

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2004-1056**
(22) Přihlášeno: **21.10.2004**
(40) Zveřejněno: **15.02.2006**
(Věstník č. 2/2006)
(47) Uděleno: **13.01.2006**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **15.02.2006**
(Věstník č. 2/2006)

(11) Číslo dokumentu:

296 343

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C08J 11/10 (2006.01)
C08J 11/04 (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

CN 1594268; US 6175037; JP 2003292594; CZ PV 2003-1548.

(73) Majitel patentu:

Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a. s., Most, CZ

(72) Původce:

Kusý Jaroslav, Litvínov, CZ
Anděl Lukáš Ing., Louny, CZ
Šafářová Marcela Ing., Meziboří u Litvínova, CZ
Valeš Josef RNDr. Ing., Černčice, CZ

(74) Zástupce:

JUDr. Miroslav Kupka, Levého 1532, Rakovník, 26901

(54) Název vynálezu:

**Způsob fyzikálně-chemické recyklace
odpadního polyethylentereftalátu**

(57) Anotace:

Způsob spočívá v tom, že vsádka odpadního polyethylentereftalátu se vloží do kyselého roztoku a tato reakční směs se podrobí působení mikrovlnného záření za vzniku suspenze kyseliny tereftalové, ze které se kyselina tereftalová oddělí a popřípadě promyje prací kapalinou do neutrálního pH. Vsádka odpadního polyethylentereftalátu se může před vložením do kyselého roztoku podrtit a případně také podrobit praní.

CZ 296343 B6

Způsob fyzikálně–chemické recyklace odpadního polyethylentereftalátu

Oblast techniky

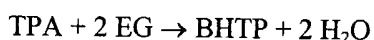
5

Vynález se týká způsobu zpracování odpadního polyethylentereftalátu, jehož produktem je čistá kyselina tereftalová, která může být recyklována pro výrobu nového polyethylentereftalátu, případně využita pro syntézu jiných produktů organické chemie.

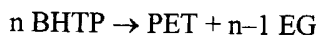
10

Dosavadní stav techniky

V současné době se polyethylentereftalát řadí k běžně používaným plastům, získává se reakcí kyseliny tereftalové (TPA), a ethylenglykolu (EG). Touto reakcí vzniká bis–hydroxyethyltereftalát (BHTP), který polymeruje na polyethylentereftalát (PET). Reakce probíhají podle následujícího schématu:



20



Vlastnosti polyethylentereftalátu předurčují tento plast mimo jiné k výrobě obalů pro nápoje. Opakované použití těchto obalů však nelze uskutečnit, neboť dosud nebyl technologicky vyřešen problém jejich sterilizace před dalším použitím. Obaly z tohoto materiálu jsou tedy nevratné a končí po jediném použití většinou na skládkách nebo ve spalovnách.

Recyklování tohoto materiálu je možno podle dosavadního stavu techniky realizovat fyzikálně nebo chemicky. Fyzikální recyklace spočívá zpravidla v rozdrčení polyethylentereftalátového odpadu s případným odstraněním nevhodných příměsí, tavení získané drtě za vzniku granulátu a následné zpracování jako u původní panenské hmoty. Nevhodné příměsi, pocházejí např. z víček a etiket lahví, je možno odstranit gravitační separací nebo praním vodou s využitím flotace. Tímto způsobem získaný recyklovaný granulát je možno zpravidla využít pro výrobky s nižšími požadavky na čistotu, například pro výrobu geotextilií.

