reaktivrektifikationskolonne **RR_A** nachgefüllt.

Der Eduktstrom **S_{AE2}** umfasst M_AOH. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst **S_{AE2}** neben M_AOH mindestens eine weitere Verbindung ausgewählt aus Wasser, Glykol. Noch bevorzugter

umfasst S_{AE2} neben $MAOH$ Wasser, dann handelt es sich bei S_{AE2} um eine wässrige Lösung von $MAOH$.

- 5 Wenn der Eduktstrom S_{AE2} $MAOH$ und Wasser umfasst, liegt der Massenanteil von $MAOH$, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Lösung, welche S_{AE2} bildet, insbesondere im Bereich von 10 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 54 Gew.-%, bevorzugter von 30 bis 53 Gew.-%, noch bevorzugter 40 bis 52 Gew.-% und am bevorzugtesten 50 Gew.-%.

- 10 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, 15 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 20 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.

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

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

- „Umsetzung eines Eduktstroms S_{AE1} umfassend Glykol mit einem Eduktstrom S_{AE2} umfassend $MAOH$ im Gegenstrom in einer Reaktivrektifikationskolonne RR_A “ wird in einer erfindungsgemäßen Ausführungsform insbesondere dadurch gewährleistet, dass die Zulaufstelle mindestens eines 35 Teils des Eduktstroms S_{AE1} umfassend Glykol an der Reaktionskolonne RR_A unterhalb der Zulaufstelle des Eduktstroms S_{AE2} umfassend $MAOH$ liegt.

- 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 40 der Zulaufstelle des Eduktstroms S_{AE2} .

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.

- 5 Optional wird ein Teil des Eduktstroms **S_{AE1}** umfassend Glykol zwar unterhalb der Zulaufstelle des Eduktstroms **S_{AE2}** umfassend Alkalilauge **MAOH**, 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
- 10 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 Teilmenge in einem Einzelstrom oder auf mehrere Teilströme verteilt, bevorzugt 1 bis 10 theoretische Stufen, besonders bevorzugt 1 bis 3 theoretische Stufen unterhalb der
- 15 Zulaufstelle des Eduktstroms **S_{AE2}** umfassend **MAOH** dampfförmig zugegeben.

- In einer alternativen Ausführungsform des Schrittes (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird „Umsetzung eines Eduktstroms **S_{AE1}** umfassend Glykol mit einem Eduktstrom **S_{AE2}** umfassend **MAOH** im Gegenstrom in einer Reaktivrektifikationskolonne **RR_A**“ insbesondere dadurch
- 20 gewährleistet, dass sich Glykol im Sumpf der Reaktivrektifikationskolonne **RR_A** befindet und die Zulaufstelle des Eduktstroms **S_{AE2}** umfassend **MAOH** oberhalb des Sumpfes liegt. Während des Schrittes (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dann Glykol im Sumpf von **RR_A** zum Sieden erhitzt und ein Eduktstrom **S_{AE1}** umfassend Glykol erzeugt. **S_{AE1}** und **S_{AE2}** sind dann im Gegenstrom zueinander gerichtet.

- 25 In der Reaktionskolonne **RR_A** setzt sich dann der Eduktstrom **S_{AE1}** umfassend Glykol mit dem Eduktstrom **S_{AE2}** umfassend **MAOH** gemäß der vorstehend beschriebenen Reaktion <1> (in welcher „ROH“ dann für „Glykol“ steht) zu **MA-Glykolat** und **H₂O** um, wobei, da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, diese Produkte in Mischung mit den Edukten Glykol und **MAOH**
- 30 vorliegen. Demnach wird in Schritt (a) ein Rohprodukt **RP_A** in der Reaktionskolonne **RR_A** erhalten, welches neben den Produkten **MA-Glykolat** und Wasser auch noch Glykol und **MAOH** umfasst.

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

- 35 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 Wasserstrom, vorstehend als „Brüdenstrom **S_{AB}** umfassend Wasser und gegebenenfalls Glykol“ bezeichnet.

- 40

Enthält der Brüdenstrom S_{AB} neben Wasser 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 S_{AE1} wieder zugeführt werden.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform wird S_{AB} , wenn er neben Wasser auch Glykol umfasst, in eine Rektifikationskolonne RD_A geleitet und in RD_A in mindestens einen Brüdenstrom S_{OA} umfassend Wasser, 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.

