

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2004-748

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C08J 11/24 (2006.01)

C08J 11/22 (2006.01)

C07C 51/09 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **21.06.2004**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.02.2006**
(Věstník č. 2/2006)

(71) Přihlašovatel:

Šírek Milan Ing., Praha, CZ

(72) Původce:

Šírek Milan Ing., Praha, CZ

Kruliš Zdeněk Ing. CSs., Praha, CZ

Puffr Rudolf Ing. CSc., Praha, CZ

(74) Zástupce:

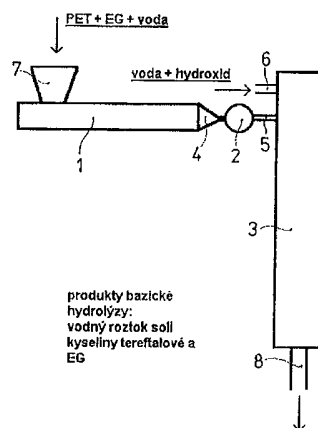
Ing. Vladimír Belfín, P.O.BOX 117, Kladno, 27280

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob basické hydrolyzy odpadního
polyethyltereftalátu a zařízení k provádění
tohoto způsobu**

(57) Anotace:

Způsob basické hydrolyzy odpadního PET při jeho chemické recyklaci na principu dvoustupňového chemolytického rozkladu na sůl kyseliny tereftalové a ethylenglykol, v jehož prvním stupni se odpadní PET odbourává simultánně probíhající extruzní hydrolyzou a glykolýzou, přičemž ve druhém stupni se tavenina oligomerních produktů reaktivní extruze PET, vystupující z prvního stupně, v kontinuálním sledu za průběžného dávkování vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu a/nebo hydroxidu amonného basicky hydrolyzuje na výsledné složky. V průběhu basické hydrolyzy se reakční směs taveniny oligomerních produktů reaktivní extruze PET a vodného roztoku hydroxidu při vstupu do druhého stupně pod tlakem uvádí do vířivé spirálového pohybu, v němž se podrobuje souvislému promíchávání. Příslušné zařízení sestává z extruderu (1) s kontinuálním výstupem (4) taveniny oligomerních produktů do vysokotlakého čerpadla (2), jehož tlakový výstup (5) je tangenciálně zaústěn do trubkového tlakového průtočného reaktoru (3), který je zároveň opatřen dávkovacím vstupem (6) vodného roztoku hydroxidu.



Způsob basické hydrolýzy odpadního polyethyltereftalátu a zařízení k provádění tohoto způsobu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu basické hydrolýzy odpadního polyethyltereftalátu (PET), založeného na dvoustupňovém chemolytickém rozkladu odpadního PET na sůl kyseliny tereftalové a ethylenglykol, a zařízení k provádění tohoto způsobu.

Dosavadní stav techniky

Z českého patentového spisu č. 288622 je známý způsob chemické recyklace odpadního polyethyltereftalátu (PET) na kyselinu tereftalovou a ethandiol s hydrolýzou odpadního polyethyltereftalátu za účelem jeho depolymerace. Vstupní surovinou je netříděná drť polyethyltereftalátových výrobků, zejména použitých nápojových lahví, obsahující až 30 % hmot. znečišťujících příměsí, přičemž v prvním kroku způsobu dle tohoto patentu se provádí separace polyethyltereftalátové složky vstupní suroviny jejím převedením do křehké formy krystalizací, mletím a následným proséváním.

V dalším kroku pak následuje kontinuální dvoustupňová hydrolýza polyethyltereftalátu, prováděná v prvním stupni nástřikem vodní páry resp. vody do taveniny polymeru v extruzním reaktoru, sestávajícím z dvoušnekového extruderu a na jeho výstupu navazujícího statického mixeru. Produkty hydrolýzy prvního stupně jsou z výstupu extruzního reaktoru zavedeny do reaktoru druhého stupně, kde reagují s přebytkem vodního roztoku hydroxidu amonného na amonnou sůl kyseliny tereftalové a ethandiol. Ve vodě nerozpustné

příměsi se z roztoku produktů hydrolýzy druhého stupně oddělují filtrací. V dalším kroku způsobu podle zmíněného patentu se provádí srážení kyseliny tereftalové z vodného roztoku produktů hydrolýzy druhého stupně anorganickou kyselinou a její oddělení filtrací a v posledním kroku se pak provádí oddělení ethandiolu z filtrátu produktů hydrolýzy druhého stupně po oddělení kyseliny tereftalové kontinuální dvoustupňovou rektifikací.

