



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258331

(11) B₁

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21. 07. 86
(21) PV 5513.86.E

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 63/76

(40) Zveřejněno 17. 12. 87
(45) Vydáno 28. 02. 89

(75)
Autor vynálezu

BLAŽEK JIŘÍ ing., SEZIMOVO ÚSTÍ,
VANÍČEK JIŘÍ RNDr. CSc., TÁBOR,
HOFMAN ZDENĚK, SEZIMOVO ÚSTÍ

(34)

Způsob výroby polyetylentereftalátu
nebo jeho kopolymerů

Předmětem řešení je způsob regenerace polyetylentereftalátového odpadu, vznikajícího především v různých fázích výroby polyesterových vláken. Jeho podstata spočívá v šaržovitě připravené suspenzi odpadu v etylenglykolu, a to buď mokřým mletím zkrystalovaného a nabotnalého odpadu, nebo krystalizací a nabotnáním odpadu působením etyleglykolových par a následným mokřým mletím nebo rozmícháním práškového polyetylentereftalátového odpadu v etylenglykolu a následným šaržovitým nebo nepřetržitým oddestilováním etylenglykolu a dopolykondenzací za zvýšených teplot a vakua na znovu použitelný polymerní materiál.

Vynález řeší způsob regenerace polyetylentereftalátového odpadu na použitelný polymerní materiál.

Dosud známé postupy zpracování polyetylentereftalátového odpadu vycházejí buď z chemického odbourání polymerního odpadu na základní monomerní, nebo oligomerní látky nebo z regranulace odpadu. Některé typy odpadů, na příklad mechanicky drcený kusový odpad, lze zpracovat přímým tavením v extruderu, případně s přídavkem kvalitního granulátu. Chemické odbourání na nízkomolekulární látky se s výhodou provádí u výrobců dimethyltereftalátu nebo kyseliny tereftalové, kde jsou vytvořeny dobré podmínky pro ekonomické dočišťování získaných monomerů, je však vždy pracné a technologicky i energeticky náročné. K těmto postupům patří například metanolýza prováděná při zvýšeném tlaku (FR. pat. 2,116056), při které vzniká dimethyltereftalát nebo metanolýza za přítomnosti sloučenin alkalických kovů (Čs. pat. 124271) a nebo tlaková hydrolýza vodou nebo vodní parou při zvýšených teplotách (JP. pat. 19876/73; 41329/74), případně za přídavku sloučenin alkalických kovů až na kyselinu tereftalovou nebo její soli a etylenglykol. K chemickým postupům odbourání polyetylentereftalátového odpadu patří působení etylenglykolu, případně jiných vícefunkčních alkoholů, jako například glycerinu, neopentylglykolu, kdy se vznikající nízkomolekulární látky zpracují polykondenzací na běžný nebo modifikovaný polyetylentereftalát. Je známa řada modifikací tohoto postupu, kdy se pracuje s různými přídavky například postup dle US pat. 3884850 chrání glykolýzu s přídavky solí kyseliny uhličitě, octové, fosfitů a fosfátů při teplotě nad 220°C, kdy vznikají monomery a oligomery. Přímá regranulace a přímé tavení polymerního odpadu v extruderu patří k energeticky nejvýhodnějším postupům, neboť při něm nedochází k porušení vytvořené vysokomolekulární struktury, je však pracné a náročné na zařízení. K jeho největším nedostatkům patří nestandardní kvalita regranulátu nebo taveniny dle původu odpadu a polymer je vhodný pouze k přípravě méně náročných výrobků, na příklad pro některé netkané textilie, geotextilie a podobně. Při regranulaci i přímé extruzi dochází zvláště u vláknitého odpadu, který má velký měrný povrch,

k oxidativní a hydrolytické degradaci vlivem adsorbovaného kyslíku a vlhkosti. Degradace vede ke snížení molekulové hmotnosti a zhoršení barvy. Při přímém zpracování vláknitého odpadu přetavováním vznikají i další potíže při jeho krystalizaci, desintegraci a dávkování prachu s malou sypnou hmotností asi 0,2 kg/l do zařízení.