Chemická recyklace využívá zpravidla reverzibility výše uvedených reakcí, kterými z výchozích surovin, tedy z kyseliny tereftalové a ethylenglykolu polyethylentereftalát vzniká. Hydrolyzou esterových vazeb při určité teplotě a tlaku a/nebo působením vhodných chemických látek se tedy získají původní výchozí suroviny, ze kterých je možno po přečištění zhotovit hygienicky nezávadné výrobky, například PET lahve. Hydrolyzu odpadních plastů na bázi polyesterů, polyamidů a polykarbonátů pomocí přehřáté páry uvádí např. americký patent US 4 605 762. hydrolyza těchto odpadních materiálů je vedena kontinuálně v autoklávu při teplotě 200 až 300 °C a tlaku aspoň 1,5 MPa. Tepelná energie vstupující páry vyhřívá autokláv a vyrovnává entalpickou bilanci hydrolytické reakce, avšak zpracovávaná polymerní surovina musí do autoklávu vstupovat již ve formě taveniny. Jiný způsob regenerace čisté kyseliny tereftalové z odpadního polyethylentereftalátu uvádí mezinárodní přihláška vynálezu WO 97/24310. Řešení podle tohoto zveřejněného dokumentu využívá alkalické hydrolyzy vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu nebo hydroxidu kovu alkalických zemin v přítomnosti smáčedla, jehož funkcí je urychlení procesu. Produktem reakce je alkalický hydrolyzát, z něhož se okyselením získá samotná kyselina tereftalová. Je také známo, že rozklad odpadního polyethylentereftalátu lze také uskutečnit alkoholýzou, nejčastěji glykolázou nebo methanolázou.

Český patent CZ 288 622 uvádí způsob recyklace odpadního polyethylentereftalátu, který spočívá v kombinaci fyzikálních a chemických kroků. V prvním kroku je netřídněná drť použitých polyethylentereftalátových výrobků převedena do křehké formy krystalizací, ke zkrystalování polyethylentereftalátu dojde temperováním vstupní drtě na teplotu 140 až 190 °C po dobu až

60 minut. Takto zpracovaná drť je podrobena mletí, načež jsou nežádoucí nerozemleté příměsi odděleny proséváním. V druhém kroku je předčištěná drť vystavena dvojestupňové hydrolýze, v prvním stupni nástřikem vodní páry do taveniny polymeru a v druhém stupni reakcí produktů z prvního stupně s hydroxidem amonným, přičemž nerozpustné podíly jsou odstraněny filtrací. Z vodného roztoku produktů hydrolýzy druhého stupně je kyselina tereftalová vysrážena přidávkou kyseliny sírové a následně oddělena filtrací a z filtrátu je oddělen rektifikací ethandiol. Z výše uvedeného stručného popisu je zřejmé, že zpracování odpadního polyethylentereftalátu za účelem jeho plnohodnotné recyklace je složitý proces náročný na spotřebu energie, citlivý na změny ve složení vstupní suroviny, použité zařízení, kvalitu obsluhy a další faktory.

Některé vlastnosti mikrovlnného zařízení a jeho použití pro zahřívání potravin je obecně známé. Jeho využití pro destrukci materiálu za účelem získání rozkladných produktů je uvedeno v německé patentové přihlášce DE 197 47 688, řešení podle tohoto dokumentu stavu techniky je však zaměřeno pouze na tepelně-destruktivní zpracování ligninu nebo kyseliny ligninsulfonové, při kterém je energie mikrovlnného záření transformována na teplo.

Podstata vynálezu

Obtíže a nedostatky dosavadního stavu techniky do značné míry zjednodušuje způsob fyzikálně-chemické recyklace odpadního polyethylentereftalátu podle vynálezu, který spočívá v tom, že se polyethylentereftalová vsádka vloží do kyselého roztoku a tato reakční směs se podrobí působení mikrovlnného záření za vzniku suspenze kyseliny tereftalové, ze které se kyselina tereftalová oddělí, a popřípadě promyje prací kapalinou do neutrálního pH.

Výhodou vynalezeného způsobu je mimo jiné i to, že se s odpadním polyethylentereftalátem mohou zpracovávat také přítomné příměsi (polyethylenová a polypropylenová víčka, papírové etikety s podíly lepidla).