Rychlost procesu chemické recyklace PET a jeho energetickou náročnost pak blíže řeší způsob a zařízení podle české přihlášky vynálezu PV 2003-2524. Podstata způsobu dle této přihlášky vynálezu zde spočívá v tom, že v procesu kontinuální dvoustupňové hydrolýzy po výstupu z extruderu se zpracováváný PET ve formě taveniny průběžně akumuluje při současném doběhu probíhajících reakcí PET, načež se tavenina v akumulovaném objemu přetlačí do reaktoru druhého stupně, který se předem naplní vodným roztokem amoniaku, přičemž po ukončení amonolýzy se reaktor druhého stupně vyprázdní a proces se opakuje. Upravená vstupní PET surovina se může dávkovat do extruderu zároveň s přísadkou ethylenglykolu v množství 3 až 15 % hmotnostních, načež se v extruderu podrobuje současně s hydrolýzou i glykolýzní reakci, a ethylenglykol ve formě vodného roztoku o koncentraci 50 až 97 % hmotnostních a/nebo současně s vodou jako samostatnou složkou. Teplota zpracovávané a akumulované taveniny zpracovávaného PET se v tomto procesu kontinuální dvoustupňové hydrolýzy pohybuje v rozmezí 220 až 380°C a reaktor druhého stupně se předehtřívá na teplotu 180 až 230°C, přičemž akumulovaná tavenina zpracovávaného PET se do reaktoru druhého stupně přetlačuje pod tlakem 1,5 až 18,0 MPa.

Příslušné zařízení podle této přihlášky vynálezu sestává z extruderu pro provádění prvního stupně kontinuální dvoustupňové hydrolýzy a reaktoru amonolýzy pro provádění

druhého stupně kontinuální dvoustupňové hydrolýzy, přičemž mezi extruderem a reaktorem je uspořádán akumulátor, který je napojen jednak na vyústění extruderu a jednak potrubím přes tlakově nastavitelnou trysku s reaktorem, přičemž je opatřen vytlačovacím pístem. Tepelná energie vložená do zpracovávaného materiálu v průběhu reaktivní extruze se tak jen s minimálními ztrátami přenáší až do reaktoru amonolýzy. Následně dodávanou tepelnou energií je nutné pouze pokrýt termoizolační ztráty akumulátoru a spojovacích armatur. Rozdíl mezi teplotou tání krystalické fáze odbouraného PET a jeho teplotou krystalizace z taveniny je možné využít k částečnému ohřevu reakční směsi amonolýzy. Celý proces bude velmi rychlý, limitující reakční dobu amonolýzy je možné za uvedených podmínek předpokládat v řádu minut.

Úkolem nyní předkládaného vynálezu je dále zvýšit energetické úspory při tomto procesu se současným zkrácením reakční doby probíhající basické hydrolýzy odpadního tereftalátu.

Podstata vynálezu

Tento úkol je řešen způsobem basické hydrolýzy odpadního polyethyltereftalátu (PET) při jeho chemické recyklaci na principu dvoustupňového chemolytického rozkladu na sůl kyseliny tereftalové a ethylenglykol, přičemž v prvním stupni se odpadní polyethyltereftalát odbourává simultánně probíhající extruzní hydrolýzou a glykolýzou, prováděnou kontinuálním způsobem v extruderu na oligomerní produkty, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že ve druhém stupni se tavenina oligomerních produktů reaktivní extruze PET, vystupující z prvního stupně, v kontinuálním sledu za průběžného dávkování vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu a/nebo hydroxidu

amonného, s výhodou přehřátého na teplotu vyšší než je teplota krystalizace oligomerního polyethyltereftalátu, basicky hydrolyzuje na výsledné složky, t.j. na příslušnou sůl kyseliny tereftalové a ethylenglykol, přičemž se v průběhu basické hydrolýzy reakční směs taveniny oligomerních produktů reaktivní extruze PET a vodného roztoku hydroxidu při vstupu do druhého stupně pod tlakem uvádí do vířivé spirálového pohybu, v němž se podrobuje souvislému promíchávání.