Výše uvedené nedostatky známých postupů jsou odstraněny postupem podle vynálezu, jehož podstatou je, že suspenze polyetyltereftalátového odpadu v etylenglykolu o koncentraci 5 - 80 % hm tuhé fáze se šaržovitým nebo nepřetržitým postupem zahřívá za přítomnosti polykondenzačních katalyzátorů případně s přísávkou 10 - 90 % hm běžné polyetyltereftalátové reakční směsi na teplotu 200 - 260°C a po oddestilování volného etylenglykolu při atmosferickém tlaku se za stálého míchání zahříváním na teplotu 260 až 295°C ve vakuu provede dopolykondenzace na požadovanou molekulovou hmotnost. Suspenze se připravuje šaržovitě zahříváním hrubě drceného nebo vláknitého polyesterového odpadu při teplotě nejméně 150°C s výhodou při normální teplotě varu etylenglykolu po dobu 20 až 60 min a následnou dispergací mícháním. Suspenzi je možno připravit působením kondenzujících par etylenglykolu na hrubě drcený nebo vláknitý odpad po dobu 20 - 60 min, vnesením nabotnalého a zkrystalovaného odpadu do etylenglykolu, ve kterém se disperguje intenzivním mícháním a nebo též rozmícháním práškového odpadu v etylenglykolu.

Zpracování polyetyltereftalátového odpadu podle vynálezu umožňuje připravit z odpadu ekonomicky výhodným postupem s relativně malou pracností a energetickou náročností na dostupných zařízeních polyetyltereftalát s požadovanými vlastnostmi, jako například molekulovou hmotností, polymeračním stupněm a tomu odpovídajících mechanických vlastností (pevnost, houževnatost a podobně). Postup podle vynálezu nevyžaduje sušení odpadů, neboť při přípravě suspenze ve vroucím etylenglykolu lze vodu bez nesnází na jednoduchém dělicím zařízení odstranit. Společně s vodní parou jsou unášeny i některé složky preparačních prostředků, které jsou běžně přítomny ve vlákenných odpa-

dech, a pro které je nutné u jiných postupů zavádět zvláštní extrakci: Ohřátí, krystalizace a nabotnění polyetylentereftalátových odpadů, zvláště pak odpadů s velkým měrným povrchem, ke kterým patří vlákenné odpady, je rychlé a následné mokré mletí, kterého se dosahuje například vysokootáčkovými míchadly se střížnými účinky, je snadné, spolehlivé a v porovnání s procesy ohřívání a mletí v pevné fázi na práškové materiály je méně hlučné, poskytuje úsporu práce a větší hygienu a bezpečnost práce. Všechny procesy přípravy suspenze t.j. ohřev, krystalizaci, odvádění vody i mletí je možné s výhodou uskutečnit v jediném zařízení. Při přípravě suspenze si částice polyetylentereftalátu tvořící suspenzi zachovávají svůj původní tvar. Pokud byla suspenze připravena z vlákenného odpadu jsou částice ve tvaru válečků. Proces přípravy suspenze je veden tak, aby byla zachována vysokomolekulární struktura, k narušení a snížení molekulové hmotnosti dochází pouze na povrchu částic, to pak umožňuje méně energeticky náročný a rychlý postup následující dopolykondenzace. Suspenze v doporučené koncentraci 30 - 50 % je dobře čerpatelná běžnými zubovými, odstředivými a dalšími čerpadly, to umožňuje místně, časově i technologicky oddělit přípravu suspenze od dopolykondenzace a zpracovávat suspenzi buď v šaržovitém, nebo nepřetržitém postupu, případně ji přidávat do běžných výrobních postupů při přípravě polyetylentereftalátu. Etylenglykol jako kapalina i ve formě par vytváří ochranou atmosféru a zabraňuje tak oxidační degradaci dopolykondenzací suspenze vzniklého polymeru. Odstín zůstává stejný nebo je lepší než u použitého odpadu. Molekulová hmotnost, polykondenzační stupeň a vlastnosti jsou snadno ovlivnitelné a nastavitelné běžnými prostředky jako je teplota, množství katalyzátoru a konečné vakuum, při dopolykondenzaci jsou v čase rovnoměrné zvláště u nepřetržitého postupu.

Způsob zpracování polyetylentereftalátového odpadu podle vynálezu je objasněn v následujících příkladech.

