

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2003-2524**
(22) Přihlášeno: **17.09.2003**
(40) Zveřejněno: **18.05.2005**
(**Věstník č. 5/2005**)
(47) Uděleno: **03.04.2008**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **14.05.2008**
(**Věstník č. 20/2008**)

(11) Číslo dokumentu:

299 176

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C08J 11/24 (2006.01)
C08J 11/14 (2006.01)
C08J 11/22 (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
CZ 288622 B6; US 5395858; GB 822834.

- (73) Majitel patentu:
Šírek Milan Ing., Praha 2, CZ
Vávra Martin Ing., Praha 6 - Nebušice, CZ
- (72) Původce:
Šírek Milan Ing., Praha, CZ
Kruliš Zdeněk Ing., Praha, CZ
- (74) Zástupce:
Ing. Vladimír Belfín, patentový zástupce, P.O.BOX 117,
Kladno, 27280

(54) Název vynálezu:
**Způsob chemické recyklace odpadního
polyethyltereftalátu a zařízení k provádění
tohoto způsobu**

(57) Anotace:
Způsob chemické recyklace odpadního polyethyltereftalátu (PET) na kyselinu tereftalovou a ethandiol, spočívající v separaci polyethyltereftalátové složky vstupní suroviny jejím převedením do křehké formy krystalizací, mletím a následným proséváním, v kontinuální dvoustupňové hydrolýze polyethyltereftalátu s extruzí hydrolýzou v 1. stupni a následující amonolýzou ve 2. stupni, a poté ve vysrážení kyseliny tereftalové z vodného roztoku produktů hydrolýzy 2. stupně a oddělení ethandiolu z filtrátu produktů hydrolýzy 2. stupně po oddělení kyseliny tereftalové kontinuální dvoustupňovou rektifikací, přičemž v procesu kontinuální dvoustupňové hydrolýzy po výstupu z extrudéru 1. stupně se zpracováváný PET ve formě taveniny průběžně akumuluje při současném doběhu probíhajících reakcí PET, načež se tavenina v akumulovaném objemu přetlačí do reaktoru 2. stupně, který se předem naplní vodným roztokem amoniaku, a přičemž po ukončení amonolýzy se reaktor 2. stupně vyprázdní a proces se opakuje.

CZ 299176 B6

Způsob chemické recyklace odpadního polyethyltereftalátu a zařízení k provádění tohoto způsobu

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu chemické recyklace odpadního polyethyltereftalátu na kyselinu tereftalovou a ethandiol a zařízení k provádění tohoto způsobu.

10

Dosavadní stav techniky

Z českého patentového spisu CZ 288622 B6 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 % hmotn. znečišťujících příměsí, a vlastní podstata tohoto způsobu spočívá v tom, že v prvním kroku se provádí separace polyethyltereftalátové složky vstupní suroviny jejím převedením do křehké formy krystalizací, mletím a následným proséváním. Krystalizace polyethyltereftalátu postupem podle vynálezu se provádí temperací vstupní suroviny na teplotu v rozmezí 140 až 190 °C po dobu nejméně 25 a nejvýše 60 minut. Podstatou čištění vstupní suroviny tímto způsobem je oddělení polyethyltereftalátové složky schopné při daných podmínkách krystalizace provázené jejím zkrěhnutím od znečišťujících složek vstupní směsi, jako jsou polyolefiny, PVC, zbytky papíru a adheziv, které při těchto podmínkách zůstávají houževnaté a odolávají následujícímu mletí. Rozemletá surovina pak obsahuje jemnozrnné částice polyethyltereftalátu a velmi hrubozrnné částice znečišťujících složek. Poměr střední velikosti částic polyethyltereftalátové složky a střední velikosti částic ostatních složek rozemleté suroviny je přibližně 1:10. Polyethyltereftalátová složka se z této směsi odděluje následným proséváním.

V dalším kroku pak následuje kontinuální dvoustupňová hydrolýza polyethyltereftalátu, prováděná v 1. stupni nástřikem vodní páry resp. vody do taveniny polymeru v extruzním reaktoru, sestávajícím z dvoušnekového extrudéru a na jeho výstupu navazujícího statického mixeru. Produkty hydrolýzy 1. stupně jsou z výstupu extruzního reaktoru zavedeny do reaktoru 2. 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 2. stupně oddělují filtrací. V dalším kroku způsobu podle zmíněného patentu se provádí srážení kyseliny tereftalové z vodního roztoku produktů hydrolýzy 2. stupně anorganickou kyselinou a její oddělení filtrací a v posledním kroku se pak provádí oddělení ethandiolu z filtrátu produktů hydrolýzy 2. stupně po oddělení kyseliny tereftalové kontinuální dvoustupňovou rektifikací.