Polyethylentereftalová vsádka se výhodně před vložením do kyselého roztoku podrobí drcení, případně praní vodnou prací kapalinou.

Kyselým roztokem je vodný roztok kyseliny dusičné nebo směs kyseliny dusičné a kyseliny chloristé a působení mikrovlnného záření probíhá s výhodou v alespoň dvou vzájemně oddělených časových periodách, přičemž intenzita mikrovlnného záření v druhé periodě je vyšší, než intenzita v první periodě.

Časová prodleva mezi dvěma periodami může trvat až 10 minut. Výhodné je také ponechání reakční směsi v mikrovlnné rozkladné peci po proběhnutí rozkladu po dobu 1 až 10 minut za účelem doreagování směsi. Současně během této doby dojde k odvětrání a naředění plynných zplodin v prostoru mikrovlnné rozkladné pece.

Kyselina tereftalová se ze suspenze oddělí dekaltací nebo filtrací, načež se může podrobit sušení při teplotě s výhodou do 50 °C.

Příklady provedení vynálezu

50 Příklad 1

Vsádka odpadního polyethylentereftalátu znečištěného polyethylenem a papírem s podílem lepidla se podrobí drcení a připravená drť se vloží do předloženého roztoku koncentrované kyseliny dusičné (65 % hmotn.) v rozkladné teflonové nádobě. Nádoba se uzavře a vloží do mikrovlnné rozkladné pece, kde se podrobí působení mikrovlnného záření v následujícím režimu:

1. krok 12 minut příkon 300 W
2. krok 5 minut příkon 0 W
3. krok 12 minut příkon 600 W
- 5 4. krok 5 minut příkon 0 W

Po 5 minutách byla dodávka vyjmuta z mikrovlnné pece, suspenze byla převedena na filtr a promyta destilovanou vodou do neutrálního pH. Filtrační koláč byl vysušen při 40 °C do konstantní hmotnosti a byl zvážen pro zjištění výtěžnosti rozkladu. Identita a čistota produktu byla ověřena 10 metodou infračervené spektrofotometrii tabletováním s bromidem draselným, spektrum bylo porovnáno se spektrem srovnávacího standardu kyseliny tereftalové od fy Fluka. Čistota získané kyseliny tereftalové byla více než 99 %. Výtěžnost získaného produktu byla přepočtena na teoretický obsah kyseliny tereftalové v polyethylentereftalátu (86,5 %) a činila při tomto režimu zpracování 96,4 %.

15

Příklad 2

Vsádka odpadního polyethylentereftalátu znečištěného polyethylenem a papírem s podíly lepidla se podrtí a připravená drť se vloží do předloženého roztoku kyseliny dusičné o koncentraci 20 6 mol/l v rozkladné teflonové nádobě. Nádoba se uzavře a vloží do mikrovlnné rozkladné pece, kde se podrobí působení mikrovlnného záření v následujícím režimu.

1. krok 4 minuty příkon 1000 W
- 25 2. krok 5 minut příkon 0 W

Po ukončení působení mikrovlnného záření v uvedeném režimu se suspenze vzniklé kyseliny tereftalové oddělí dekantací, která se třikrát opakuje. Získaná kaše kyseliny tereftalové se zpracuje v provozu organické syntézy.

30

Příklad 3

Předdrcená vsádka odpadního polyethylentereftalátu znečištěná polyethylenem, polypropylenem a papírem s podíly lepidla se vloží do předloženého roztoku směsi zředěné kyseliny dusičné 35 (1 : 1) a koncentrované kyseliny chloristé (70 % hmotn.) v poměru 6 : 1 v rozkladné teflonové nádobě, která se uzavře a vloží do mikrovlnné rozkladné pece. Reakční směs se podrobí působení mikrovlnného záření v následujícím režimu:

- 40 1. krok 6 minut příkon 250 W
2. krok 6 minut příkon 400 W
3. krok 6 minut příkon 500 W
4. krok 2 minuty příkon 600 W
5. krok 4 minuty příkon 250 W
- 45 6. krok 5 minut příkon 0 W

Po ukončení působení mikrovlnného záření ve výše uvedeném režimu se suspenze vzniklé kyseliny tereftalové oddělí filtrací a promyje vodou do neutrálního pH, oddělená kyselina tereftalová se suší při teplotě 45 °C do konstantní hmotnosti. Výtěžnost kyseliny tereftalové při tomto režimu 50 byla 95,8 % teoretického množství.