10

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 der Reaktionskolonne die gewünschte Konzentration der M_A -Glykolat-Lösung vorliegt, die als Sumpfproduktstrom S_{AP} umfassend Glykol und M_A -Glykolat entnommen wird.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, und insbesondere in den Fällen, in denen S_{AE2} neben M_AOH auch Wasser umfasst, beträgt das Verhältnis des Gesamtgewichts (Massen; Einheit: kg) an als Eduktstrom S_{AE1} eingesetztem Glykol zum Gesamtgewicht (Massen; Einheit: kg) an als Eduktstrom S_{AE2} eingesetzten M_AOH 1 : 1 bis 50 : 1, bevorzugter 2 : 1 bis 40 : 1, noch bevorzugter 3 : 1 bis 30 : 1, noch mehr bevorzugter 5 : 1 bis 10 : 1.

20

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

25

„Mit Rücklauf“ bedeutet, dass der am oberen Ende der jeweiligen Kolonne, insbesondere der Reaktionskolonne RR_A , entnommene Brüdenstrom S_{AB} umfassend Wasser 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.

30

35

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.

40

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_{RR_A}** angebracht. Im Kondensator **K_{RR_A}** wird der Brüdenstrom **S_{AB}** mindestens teilweise kondensiert und der jeweiligen Kolonne, insbesondere der Reaktionskolonne **RR_A** wieder
5 zugeführt.

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 **MAOH** auch mindestens teilweise mit dem Rücklaufstrom vermischt werden und die
10 resultierende Mischung so der Reaktionskolonne **RR_A** zugeführt werden.

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

15 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.

20 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}**.

25 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) befinden. Im Falle von **RR_A** wird in ihnen insbesondere Rohprodukt **RP_A** verdampft, das der
30 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
35 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.

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

- Geeignete Verdampfer, die als Zwischenverdampfer und Sumpfverdampfer eingesetzt werden
- 5 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 Rohrbündelüberträgers kann der Wärmeträger
- 10 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
- 15 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.

20

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.

- 25 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.
- 30 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
- 35 Gesamtmasse von S_{AP} .

Der Massenanteil an Restwasser 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 MAOH 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} .

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

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

- Der Brüdenstrom S_{AB} wird, wenn er Wasser und Glykol umfasst, in einer weiteren bevorzugten
- 10 Ausführungsform in eine Rektifikationskolonne RD_A geleitet und in RD_A in mindestens einen Brüdenstrom S_{OA} umfassend Wasser, 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.
- 15 „Mindestens ein Brüdenstrom S_{OA} umfassend Wasser, der am oberen Ende von RD_A entnommen 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“
- 20 bedeutet, dass Glykol, das am unteren Ende von RD_A erhalten wird, dort als ein oder mehrere 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
- 25 Brüdenstrom S_{AB} als zwei oder mehrere voneinander getrennte Ströme in die Rektifikationskolonne RD_A 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
- 30 S_{AB} , wenn er Wasser und Glykol umfasst, in einer Rektifikationskolonne RD_A in einen Brüdenstrom S_{OA} umfassend Wasser, 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“.
- 35 Eine andere Bezeichnung für „unteres Ende einer Rektifikationskolonne“ ist „Sumpf“ oder „Fuß“.

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

Bevorzugt enthält die Rektifikationskolonne **RD_A** Einbauten. Geeignete Einbauten sind zum 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

5 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.

10 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/Wasser-Gemischs

15 gering bleibt.

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

20 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.

25 In dieser bevorzugten Ausführungsform wird dann der mindestens eine Brüdenstrom **S_{OA}** umfassend Wasser am oberen Ende der Rektifikationskolonne **RD_A** entnommen. Der bevorzugte Massenanteil von Wasser in diesem Brüdenstrom **S_{OA}** ist ≥ 96.0 Gew.-%, bevorzugter ≥ 99.6 Gew.-%, noch bevorzugter ≥ 99.9 Gew.-%, wobei der Rest insbesondere Glykol ist.

30 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, bevorzugter ≤ 100 Gew.-ppm Wasser aufweisen kann.

35 Die Entnahme mindestens einen Brüdenstroms **S_{OA}** umfassend Wasser 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.

5

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

„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.

15 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}

20

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

25

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.

30 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
35 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
5 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
10 Abtrennung von anderen Kunststoffen, bevorzugt durch Aussortierung, 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** bevorzugter erst mindestens teilweise von anderen Kunststoffen abgetrennt, dann mindestens
15 einmal chemisch vorbehandelt und schließlich zerkleinert.

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.
20 Blut, Sperma, Fäkalien), entfernt werden. Solche Verunreinigungen könnten die Effizienz der Umsetzung in Schritt (b) herabsetzen und/oder die Reinheit des damit erhaltenen **BHET** verschlechtern.

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

Typische Waschlösungen sind dem Fachmann geläufig und bevorzugt ausgewählt aus:

- 30
- wässrige Lösung eines Tensids, bevorzugt eines nicht-ionischen Tensids;
 - wässrige Lösung eines Alkalimetallhydroxids oder Erdalkalimetallhydroxids; bevorzugt wässrige NaOH.

