

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2004-1032
(22) Přihlášeno: 13.10.2004
(40) Zveřejněno: 15.02.2006
(Věstník č. 2/2006)
(47) Uděleno: 29.12.2005
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: 15.02.2006
(Věstník č. 2/2006)

(11) Číslo dokumentu:

296 280

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C08J 11/14 (2006.01)
C08J 11/24 (2006.01)
C08J 11/10 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
JP 9077905; JP 2000129032; GB 1522992; CZ 288622.

- (73) Majitel patentu:
Šírek Milan Ing., Praha, CZ
Vávra Martin Ing., Praha, CZ
- (72) Původce:
Šírek Milan Ing., Praha, CZ
Vávra Martin Ing., Praha, CZ
Veselý Václav Ing. CSc., Praha, CZ
Drahoš Jiří prof. Ing. DrSc., Praha, CZ
- (74) Zástupce:
Ing. Vladimír Belfin, patentový zástupce, P.O.BOX 117,
Kladno, 27280

(54) Název vynálezu:
**Způsob chemické recyklace odpadního
polyethyltereftalátu**

- (57) Anotace:
Způsob chemické recyklace odpadního polyethyltereftalátu (PET) pomocí vícestupňové hydrolyzy odpadního PETu za účelem jeho depolymerace a následujícího postupného oddělování v průběhu vícestupňové hydrolyzy vznikajících produktů, při němž se vícestupňová hydrolyza provádí alespoň ve dvou stupních, přičemž z výsledného produktu prvního stupně vícestupňové hydrolyzy se nejprve za současného vzniku zbytkového matečného louhu odděluje tuhý krystalický podíl, tvořený vyloučenými krystaly kyseliny tereftalové spolu s meziprodukty, který se poté zavádí společně s vodou do druhého stupně dvoustupňové hydrolyzy, načež se po jejím ukončení z jejího konečného produktu za současného vzniku druhotného matečného louhu odseparují vyloučené krystaly surové kyseliny tereftalové. Ethylenglykol se může získávat oddělením vody ze zbytkového a druhotného matečného louhu.

CZ 296280 B6

Způsob chemické recyklace odpadního polyethyltereftalátu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu chemické recyklace odpadního polyethyltereftalátu (PET), založeného na dvoustupňovém chemolytickém rozkladu odpadního polyethyltereftalátu (PET), získaného například separací z netříděné drtě použitých polyethyltereftalátových výrobků, zejména upotřebených nápojových PET lahví, na kyselinu tereftalovou a/nebo ethylenglykol.

Dosavadní stav techniky

Z českého patentového spisu CZ 288622 je známý jako principiálně nový a komplexní způsob chemické recyklace odpadního polyethyltereftalátu (PET) na kyselinu tereftalovou a ethandiol resp. ethylenglykol, založený na dvoustupňové hydrolyze odpadního polyethyltereftalátu za účelem jeho depolymerace. Základem řešení dle tohoto patentu je skutečnost, že vstupní surovinou může být u tohoto způsobu i netříděná drť polyethyltereftalátových výrobků, jako jsou již výše zmíněné použité nápojové PET lahve a pod., které přitom mohou obsahovat až 30 % hmotn. znečišťujících příměsí, např. polyolefiny, PVC, zbytky papíru a adheziv.

V prvním kroku způsobu dle tohoto patentu se separuje polyethyltereftalátová složka vstupní suroviny, přičemž nejprve se provádí její převedení do křehké formy krystalizací a následné mletí. Rozemletá surovina pak obsahuje jemnozrnné částice polyethyltereftalátu a velmi hrubozrnné částice znečišťujících složek, které se poté vzájemně oddělí proséváním.

V dalším kroku pak následuje kontinuální dvoustupňová hydrolyza polyethyltereftalátu, prováděná v prvním stupni nástřikem vodní páry resp. vody do taveniny polymeru v extruzním reaktoru, sestávajícím z dvoušnekového extrudéru a na jeho výstupu navazujícího statického mixéru. Produkty hydrolyzy prvního stupně jsou z výstupu extruzního reaktoru zavedeny do reaktoru druhého stupně, kde reagují s přebytkem vodného roztoku hydroxidu amonného na amonnou sůl kyseliny tereftalové a ethandiol. Ve vodě nerozpustné příměsi se z roztoku produktů hydrolyzy druhého stupně oddělují filtrací.