Vstupní surovinou je odpadní polyethyltereftalát (PET) ve formě drti a ethylenglykol (EG), jejichž vzájemný hmotnostní poměr se optimálně pohybuje v rozmezí 75 dílů PET : 25 dílů EG až 98 dílů PET : 2 dílů EG, přičemž ethylenglykol (EG) je ve formě vodného roztoku s výhodou o koncentraci 80% hmotn. až 98% hmotn..

Při výhodném provádění způsobu podle vynálezu tavenina oligomerních produktů reaktivní extruze PET přitom vystupuje z prvního stupně o teplotě 260 až 295°C a průtoku 5 až 2 000 kg/hod. a bezprostředně nato pak při této teplotě a průtoku vstupuje do druhého stupně pod tlakem v rozmezí 5,0 až 9,0 MPa.

Rovněž s výhodou se do taveniny oligomerních produktů reaktivní extruze PET ve druhém stupni dávkuje vodný roztok hydroxidu alkalického kovu a/nebo hydroxidu amonného o koncentraci 2 až 10% hmotn. při teplotě 240 až 270°C a tlaku 3,5 až 7,5 MPa, přičemž dávkování roztoku se pohybuje v rozmezí 0,2 až 1,5 kg hydroxidu na 1 kg taveniny oligomerních produktů.

Stejně tak s výhodou se basická hydrolýza ve druhém stupni provádí při teplotě 240 až 270°C a tlaku 3,5 až 7,5 MPa.

Podstata vynálezu dále spočívá ve vytvoření zařízení k provádění tohoto způsobu, sestávajícího z extruderu prvního stupně basické hydrolýzy, opatřeného na svém konci kontinuálním výstupem taveniny oligomerních produktů do vysokotlakého čerpadla, jehož tlakový výstup je tangenciálně zaústěn do trubkového tlakového průtočného reaktoru druhého stupně basické hydrolýzy, přičemž trubkový tlakový průtočný reaktor je zároveň opatřen dávkovacím vstupem vodného roztoku hydroxidu.

Trubkový tlakový průtočný reaktor je přitom s výhodou uspořádán vertikálně, nicméně může být uspořádán například i šikmo směrem dolů.

Při konkretizaci vynálezu je tlakový výstup vysokotlakového čerpadla, jakož i dávkovací vstup vodného roztoku hydroxidu uspořádán v horní části trubkového tlakového průtočného reaktoru, přičemž i dávkovací vstup vodného roztoku hydroxidu zaústěn do trubkového tlakového průtočného reaktoru tangenciálně, t.j. ve směru tečny k jeho vnitřnímu válcovému povrchu.

Oproti řešení dle výše uvedené české přihlášky vynálezu PV 2003-2524 se zpracováváný PET po výstupu z extruderu již nejprve neakumuluje v samostatném akumulátoru a teprve po získání dostatečného objemu nepřetlačuje do reaktoru druhého stupně, ale zavádí se do tohoto reaktoru kontinuálně, čímž se celý proces podstatně urychluje a zefektivňuje i z hlediska nižších energetických ztrát.

V trubkovém tlakovém průtočném reaktoru v zařízení podle vynálezu se dále podstatně snižuje reakční doba basické hydrolýzy, neboť probíhá při teplotách nad teplotou krystalizace oligomerního polyethylentereftalátu, kdy je tento oligomerní polyethylentereftalát ve stavu taveniny, což umožňuje kontinualizaci celého procesu. Vertikální orientace reaktoru a tím i sestupné vířivé spirální

proudění reakční směsi přitom kromě zajištění dostatečně účinného míchání reakční směsi zabraňuje i nežádoucímu usazování pevných částic znečišťujících příměsí vstupní suroviny, jako jsou částice použitých barviv a podobně, které se v průběhu basické hydrolýzy vysráží.