Příklad 1

Do duplikované nádoby o užitečném objemu 1200 l bylo napuštěno 400 kg etylenglykolu a otvorem ve víku postupně vneseno 480 kg nedlouženého vláknitého polyetylentereftalátového odpadu s LVČ (limitní viskozitní číslo dle čsl. usance) - 65 ml/g, který obsahoval 20% vody. Obsah nádoby byl ohříván k varu a odcházející směs par vody a etylenglykolu dělena na náplňové koloně, při čemž etylenglykol byl uváděn zpět do nádoby a voda byla odváděna. Po odvedení vody, kdy teplota vystoupila na 190°C při normálním atmosférickém tlaku byla směs ohřívána 30 minut. Topení bylo vypnuto a intenzivním mícháním zkrystalovaného a nabotnalého vláknitého odpadu byla získána suspenze odpadu v etylenglykolu o koncentraci 50 % hm. Suspenze byla dávkována v množství 175,0 kg/h do poslední komory sedmistupňové kontinuální reesterifikace. Množství dimetyltreftalátu dávkovaného do kontinuální linky bylo 350 kg/h, množství etylenglykolu 143,0 kg/h. Linka sestávající z dalších třech za sebou řazených reaktorů produkovala v nepřetržitém procesu 437 kg/h polyetylentereftalátu, ze kterého bylo připraveno polyesterové nedloužené vlákno. I když konečný produkt obsahoval 20 % hm polymeru z odpadu, fyzikálně mechanické vlastnosti vlákna i vlastní provoz byly srovnatelné s běžnou výrobou, kdy je polymer připravován jenom ze základních surovin.

Příklad 2

Do duplikované nádoby o užitečném objemu 1200 l, opatřené na víku dělicí plněnou kolonou s kondenzátorem a dvěma válcovými nástavci o celkovém objemu každého 400 l (průměr 500 mm, výška 2 m) bylo předloženo 150 kg etylenglykolu a do každého nástavce na pro páry průchodný rošt vneseno 250 kg suchého nedlouženého vláknitého polyetylentereftalátového odpadu s LVČ 72 ml/g. Etylenglykol byl zahříván k varu a jeho kondenzující páry ohřály odpad v nástavcích na 195°C. Po 10 minutách byl etylenglykol, do kterého se vyextrahovaly nečistoty a preparační prostředky z vlákna, vypuštěn k regeneraci a čistý napuštěný etylenglykol v množství 400 kg ohřát k varu a po dalších 20 mi-

nutách ohřevu došlo ke krystalizaci a kontrakci odpadu. Po otevření roštu se odpad z nástavců vlastní vahou sesunul do nádoby, byl vypnut ohřev a intenzivním rozmícháním (mletím) získána suspenze odpadu v etylenglykolu o koncentraci tuhé fáze 56 %. Suspenze byla přepuštěna do další reakční nádoby s kotvovým míchadlem o užitečném objemu 1200 l ohříváné duplikátorově parami Dinylu, přidáno 0,6 kg octanu antimonitého jako polykondenzačního katalyzátoru a za stálého míchání za normálního atmosférického tlaku obsah postupně ohříván z cca 200°C na 250°C a etylenglykol odveden ve formě par. Potom při postupně se zvyšujícím vakuu až k absolutnímu tlaku 0,3 kPa a zvyšující se teplotě na 280°C byla získána tavenina polyetylentereftalátu o LVČ 78 ml/g a litím granulát s velmi dobrými chemickými, fyzikálně chemickými i vzhledovými vlastnostmi, vhodný pro běžnou výrobu vláken.