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

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**
40 bevorzugt mindestens einmal mit Wasser gewaschen, um Reste der Waschlösung zu entfernen.

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, bevorzugter 60 °C bis 90 °C, am bevorzugtesten bei 80 °C.

- 5 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.
- 10 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das **PET**, bevor es 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

15

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.

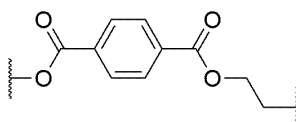
- 20 Bevorzugt wird die Umsetzung in Schritt (b) so lange, d.h. bis zu einem Zeitpunkt **t_b**, durchgeführt bis sich mindestens **P** = 10 %, bevorzugt mindestens **P** = 20 %, bevorzugter mindestens **P** = 25 %, bevorzugter mindestens **P** = 30 %, bevorzugter mindestens **P** = 40 %, bevorzugter 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.

25

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

$$P = (n_{TS} + n_{MHET} + n_{BHET}) / n_{PET}$$

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

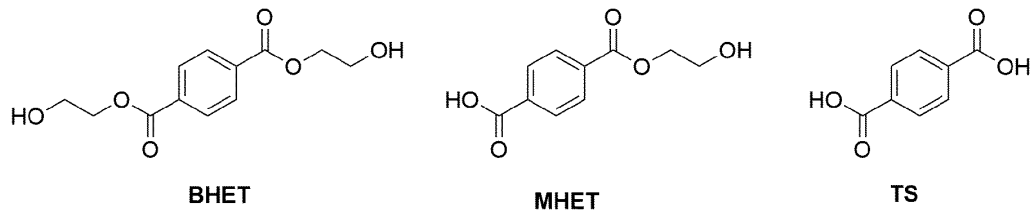
(**Ξ**)

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

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

- 5 n_{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:



- 10 „**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 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.
- 15

- Die Umsetzung in Schritt (b) wird bevorzugt bei der Siedetemperatur des Glykols, durchgeführt.
- 20 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 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

30

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

- Nach Beendigung des Schrittes (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Mischung **M₁** erhalten, in der das molare Verhältnis η der Stoffmenge von **BHET** (n_{BHET}) zur Summe der Stoffmengen von **MHET** und **TS** ($n_{\text{MHET}} + n_{\text{TS}}$) im Bereich 1 : 1 bis 1000 : 1, bevorzugt 2 : 1 bis 500
- 35

: 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.

$$\eta = \eta_{\text{BHET}} / (\eta_{\text{MHET}} + \eta_{\text{Ts}})$$

5 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 **BHET** in Schritt (c) aus **M₁** abfiltriert und dann auskristallisiert.

10 4. Verfahren zum Recycling von **PET**

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

15

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) Polymerization – Mechanism, Catalysis, Kinetics, Mass Transfer and Reactor Design“ auf Seite 92 des Buches „Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters.

20 Edited by J. Scheirs and T. E. Long, 2003, John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-471-49856-4“ beschrieben.

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,

25 bevorzugt **Sb₂O₃** ausgewählt sind, handelt, wieder zu **PET** polymerisiert.

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

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

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

Beispiele1. Erfinderisches Beispiel E1:*1.1 Herstellung der glykolischen Natriumglykolatösung durch Reaktivdestillation*

- 5 Die folgende Apparatur wurde als Destillationsapparatur genutzt:
Als Vorlagegefäß bzw. Sumpf der Destillationsapparatur diente ein beheizbares
2.5 l - Doppelmantelgefäß mit Temperaturfühler und vakuumdichtem Rührer. Darüber befand sich
eine 25 cm-Kolonne mit Multifill-Packung und Silberspiegel (Abtriebsteil). Die Zudosierung von
NaOH erfolgte oberhalb der Kolonne mithilfe eines Tropftrichters. Oberhalb der Zudosierung
10 befand sich eine weitere Kolonne, die der Abtrennung von Ethylenglykol und Wasserdampf diente
(Verstärkerteil). Mithilfe eines Dampfteilers im oberen Teil der Kolonne konnte ein
Rücklaufverhältnis eingestellt werden, wobei das Destillat in einem Rundkolben gesammelt wurde.
Der Rundkolben konnte über einen Tropftrichter mit Druckausgleich vom Destillationssystem
getrennt und ausgewechselt werden. Am Verstärkerteil war ein Rückflusskühler mit
15 Vakuumanschlüssen angeschlossen, über den die gesamte Apparatur evakuiert werden konnte.
Das Vakuum wurde über eine Drehschieberpumpe erzeugt, welche mit zwei Kühlfallen und einer
Sicherheitsflasche an die Destillationsapparatur angeschlossen war. Der Druck in der
Destillationsapparatur wurde an der Sicherheitsflasche (Büchi-Vakuumcontroller) gemessen, wo
auch eine Belüftung erfolgen konnte. Die Sumpfvorlage und die Kolonne mit der Multifill-Packung
20 waren zur Isolierung komplett mit Aluminiumfolie umgeben, um eine gleichbleibende Temperatur
im Reaktor/ in der Kolonne zu gewährleisten.