Při provádění chemické recyklace PET jsou přitom klíčovými problémy celková rychlost procesu a jeho energetická náročnost. Tyto problémy však zmíněný patent CZ 288622 B6 blíže neřeší, stejně tak zůstává i otevřena otázka vlastního spojení kontinuálně provozovaného extrudéru se vsázkově provozovaným reaktorem.

Samozřejmě lze například produkt extruzní hydrolýzy (parciálně odbouraný PET) zchladit, rozemlít a poté v práškové formě dávkovat do autoklávu. Tento postup však vedle vyšší investiční náročnosti nese sebou také významně vyšší energetické nároky, a tím i vyšší provozní náklady.

50

Podstata vynálezu

Tyto otázky a problémy jsou proto řešeny způsobem chemické recyklace odpadního polyethyltereftalátu (PET) na kyselinu tereftalovou a ethandiol, spočívající v separaci polyethyltereftalátové složky vstupní suroviny jejím převedením do křehké formy krystalizací, mletím a násled-

ným proséváním, dále v kontinuální dvoustupňové hydrolyze polyethyltereftalátu s extruzní hydrolyzou v 1. stupni a následující amonolýzou ve 2. stupni, a poté ve vysrážení kyseliny tereftalové z vodného roztoku produktů hydrolyzy 2. stupně a oddělení ethandiolu z filtrátu produktů hydrolyzy 2. stupně po oddělení kyseliny tereftalové kontinuální dvoustupňovou rektifikací, podle vynálezu, a zařízením k provádění tohoto způsobu.

Podstata vynálezu u způsobu chemické recyklace odpadního PET přitom spočívá v tom, že v procesu kontinuální dvoustupňové hydrolyzy po výstupu z extrudéru 1. stupně se zpracováváný PET ve formě taveniny průběžně akumuluje při současném doběhu probíhajících reakcí PET, načež se tavenina v akumulovaném objemu přetlačí do reaktoru 2. stupně, který se předem naplní vodným roztokem amoniaku, přičemž po ukončení amonolýzy se reaktor 2. stupně vyprázdní a proces se opakuje.

Podstata způsobu podle vynálezu dále spočívá v tom, že upravená vstupní PET surovina se s výhodou dává do extrudéru zároveň s přídavkem ethylenglykolu v množství 3 až 15 % hmotn., vztaheno k celkovému množství dávkované upravené vstupní PET suroviny, načež se v extrudéru podrobuje současně s hydrolyzou i glykolyzní reakci. Ethylenglykol se do extrudéru přitom dává s výhodou ve formě vodného roztoku o koncentraci 50 až 97 % hmotn. a/nebo současně s vodou jako samostatnou složkou.

Při praktickém provádění způsobu podle vynálezu se teplota zpracováváné a akumulované taveniny zpracováváného PET v procesu kontinuální dvoustupňové hydrolyzy pohybuje v rozmezí 220 až 380 °C a reaktor 2. stupně se přehřívá na teplotu 180 až 230 °C, přičemž akumulovaná tavenina zpracováváného PET se do reaktoru 2. stupně přetlačuje pod tlakem 1,5 až 18,0 MPa.

Zařízení k provádění způsobu podle vynálezu sestává z extrudéru pro provádění 1. stupně kontinuální dvoustupňové hydrolyzy a reaktoru amonolýzy pro provádění 2. stupně kontinuální dvoustupňové hydrolyzy, přičemž podstata vynálezu spočívá v tom, že mezi extrudérem a reaktorem je uspořádán akumulátor, který je napojen jednak na vyústění extrudéru a jednak potrubím přes tlakově nastavitelnou trysku s reaktorem, přičemž je opatřen vytlačovacím pístem.

Výhodou řešení podle vynálezu je skutečnost, že tepelná energie vložená do zpracováváného materiálu v průběhu reaktivní extruze se 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.