V dalším kroku způsobu podle zmíněného patentu se provádí srážení kyseliny tereftalové z vodného roztoku produktů hydrolyzy druhého stupně anorganickou kyselinou a její oddělení filtrací a v posledním kroku se pak provádí oddělení ethandiolu z filtrátu produktů hydrolyzy 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 CZ PV 2003-2524. Podstata způsobu dle této přihlášky vynálezu zde spočívá v tom, že v procesu kontinuální dvoustupňové hydrolyzy po výstupu z extrudéru se zpracováváný PET ve formě taveniny průběžně akumuluje při současném děběhu probíhajících reakcí PET, načež se tavenina v akumulovaném objemu přetlačí do reaktoru druhého stupně, která 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 extrudéru zároveň s přidavkem ethylenglykolu v množství 3 až 15 % hmotnostních, načež se v extrudéru podrobuje současně s hydrolyzou i glykolyzní 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 hydrolyzy pohybuje v rozmezí 220 až 380 °C a reaktor druhého stupně se předeřhřívá 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.

Průslušné zařízení podle této přihlášky vynálezu sestává z extrudéru pro provádění prvního stupně kontinuální dvoustupňové hydrolyzy a reaktoru amonolýzy pro provádění druhého stupně kontinuální dvoustupňové hydrolyzy, přičemž 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. 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.

V zájmu dalšího zvýšení energetických úspor a zkrácení reakční doby probíhající hydrolyzy odpadního PET byl dále vyvinut způsob jeho bazické hydrolyzy dle české patentové přihlášky CZ PV 2004-748, založený rovněž na principu dvoustupňového chemolytického rozkladu na sůl kyseliny tereftalové a ethylenglykol, přičemž v prvním stupni se odpadní polyethylentereftalát odbourává simultánně probíhající extruzní hydrolyzou a glykolýzou, prováděnou kontinuálním způsobem v extrudéru na oligomerní produkty. Podstata řešení dle této přihlášky 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 polyethylentereftalátu, bazicky hydrolyzuje na výsledné složky, tj. na příslušnou sůl kyseliny tereftalové a ethylenglykol. V průběhu bazické 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.

Úkolem zde předkládaného vynálezu je dále optimalizovat celý základní proces chemické recyklace odpadního PET, a to zejména v oblasti provádění jeho dvoustupňové hydrolyzy, a v dalším zpracování jejich produktů.

Podstata vynálezu

Tento úkol řeší způsob chemické recyklace odpadního polyethylentereftalátu (PET) pomocí více-
 stupňové hydrolyzy odpadního PETu za účelem jeho depolymerace a následujícího postupného
 oddělování v průběhu dvoustupňové hydrolyzy vznikajících produktů, podle vynálezu, jehož
 podstata spočívá v tom, že více-
 stupňová hydrolyza se provádí alespoň ve dvou stupních, přičemž z výsledného produktu prvního stupně více-
 stupňové hydrolyzy se nejprve za současného vzniku
 zbytkového matečného louhu odděluje tuhý krystalický podíl, tvořený vyloučenými krystaly
 kyseliny tereftalové spolu s meziprodukty např. oligomerů a esterů. Tento tuhý krystalický podíl
 se poté zavádí společně s vodou do druhého stupně více-
 stupňové hydrolyzy, načež se po jejím
 ukončení z jejího konečného produktu za současného vzniku druhotného matečného louhu odse-
 parují vyloučené krystaly surové kyseliny tereftalové.

Obvykle je plně dostačující provádět více-
 stupňovou hydrolyzu pouze ve dvou stupních, nicméně
 ji lze provádět obdobným způsobem i ve třech i více stupních.

V případě potřeby lze tímto způsobem získávat s výhodou zároveň i ethylenglykol, a to odděle-
 ním vody ze zbytkového a druhotného matečného louhu s tím, že zbytkový a druhotný matečný
 luh lze výhodně zpracovávat současně.