Přehled obrázků na vykrese

Vynález bude dále blíže objasněn schematickým výkresem konkrétního příkladného provedení zařízení pro provádění způsobu basické hydrolýzy odpadního polyethylentereftalátu podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Při konkrétním provádění způsobu basické hydrolýzy odpadního polyethylentereftalátu (PET) při jeho chemické recyklaci na principu dvoustupňového chemolytického rozkladu na sůl kyseliny tereftalové a ethylenglykol, se v prvním stupni se odpadní polyethylentereftalát odbourává simultánně probíhající extruzní hydrolýzou a glykolýzou, prováděnou kontinuálním způsobem v extruderu na oligomerní produkty. Ve druhém stupni se pak tavenina oligomerních produktů reaktivní extruze PET, vystupující z prvního stupně, v kontinuálním sledu za průběžného dávkování vodného roztoku hydroxidu sodného hydrolyzuje na výsledné složky, v tomto případě na sodnou sůl kyseliny tereftalové a ethylenglykol, přičemž se v průběhu basické hydrolýzy reakční směs taveniny oligomerních produktů reaktivní extruze PET a vodného roztoku hydroxidu sodného při vstupu do druhého stupně pod tlakem uvádí do sestupného vířivě spirálového pohybu, v němž se podrobuje souvislému promíchávání. Při výstupu ze druhého stupně se produkty basické hydrolýzy ochlazují na teplotu kolem 90 °C.

Vodný roztok hydroxidu sodného se před dávkováním do taveniny oligomerních produktů předehřívá na teplotu vyšší, než je teplota krystalizace oligomerního polyethylen-tereftalátu, přičemž následné dávkování pak probíhá pod tlakem, který odpovídá parciálnímu tlaku vodní páry při této teplotě.

Zařízení k provádění tohoto způsobu v konkrétním příkladě provedení sestává podle schematického vyobrazení z jednošnekového extruderu 1 prvního stupně basické hydrolýzy o průměru šneku 30 mm a délce 600 mm a výtlačném výkonu 5 kg/hod., opatřeného na svém konci kontinuálním výstupem 4 taveniny oligomerních produktů do zubového vysokotlakého čerpadla 2, jehož tlakový výstup 5 je tangenciálně zaústěn do trubkového tlakového průtočného reaktoru 3 druhého stupně basické hydrolýzy o vnitřním průměru 40 mm a délce 1 000 mm. Trubkový tlakový průtočný reaktor 2 je zároveň opatřen dávkovacím vstupem 6 vodného roztoku hydroxidu. Extruder 1 je samozřejmě opatřen zaváděcím vstupem 7 do reakce vstupujících složek a trubkový tlakový průtočný reaktor 3 koncovým výstupem 8 produktů basické hydrolýzy, zaústěným přes již neznázorněný tlakově nastavitelný ventil do expanzní nádoby. Jak je ze schematického vyobrazení zařízení podle vynálezu patrné, je extruder 1 uspořádán horizontálně a trubkový tlakový průtočný reaktor 3 vertikálně, přičemž dávkovací vstup 6 vodného roztoku hydroxidu do trubkového tlakového průtočného reaktoru 3 je umístěn nad rovněž do něho zaústěným tlakový výstupem 5 vysokotlakého čerpadla 2.

Příklad 1

Do jednošnekového extruderu 1 se dávkuje zaváděcím vstupem 7 zkrystalizovaná drť PET a EG ve formě vodného roztoku o koncentraci 96% hmotn. a v hmotnostním poměru 90 dílů PET : 10 dílům EG. Tavenina oligomerních produktů o teplotě 267°C se po výstupu z jednošnekového extruderu 1 nastříkuje

do trubkového tlakového průtočného reaktoru 3 zubovým vysokotlakým čerpadlem 2 přes tlakový výstup 5 pod tlakem 7,5 MPa. Simultánně se dávkovacím vstupem 6 do trubkového tlakového průtočného reaktoru 3 nastříkuje pod tlakem 5,5 MPa vodný roztok hydroxidu amonného o koncentraci 4,4% hmotn. a teplotě 240°C při dávkování 35,5 kg/hod. Reakční směs se přitom v trubkovém tlakovém průtočném reaktoru 3 udržuje na teplotě 245°C a tlaku 4,7 MPa. Analýzou reakčních produktů bylo zjištěno, že bylo dosaženo 97% konverze PET na tereftalan amonný a ethylenglykol.