Příklad 4

5 Vsádka odpadního polyethyltereftalátu znečištěného polyethylenem a papírem s podíly lepidla se vloží do předloženého roztoku koncentrované kyseliny dusičné (65 % hmotn.) v rozkladné teflonové nádobě. Nádoba se vloží do mikrovlnné rozkladné pece, kde se podrobí působení mikrovln v následujícím režimu:

1. krok 2 minuty příkon 1000 W
- 10 2. krok 5 minut příkon 0 W

Po ukončení působení mikrovlnného záření v uvedeném režimu se kyselina tereftalová oddělí ze suspenze filtrací a promyje vodou do neutrálního pH, promytý filtrační koláč se suší nejprve 1 den při teplotě místnosti, načež se dosouší do konstantní hmotnosti při teplotě 40 °C. Výtěžnost suché kyseliny tereftalové při tomto režimu byla 96,3 % teoretického množství.

Příklad 5

20 Drť odpadního polyethyltereftalátu předčištěná praním na sítu, znečištěná zbytkovým polyethylenem a polypropylenem se vloží do předloženého roztoku směsi kyseliny dusičné o koncentraci 3 mol/l a koncentrované kyseliny chloristé (70 % hmotn.) v poměru 6:1 v rozkladné teflonové nádobě. Nádoba se vloží do mikrovlnné rozkladné pece a podrobí se působení mikrovlnného záření v následujícím režimu:

- 25 1. krok 6 minut příkon 250 W
2. krok 4 minuty příkon 400 W
3. krok 4 minuty příkon 500 W
4. krok 2 minuty příkon 600 W
- 30 5. krok 4 minuty příkon 250 W
6. krok 5 minut příkon 0 W

Po ukončení působení mikrovlnného záření v uvedeném režimu se kyselina tereftalová ze suspenze oddělí filtrací a promyje vodou do neutrálního pH. Filtrační koláč se suší volně při teplotě okolí.

40

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob fyzikálně-chemické recyklace odpadního polyethylentereftalátu jeho rozkladem na suspenzi kyseliny tereftalové v reakčním roztoku, **vyznačující se tím**, že polyethylen-tereftalová vsádka se vloží do kyselého roztoku a tato reakční směs se podrobí působení mikrovlnného záření za vzniku suspenze kyseliny tereftalové, ze které se kyselina tereftalová oddělí, a popřípadě promyje prací kapalinou do neutrálního pH.
- 10 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kyselým roztokem je vodný roztok kyseliny dusičné nebo kyseliny dusičné s kyselinou chloristou.
- 15 3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že působení mikrovlnného záření probíhá v alespoň dvou vzájemně oddělených časových periodách.
4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že intenzita mikrovlnného záření v druhé periodě je vyšší než intenzita v první periodě.
- 20 5. Způsob podle nároku 3 nebo 4, **vyznačující se tím**, že prodleva mezi periodami je 0 až 10 minut.
6. Způsob podle nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že kyselina tereftalová se ze suspenze oddělí filtrací.
- 25 7. Způsob podle nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že oddělená kyselina tereftalová se podrobí sušení.
8. Způsob podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že sušení probíhá při teplotě do 50 °C.
- 30 9. Způsob podle nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že vsádka odpadního polyethylentereftalátu se před vložením do kyselého roztoku podrobí drcení, popřípadě také praní vodnou kapalinou.
- 35

Konec dokumentu

40