Při provádění tohoto způsobu se odpadní PET, získaný např. po rekrystalizaci, mletí a prosévání
 z použitých PET lahví, dávkuje do tlakového reaktoru prvního reaktoru prvního stupně dvoustup-
 ňové hydrolyzy společně s vodou v hmotnostním poměru 1 : 1 až 1 : 8 ve prospěch vody. Větší
 množství vody je již pro celý proces neekonomické. Suspenze se zahřívá na teplotu 220 až

280 °C po dobu 5 až 60 minut, načež se ochladí rychlostí s výhodou 1 až 30 °C/min. na teplotu menší než 60 °C. Teplotou zahřívání suspenze v prvním stupni je dán i tlak v tlakovém reaktoru. Vyloučené krystaly kyseliny tereftalové spolu se zbytky oligomerů a esterů se pak obvykle oddělují odstředěním za vzniku zbytkového matečného louhu a tuhého podílu, obsahujícího cca 85 % hmotn. sušiny. Vzniklý krystalický podíl se opět dávkuje spolu s vodou ve stejném poměru jako

v prvním stupni do hydrolyzéro druhého stupně, přičemž druhý stupeň dvoustupňové hydrolyzy se může provádět v podstatě za obdobných podmínek jako první stupeň.

Na rozdíl od dosud známých způsobů se tak i druhý stupeň vícestupňové hydrolyzy provádí vodou, což ve svých důsledcích značně přispívá i k ekologičnosti celé hydrolyzy. Nicméně hlavní výhodou způsobu podle vynálezu je docílení takových produktů hydrolyzy, které dalším a podstatně jednodušším zpracováním vedou k takovým konečným produktům, které jsou zejména z hlediska čistoty opětovně polymerace schopné.

Podstata vynálezu spočívá dále v tom, že v zájmu dosažení potřebné čistoty kyseliny tereftalové se ze druhého stupně dvoustupňové hydrolyzy získané krystaly surové kyseliny tereftalové s výhodou rozpouštějí ve čpavkové vodě za přidání sorbentu, např. aktivního uhlí, pro kleraci roztoku, načež po promíchání a adsorpci se roztok filtruje a ze vzniklého filtrátu se pak sráží anorganickou kyselinou, obvykle sírovou, nerozpustná kyselina tereftalová, která se poté promývá vodou a suší. Získaná kyselina tereftalová svým chemickým složením pak odpovídá kvalitě čisté kyseliny tereftalové. Matečný loup po separaci kyseliny tereftalové obsahuje amonnou sůl, obvykle síran amonný, který za varu konvertuje přidávkem vápenatého hydrátu na síran vápenatý, amoniak a vodu. Destilací se pak oddělí amoniakální voda a suspenze sádry se filtruje a případně promývá. Filtrát spolu s promývací vodou přitom tvoří odpadní vodu.

Při vlastním provádění tohoto kroku závisí množství přidávaného sorbentu přímo úměrně na velikosti znečištění tereftalové kyseliny, vystupující ze druhého stupně hydrolyzy, přičemž se z ekonomického hlediska obvykle pohybuje do 0,1 % hmotnostního vztaženo na množství kyseliny. Kromě výhodného rozpouštění ve čpavkové vodě lze použít i běžných louhů např. draselého či sodného.

Podstata vynálezu spočívá dále rovněž v tom, že ethylenglykol ze zbytkového a matečného louhu se čistí s výhodou vakuovou destilací. Vzniklý destilační zbytek, obsahující estery, polyglykoly a část barviva, lze odstranit např. spalováním.

Přehled obrázků na výkrese

Vynález bude dále blíže objasněn blokovým schématem konkrétního příkladu provedení způsobu chemické recyklace odpadního polyethyltereftalátu podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Způsob chemické recyklace odpadního polyethyltereftalátu (PET) na kyselinu tereftalovou a ethylenglykol pomocí dvoustupňové hydrolyzy odpadního PETu v tomto konkrétním příkladu provedení spočívá v tom, že z výsledného produktu prvního stupně dvoustupňové hydrolyzy se nejprve za současného vzniku zbytkového matečného louhu odděluje tuhý krystalický podíl, tvořený vyloučenými krystaly kyseliny tereftalové spolu se zbytky oligomerů a esterů. Tento tuhý krystalický podíl se poté zavádí společně s vodou do druhého stupně dvoustupňové hydrolyzy, načež se po jejím ukončení z jejího konečného produktu za současného vzniku druhotného matečného louhu odseparují vyloučené krystaly surové kyseliny tereftalové. Ethylenglykol se přitom získává oddělením vody ze zbytkového a druhotného matečného louhu.