Příklad 2

Do jednošnekového extruderu 1 se dávkuje zaváděcím vstupem 7 zkrystalizovaná drť PET a EG ve formě vodného roztoku o koncentraci 96% hmotn. a v hmotnostním poměru 85 dílů PET : 15 dílům EG. Tavenina oligomerních produktů o teplotě 265°C se po výstupu z jednošnekového extruderu 1 nastříkuje do trubkového tlakového průtočného reaktoru 3 zubovým vysokotlakým čerpadlem 2 přes tlakový výstup 5 pod tlakem 7,5 MPa. Simultánně se dávkovacím vstupem 6 do trubkového tlakového průtočného reaktoru 3 nastříkuje pod tlakem 5,5 MPa vodný roztok hydroxidu sodného o koncentraci 5% hmotn. a teplotě 240°C při dávkování 42 kg/hod. Reakční směs se přitom v trubkovém tlakovém průtočném reaktoru 3 udržuje na teplotě 245°C a tlaku 4,7 MPa. Analýzou reakčních produktů bylo zjištěno, že bylo dosaženo 99% konverze PET na tereftalan sodný a ethylenglykol.

Příklad 3

Do jednošnekového extruderu 1 se dávkuje zaváděcím vstupem 7 zkrystalizovaná drť PET a EG ve formě vodného roztoku o koncentraci 85% hmotn. a v hmotnostním poměru 85 dílů PET : 15 dílům EG. Tavenina oligomerních produktů o teplotě

270°C se po výstupu z jednošnekového extruderu 1 nastříkuje do trubkového tlakového průtočného reaktoru 3 zubovým vysokotlakým čerpadlem 2 přes tlakový výstup 5 pod tlakem 7,5 MPa. Simultánně se dávkovacím vstupem 6 do trubkového tlakového průtočného reaktoru 3 nastříkuje pod tlakem 5,5 MPa vodný roztok hydroxidu draselného o koncentraci 10% hmotn. a teplotě 240°C při dávkování 29 kg/hod. Reakční směs se přitom v trubkovém tlakovém průtočném reaktoru 3 udržuje na teplotě 245°C a tlaku 4,7 MPa. Analýzou reakčních produktů bylo zjištěno, že bylo dosaženo 100% konverze PET na tereftalan sodný a ethylenglykol.