Toto řešení přitom vychází z toho, že rychlost amonolýzy, jako nejpomalejšího kroku v celém postupu, závisí na mnoha faktorech, z nichž nejvýznamnějšími je reakční teplota a forma parciálně odbouraného PET, který vstupuje do reakce. Závislost amonolýzy na teplotě se řídí obecně platnými pravidly (Arrheniova rovnice). Závislost rychlosti amonolýzy PET na jeho formě stoupá v řadě: krystalický PET, amorfni PET, tavenina PET. Forma PET je rovněž závislá na teplotě, krystalická fáze PET se taví při teplotě nad 245 °C avšak tavenina při chlazení krystalizuje při teplotě nižší. Bylo zjištěno, že parciálně odbouraný PET krystalizuje z taveniny při teplotách mezi 215 až 220 °C (podle stupně odbourání). Z toho vyplývá, že pokud bude do reaktoru vhodným způsobem vpravena tavenina PET a reakční teplota neklesne po celou dobu amonolýzy pod teplotu krystalizace PET, bude amonolýza probíhat velmi rychle. Omezujícím faktorem je skutečnost, že vyšší reakční teplota amonolýzy zároveň znamená podstatně vyšší tlak v reaktoru, což však vede k vyšším investičním nákladům na příslušné technologické zařízení. Je tedy pravděpodobné, že z praktických důvodů se bude reakční teplota amonolýzy pohybovat těsně nad teplotou krystalizace taveniny extruzně odbouraného PET.

Přehled obrázku na výkrese

- 5 Vynález bude dále blíže objasněn schematickým výkresem konkrétního provedení zařízení pro provádění chemické recyklace odpadního polyethylentereftalátu podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

- 10 Při provádění způsobu chemické recyklace odpadního polyethylentereftalátu na kyselinu tereftalovou a ethandiol se nejprve provádí separace polyethylentereftalátové složky vstupní suroviny jejím převedením do křehké formy krystalizací, mletím a následným proséváním. Poté se tato polyethylentereftalátová složka podrobuje kontinuální dvoustupňové hydrolyze polyethylentereftalátu s extruzní hydrolyzou v 1. stupni a následující amonolýzou ve 2. stupni, vysrážení kyseliny tereftalové z vodného roztoku produktů hydrolyzy 2. stupně a oddělení ethandiolu z fil-
15 trátu produktů hydrolyzy 2. stupně po oddělení kyseliny tereftalové kontinuální dvoustupňovou rektifikací. Podle vynálezu se v procesu kontinuální dvoustupňové hydrolyzy po výstupu z extruderu 1. stupně zpracováváný PET ve formě taveniny průběžně akumuluje při současném doběhu probíhající reakci PET, načež se tavenina v akumulovaném objemu přetlačí do reaktoru 2. stupně, který se předem naplní vodným roztokem amoniaku, přičemž po ukončení amonolýzy se reaktor 2. stupně vyprázdní a proces se opakuje. Upravená vstupní PET surovina se přitom dává do extruderu zároveň s přidavkem ethylenglykolu, načež se v extruderu podrobuje sou-
20 časně s hydrolyzou i glykolýzní reakci.
- 25 V tomto konkrétním příkladu provedení vynálezu činí přidavek ethylenglykolu 10 % hmotn., vztaženo k celkovému množství dávkované upravené vstupní PET suroviny, přičemž se ethylenglykol do extruderu dává ve formě vodného roztoku o koncentraci 75 % hmotnostních. Teplota zpracovávané a akumulované taveniny zpracovávaného PET v procesu kontinuální dvoustupňové hydrolyzy činí 325 °C, přičemž reaktor 2. stupně se předehřívá na teplotu 210 °C. Akumu-
30 lovaná tavenina zpracovávaného PET se do reaktoru 2. stupně přetlačuje pod tlakem 16,0 MPa.

- Příslušné zařízení k provádění tohoto způsobu sestává podle vyobrazení z extruderu 1 pro provádění 1. stupně kontinuální dvoustupňové hydrolyzy a reaktoru 2 amonolýzy pro provádění 2. stupně kontinuální dvoustupňové hydrolyzy. Mezi extruderem 1 a reaktorem 2 je uspořádán
35 válcový akumulátor 3, který je napojen jednak na vyústění extruderu 1 a jednak krátkým vyhřívaným potrubím 4 přes tlakově nastavitelnou trysku 5 s reaktorem 2. Ve vnitřním prostoru válcového akumulátoru 3 je uspořádán hydraulicky poháněný výtlačný píst 6.

- Při provozu tohoto zařízení se po dobu plnění reaktoru 2 uzavře výstup extruderu 1 a hydraulicky poháněný výtlačný píst 6 vyvine v akumulátoru 3 tlak, postačující otevření tlakově nastavitelné
40 trysky 5, která je nastavena na vyšší tlak, než je tlak v reaktoru 2. Touto tlakově nastavitelnou tryskou 5 se rozptýlí tavenina do reakční směsi míchaného reaktoru 2, přičemž po jeho naplnění se zastaví posun výtlačného pístu 6, otevře se výstup extruderu 1 a akumulátor 3 se začne znovu plnit po dobu, kdy v reaktoru 2 probíhá amonolýza. Objem akumulátoru 3 přitom odpovídá obje-
45 mu reaktoru 2, přičemž rychlost jeho plnění je sladěna s reakční dobou amonolýzy.