V rámci tohoto způsobu se odpadní PET, získaný konkrétně po rekrystalizaci, mletí a prosévání z použitých PET lahví, dávkuje do tlakového reaktoru prvního stupně dvoustupňové hydrolyzy společně s vodou v hmotnostním poměru 1 : 2 ve prospěch vody. Suspenze se zahřívá na teplotu 250 °C po dobu 30 minut, tlak v tlakovém reaktoru činí 4,2 až 4,4 MPa. Poté se suspenze rychle ochladí v krystalizátoru rychlostí 20 °C/min. na teplotu 40 °C. Vyloučené krystaly kyseliny tereftalové spolu se zbytky oligomerů a esterů se pak obvykle oddělují odstředěním za vzniku zbytkového matečného louhu a tuhého podílu, obsahujícího 85 % hmotn. sušiny. Vzniklý krystalický podíl se opět dávkuje spolu s vodou ve stejném poměru do hydrolyzéry, v němž se při teplotě opět 250 °C při setrvání na teplotě 30 minut provede druhý stupeň dvoustupňové hydrolyzy. Výsledný produkt se pak opět v krystalizátoru rychle ochladí a vyloučené krystaly surové kyseliny tereftalové se odstředí, čímž se separuje druhotný matečný lough.

Ze druhého stupně dvoustupňové hydrolyzy získané krystaly surové kyseliny tereftalové se rozpouštějí v 5% čpavkové vodě za přidání 0,08 % hmotnostních aktivního uhlí jako sorbentu pro kleraci roztoku, načež po promíchání a adsorpci se roztok filtruje a ze vzniklého filtrátu se pak sráží kyselinou sírovou na hodnotu pH menší než 4 nerozpustná kyselina tereftalová, která se poté promývá vodou a suší. Získaná kyselina tereftalová svým chemickým složením pak odpovídá kvalitě čisté kyseliny tereftalové. Matečný lough po separaci kyseliny tereftalové obsahuje síran amonný, který za varu konvertuje přidavkem vápenatého hydrátu na síran vápenatý, amoniak a vodu. Destilací se pak oddělí amoniakální voda a horká suspenze sádry se filtruje a následně promývá. Filtrát spolu s promývací vodou přitom tvoří odpadní vodu, která se vypouští do recipientu.

Ethylenglykol ze zbytkového a matečného louhu se čistí destilací ve dvou stupních, přičemž alespoň v jednom stupni se jedná o destilaci vakuovou. Vzniklý destilační zbytek, obsahující estery, polyglykoly a část barviva se spolu s použitým sorbentem spaluje.

Blíže je tento konkrétní způsob zřejmý rovněž z blokového schématu s naznačenými vstupy a výstupy jednotlivých složek a meziproductů. Kyselina tereftalová a ethylenglykol jako konečné produkty jsou označeny symboly KT a EG. Jak je z blokového schématu patrné, mohou být alespoň některé úseky tohoto způsobu prováděny v uzavřených okruzích s tím, že některé jeho vystupující meziproducty, jako voda pro provádění hydrolyzy a čpavková voda pro kleraci, mohou být přímo nebo po úpravě zaváděny zpět do procesu.

35 Průmyslová využitelnost

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

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob chemické recyklace odpadního polyethyltereftalátu (PET) pomocí vícestupňové hydrolyzy odpadního PETu za účelem jeho depolymerace a následujícího postupného oddělování v průběhu vícestupňové hydrolyzy vznikajících produktů, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že vícestupňová hydrolyza se provádí alespoň ve dvou stupních, přičemž z výsledného produktu prvního stupně vícestupňové hydrolyzy se nejprve za současného vzniku zbytkového matečného louhu odděluje tuhý krystalický podíl, tvořený vyloučenými krystaly kyseliny tereftalové spolu s meziprodukty, který se poté zavádí společně s vodou do druhého stupně dvoustupňové hydrolyzy, načež se po jejím ukončení z jejího konečného produktu za současného vzniku druhotného matečného louhu odseparují vyloučené krystaly surové kyseliny tereftalové.
- 10 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že ze druhého stupně vícestupňové hydrolyzy získané krystaly surové kyseliny tereftalové se rozpouštějí ve čpavkové vodě za přidání sorbentu se rozpouštějí ve čpavkové vodě za přidání sorbentu pro kleraci roztoku, načež po promíchání a adsorpci se roztok filtruje a ze vzniklého filtrátu se pak sráží anorganickou kyselinou nerozpustná kyselina tereftalová.
- 15 3. Způsob podle nároku 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že do čpavkové vody se jako sorbent přidává aktivní uhlí.
- 20 4. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že ze zbytkového a druhotného matečného louhu se oddělením vody získává ethylenglykol.
- 25 5. Způsob podle nároku 4, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že ethylenglykol se čistí alespoň v jednom stupni vakuovou destilací.

30

1 výkres