- Im Sumpf wurde das Ethylenglykol vorgelegt und die gesamte Apparatur wurde auf 50 mbar
evakuiert. Anschließend wurde der Sumpf bis zur Siedetemperatur erhitzt, sodass sich ein
25 Rücklauf aus dem Verstärkerteil einstellte. Anschließend wurde Natronlauge (50 Gew.-% in
Wasser) mithilfe eines Tropftrichters zudosiert. Die Dosierate wurde so gewählt, dass die
Natronlauge nicht den Sumpf erreichte (ca. 2 mL/min).

- Das hinzugefügte bzw. entstehende Wasser wurde im Verstärkerteil destillativ von Ethylenglykol
30 getrennt und im Rundkolben aufgefangen. Das Rücklaufverhältnis betrug 5 : 1 (5 Teile als
Rücklauf, 1 Teil als Destillat). Die abdestillierte Menge musste dabei mindestens der hinzugefügten
Menge Wasser entsprechen. Nach dem Abdestillieren wurde das Natriumethylenglykolat im Sumpf
noch ca. 2 Stunden nachdestilliert. Bei gleich konstantem Vakuum und Temperatur wurde das im
Verstärkerteil vorhandene Wasser entfernt, um den Rückfluss in den Sumpf zu verhindern.

- 35 Nach Beendigung und Abkühlen des Versuches wurde 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 wurden 100 g **PET** in einem Autoklaven mit 800 g Ethylenglykol vorgelegt. Die Lösung wurde anschließend unter Rühren auf 150 °C erhitzt. Sobald die Temperatur von 150 °C erreicht war, wurden 19.5 g 20%-ige Natriumglykolat-Lösung in Ethylenglykol (entsprechend 0.046 mol) aus der Reaktivdestillation hinzugefügt. Die Reaktion wurde über fünf Stunden durchgeführt und der Reaktorausstrag nach dem Abkühlen untersucht. Der erhaltene Umsatz wurde per Gaschromatographie bestimmt. Der Umsatz an **BHET** (1) und 2-hydroxyethylterephthalsäure (= „**MHET**“) (2) sowie Terephthalsäure (= „**TS**“) (3) ist in der Abbildung dargestellt (in % in Bezug auf die eingesetzte Wiederholungseinheit (Ξ) des **PET**s; von links oben → rechts unten gestreifter Balken: „\\\\\\\\“).

2. Vergleichsbeispiel V1:

- In einem Vergleichsversuch wurden 100 g **PET** in einem Autoklaven mit 800 g Ethylenglykol vorgelegt. Die Lösung wurde anschließend unter Rühren auf 150 °C erhitzt. Die Reaktion wurde über fünf Stunden durchgeführt und der Reaktorausstrag nach dem Abkühlen untersucht. Der erhaltene Umsatz an **BHET** (1) und **MHET** (2) sowie **TS** (3) ist in der Abbildung dargestellt (schwarz, „■“).

3. Vergleichsbeispiel V2:

- In einem Vergleichsversuch wurden 100 g **PET** in einem Autoklaven mit 800 g Ethylenglykol vorgelegt. Die Lösung wurde anschließend unter Rühren auf 150 °C erhitzt. Sobald die Temperatur von 150 °C erreicht war, wurden 3.7 g 50 Gew.-%-ige NaOH-Lösung in Wasser (entsprechend 0.046 mol) hinzugefügt. Die Reaktion wurde über fünf Stunden durchgeführt und der Reaktorausstrag nach dem Abkühlen untersucht. Der erhaltene Umsatz an **BHET** (1) und **MHET** (2) sowie **TS** (3) ist in der Abbildung dargestellt (von rechts oben → links unten gestreifter Balken: „///“).

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_AOH 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,
- 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_AOH im Gegenstrom in einer
- 15 Reaktivrektifikationskolonne RR_A zu einem Rohprodukt RP_A umfassend M_A -Glykolat, Wasser, Glykol, M_AOH 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 Wasser und gegebenenfalls Glykol entnommen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei S_{AB} Wasser und Glykol umfasst, in eine Rektifikationskolonne RD_A geleitet wird und in RD_A in mindestens einen Brüdenstrom S_{OA}
- 25 umfassend Wasser, 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 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 Wasser 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.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die mindestens teilweise Abtrennung von **BHET** aus **M₁** in Schritt (c) durch Kristallisation und/oder Destillation erfolgt.
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.
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.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei der Katalysator aus der Gruppe bestehend aus Antimonverbindungen ausgewählt ist.