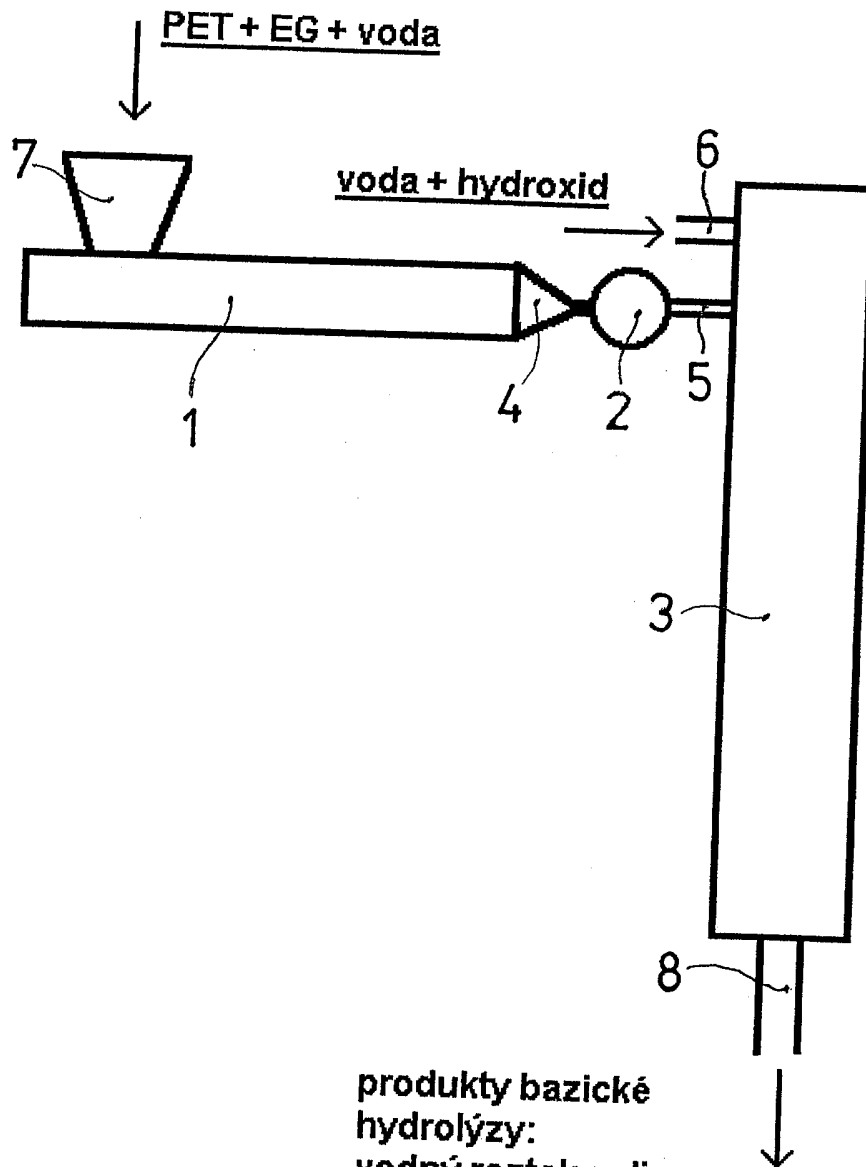
Průmyslová využitelnost

Vynález je využitelný pro chemickou recyklaci polyethylen-tereftalátových výrobků, zejména nápojových lahví, obalových fólií a fotografických filmů, obsahujících až 30 % znečišťujících příměsí na monomerní suroviny vhodné k polykondenzaci na nový polyethylentereftalátový materiál (PET).

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob basické hydrolýzy odpadního polyethyltereftalátu (PET) při jeho chemické recyklaci na principu dvoustupňového chemolytického rozkladu na sůl kyseliny tereftalové a ethylenglykol, přičemž v prvním stupni se odpadní polyethyltereftalát odbourává simultánně probíhající extruzní hydrolýzou a glykolýzou, prováděnou kontinuálním způsobem v extruderu na oligomerní produkty, v y z n a č u j í c í s e t í m , že ve druhém stupni se tavenina oligomerních produktů reaktivní extruze PET, vystupující z prvního stupně, v kontinuálním sledu za průběžného dávkování vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu a/nebo hydroxidu amonného basicky hydrolyzuje na výsledné složky, přičemž se v průběhu basické hydrolýzy reakční směs taveniny oligomerních produktů reaktivní extruze PET a vodného roztoku hydroxidu při vstupu do druhého stupně pod tlakem uvádí do vířivě spirálového pohybu, v němž se podrobuje souvislému promíchávání.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že vodný roztok hydroxidu alkalického kovu a/nebo hydroxidu amonného se před dávkováním do taveniny oligomerních produktů předehřívá na teplotu vyšší než je teplota krystalizace oligomerního polyethyltereftalátu.
3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že vstupní surovinou je odpadní polyethyltereftalát (PET) ve formě drti a ethylenglykol (EG) v hmotnostním poměru 75 dílů PET : 25 dílům EG až 98 dílů PET : 2 dílům EG, přičemž ethylenglykol (EG) je ve formě vodného roztoku o koncentraci 80 až 98% hmotn..

4. Způsob podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že tavenina oligomerních produktů reaktivní extruze PET vystupuje z prvního stupně o teplotě 260 až 295°C a průtoku 5 až 2 000 kg/hod., přičemž do druhého stupně vstupuje při této teplotě a průtoku pod tlakem 5,0 až 9,0 MPa.
5. Způsob podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že do taveniny oligomerních produktů reaktivní extruze PET se ve druhém stupni dává vodný roztok hydroxidu alkalického kovu a/nebo hydroxidu amonného o koncentraci 2 až 10% hmotn. při teplotě 240 až 270°C a tlaku 3,5 až 7,5 MPa, přičemž dávkování roztoku se pohybuje v rozmezí 0,2 až 1,5 kg hydroxidu na 1 kg taveniny oligomerních produktů.
6. Způsob podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že basická hydrolýza ve druhém stupni probíhá při teplotě 240 až 270°C a tlaku 3,5 až 7,5 MPa.
7. Zařízení k provádění způsobu podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že sestává z extruderu (1) prvního stupně basické hydrolýzy, opatřeného na svém konci kontinuálním výstupem (4) taveniny oligomerních produktů do vysokotlakého čerpadla (2), jehož tlakový výstup (5) je tangenciálně zaústěn do trubkového tlakového průtočného reaktoru (3) druhého stupně basické hydrolýzy, přičemž trubkový tlakový průtočný reaktor (2) je zároveň opatřen dávkovacím vstupem (6) vodného roztoku hydroxidu.
8. Zařízení podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že trubkový tlakový průtočný reaktor (3) je uspořádán vertikálně.



produkty bazické
hydrolyzy:
vodný roztok soli
kyseliny tereftalové a
EG