Příklad 3

Do polykondenzačního šaržovitě pracujícího kotle bylo napaštěno 350 kg etylenglykolu a postupně za míchání nadávkováno 600 kg suchého práškového polyetylentereftalátového odpadu s LVČ 45 ml/g, který byl připraven suchým mletím kusového odpadu. Obsah kotle byl zahříván při normálním atmosférickém tlaku na teplotu 170°C po dobu 50 minut, kdy se v reaktoru vytvořila jemná suspenze odpadu v glykolu. K suspenzi bylo přidáno 30 g kyseliny fosforečné jako stabilizátoru a 400 g octanu antimonitého jako polykondenzačního katalyzátoru. Rychlým ohříváním ze 170°C na 245°C byl za normálního atmosférického tlaku odpařen volný etylenglykol a dalším ohříváním až na 285°C a evakuací k 0,1 kPa byl litím získán polymerní granulát s následujícím složením

LVČ	-	86,6 ml/g
DEG	-	2,62 % hm
-COOH	-	$6,5 \cdot 10^{-5}$ ekv/g
fosfor	-	0,0065 % hm
antimon	-	0,0308 % hm

s mírně nažloutlým odstínem vhodný ke zvláknění na výplňové textilie.

Příklad 4

Stejným postupem jako v příkladu 1 byla připravena 50 % suspenze polyetylentereftalátového odpadu v etylenglykolu. Várka byla přepuštěna do dalšího šaržovitě pracujícího míchaného reaktoru, kde po přidání 0,6 kg octanu antimonitého a 150 g kyseliny fosforečné bylo ohřevem z 200 na 250°C za normálního tlaku odvedeno ve formě par 380 kg etylenglykolu. Vzniklý homogenní předpolykondenzát s LVČ 35 ml/g byl nepřetržitě dávkován do "koncového pístového" reaktoru, ve kterém při době zdržení 2 hodiny, absolutním tlaku 0,3 kPa a teplotě 282°C se vytvořila tavenina polyetylentereftalátu s LVČ 75 ml/g. Tavenina byla přímým způsobem zvlákněna na vlákno vyhovující pro výrobu rounových textilních materiálů nebo pro výrobu běžného vlákna pro technické účely s jedničnou jemností nad 6 dtex. Fyzikálně mechanické vlastnosti jsou nastavitelné režimem polykondenzace a pro další uplatnění jsou plně vyhovující.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby polyetylentereftalátu nebo jeho kopolymerů v nepřetržitém nebo šaržovitém postupu, vyznačený tím, že se připraví suspenze polyetylentereftalátového odpadu v etylenglykolu o koncentraci 5 - 80 % hm s výhodou 40 - 60 % hm odpadu, ta se zahřívá za přítomnosti polykondenzačních katalyzátorů, případně s přidavkem reakční směsi vzniklé výměnou esterifikací dimethyltereftalátu a etylenglykolu nebo esterifikací kyseliny tereftalové etylenglykolem v množství 10 - 90 % hm tereftalátové složky, vztaženo na odpad, na teplotu 200 - 260°C a po oddestilování volného etylenglykolu při atmosférickém tlaku se za stálého míchání zahříváním na teploty 260 - 295°C ve vakuu provede dopolykondenzace na požadovanou molekulovou hmotnost.
2. Způsob výroby polyetylentereftalátu podle bodu 1, vyznačený tím, že suspenze polyetylentereftalátového odpadu v etylenglykolu se připraví zahříváním hrubě drceného nebo vláknitého polyesterového odpadu při teplotě nejméně 150°C s výhodou při normální teplotě varu etylenglykolu 197°C po dobu 20 až 60 minut, načež se směs odpadu a etylenglykolu disperguje intenzivním mícháním nebo mokrým mletím.
3. Způsob výroby polyetylentereftalátu podle bodu 1, vyznačený tím, že suspenze polyetylentereftalátového odpadu v etylenglykolu se připraví působením par etylenglykolu na hrubě drcený nebo vláknitý polyesterový odpad po dobu 20 až 60 minut s výhodou při teplotě kondenzace těchto par za normálního atmosférického tlaku a nabotnalý a zkrystalovaný odpad se vnese do kapalného etylenglykolu, ve kterém se disperguje intenzivním mícháním nebo mokrým mletím.
4. Způsob výroby polyetylentereftalátu podle bodu 1, vyznačený tím, že suspenze polyetylentereftalátového odpadu v etylenglykolu se připraví rozmícháním polyetylentereftalátového práškového odpadu v etylenglykolu, přičemž práškový odpad se získá suchým mletím kusového nebo zkrystalovaného vláknitého odpadu.

258331

Užgorodský výrobně-polygrafický podnik, Proektnaja 4, Užgorod

№ 616, Cena 2,40 Kčs