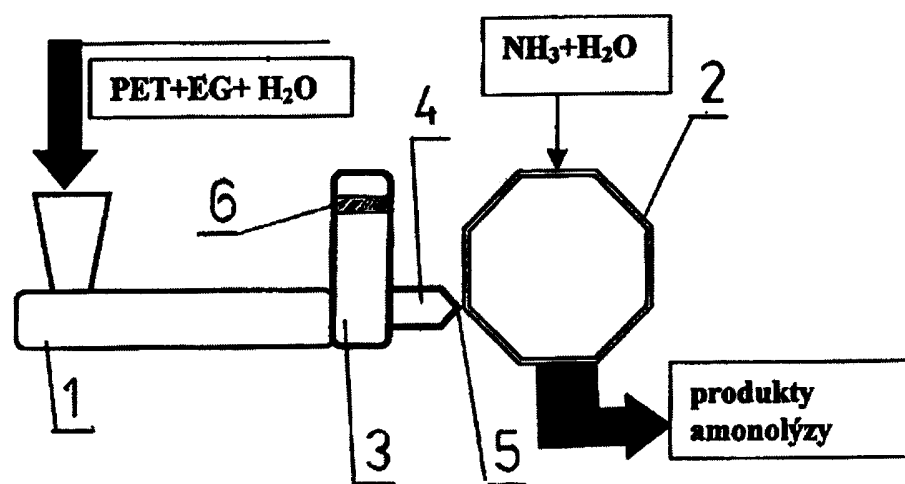
Průmyslová využitelnost

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

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob chemické recyklace odpadního polyethyltereftalátu (PET) na kyselinu tereftalovou a ethandiol, spočívající v separaci polyethyltereftalátové složky vstupní suroviny jejím převedením do křehké formy krystalizací, mletím a následným proséváním, v kontinuální dvoustupňové hydrolýze polyethyltereftalátu s extruzní hydrolýzou v 1. stupni a následující amonolýzou ve 2. stupni, a poté ve vysrážení kyseliny tereftalové z vodného roztoku produktů hydrolýzy 2. stupně a oddělení ethandiolu z filtrátu produktů hydrolýzy 2. stupně po oddělení kyseliny tereftalové kontinuální dvoustupňovou rektifikací, **vyznačující se tím**, že v procesu kontinuální dvoustupňové hydrolýzy po výstupu z extrudéru 1. stupně se zpracováváný PET ve formě taveniny průběžně akumuluje při současném doběhu probíhajících reakcí PET, načež se tavenina v akumulovaném objemu přetlačí do reaktoru 2. stupně, který se předem naplní vodným roztokem amoniaku, přičemž po ukončení amonolýzy se reaktor 2. stupně vyprázdní a proces se opakuje.
- 10 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že upravená vstupní PET surovina se dávkuje do extrudéru zároveň s přídatkem ethylenglykolu v množství 3 až 15 % hmotnostních, vztaheno k celkovému množství dávkované upravené vstupní PET suroviny, načež se v extrudéru podrobuje současně s hydrolýzou i glykolýzní reakci.
- 15 3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že ethylenglykol se do extrudéru dávkuje ve formě vodného roztoku o koncentraci 50 až 97 % hmotnostních a/nebo současně s vodou jako samostatnou složkou.
- 20 4. Způsob podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že teplota zpracovávané a akumulované taveniny zpracovávaného PET se v procesu kontinuální dvoustupňové hydrolýzy pohybuje v rozmezí 220 až 380 °C.
- 25 5. Způsob podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že reaktor 2. stupně se předehtřívá na teplotu 180 až 230 °C.
- 30 6. Způsob podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že akumulovaná tavenina zpracovávaného PET se do reaktoru 2. stupně přetlačuje pod tlakem 1,5 až 18,0 MPa.
- 35 7. Zařízení k provádění způsobu podle nároku 1, sestávající z extrudéru (1) pro provádění 1. stupně kontinuální dvoustupňové hydrolýzy a reaktoru (2) amonolýzy pro provádění 2. stupně kontinuální dvoustupňové hydrolýzy, **vyznačující se tím**, že mezi extrudérem (1) a reaktorem (2) je uspořádán akumulátor (3), který je napojen jednak na vyústění extrudéru (1) a jednak potrubím (4) přes tlakově nastavitelnou trysku (5) s reaktorem (2), přičemž je opatřen výtlačným pístem (6).
- 40 45

1 výkres



Konec dokumentu