

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2004-748**
(22) Přihlášeno: **21.06.2004**
(40) Zveřejněno: **15.02.2006**
(Věstník č. 2/2006)
(47) Uděleno: **16.04.2008**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **28.05.2008**
(Věstník č. 22/2008)

(11) Číslo dokumentu:

299 244

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C08J 11/24 (2006.01)
C08J 11/22 (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
CZ 288622 B6; WO 95/01953; CZ PV 2003-2524.

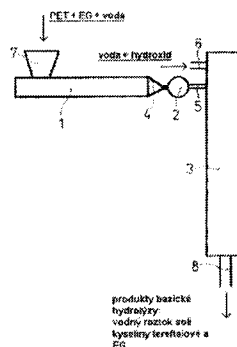
(73) Majitel patentu:
Šírek Milan Ing., Praha 2, CZ
Vávra Martin Ing., Praha 6 - Nebušice, CZ

(72) Původce:
Šírek Milan Ing., Praha, CZ
Kruliš Zdeněk Ing. CSc., Praha, CZ
Puffr Rudolf Ing. CSc., Praha, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Vladimír Belfín, patentový zástupce, P.O.BOX 117,
Kladno, 27280

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

(57) Anotace:
Způsob bazické 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 bazicky hydrolyzuje na výsledné složky. V průběhu bazické hydrolyzy se reakční směs taveniny oligomerních produktů reaktivní extruze PET a vodného roztoku hydroxidu při vstupu do druhého stupně uvádí pod tlakem do vířivě spirálového pohybu, v němž se podrobuje souvislému promíchávání. Příslušné zařízení sestává z extrudéru (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.



CZ 299244 B6

Způsob bazické hydrolyzy odpadního polyethyltereftalátu a zařízení k provádění tohoto způsobu

5 Oblast techniky

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

10

Dosavadní stav techniky

Z českého patentového spisu CZ 288 622 B6 je známý způsob chemické recyklace odpadního polyethyltereftalátu (PET) na kyselinu tereftalovou a ethandiol s hydrolyzou odpadního polyethyltereftalátových výrobků, zejména použitých nápojových lahví, obsahující až 30 % hmotn. 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.

20

V dalším kroku pak následuje kontinuální dvoustupňová hydrolyza polyethyltereftalátu, prováděná v prvním stupni nástříkem 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.

25

30

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 hydrolyzy po výstupu z extrudéru se zpracováváný PET ve formě taveniny průběžně akumuluje při současném doběhu probíhajícími reakcemi PET, načež se tavenina v akumulovaném objemu přetlačí do reaktoru druhého stupně, který se předem naplní vodným roztokem amoniaku, přičemž po ukončení amonolyzy se reaktor druhého stupně vyprázdní a proces se opakuje. Upravená vstupní PET surovina se může dávkovat do extrudéru zároveň s přísadkou ethylenglykolu v množství 3 až 15 % hmotnostních, vztaženo k celkovému množství dávkované upravené vstupní PET suroviny, 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 zpracováváné a akumulované taveniny zpracováváného PET se v tomto procesu kontinuální dvoustupňové hydrolyzy pohybuje v rozmezí 220 až 380 °C a reaktor druhého stupně se predehřívá na teplotu 180 až 230 °C, přičemž akumulovaná tavenina zpracováváného PET se do reaktoru druhého stupně přetlačuje pod tlakem 1,5 až 18,0 MPa.

35

40

45

Příslušné zařízení podle této přihlášky vynálezu sestává z extrudéru pro provádění prvního stupně kontinuální dvoustupňové hydrolyzy a reaktoru amonolyzy pro provádění druhého stupně kontinuální mezi extrudérem a reaktorem dvoustupňové hydrolyzy, přičemž 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 zpracováváného materiálu v průběhu reaktivní extruze se tak jen s minimálními ztrátami přenáší až do

55

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
5 uvedených podmínek předpokládat v řádu minut.

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

10

Podstata vynálezu

Tento úkol je řešen způsobem bazické hydrolyzy 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
15 simultánně probíhající extruzní hydrolyzou a glykolýzou, prováděnou kontinuálním způsobem v extrudéru 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
20 a/nebo hydroxidu amonného, s výhodou teplota krystalizace přehřátého na teplotu vyšší než je oligomerního polyethyltereftalátu, bazicky hydrolyzuje na výsledné složky, tj. na příslušnou sůl kyseliny tereftalové a ethylenglykol, přičemž se v průběhu bazické hydrolyzy 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.
25

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 dílům EG až 98 dílů PET: 2 dílům EG, přičemž ethylenglykol (EG) je ve formě vodného roztoku s výhodou
30 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 2000 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.
35

Rovněž s výhodou se do taveniny oligomerních produktů reaktivní extruze PET 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
40 pohybuje v rozmezí 0,2 až 1,5 kg hydroxidu na 1 kg taveniny oligomerních produktů.

Stejně tak s výhodou se bazická hydrolyza 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 extrudéru prvního stupně bazické hydrolyzy, opatřeného na svém konci kontinuálním výstupem taveniny oligomerních produktů do vysokotlakého čerpadla, jehož tlakový výstup je tangenciálně
45 zaústěn do trubkového tlakového průtočného reaktoru druhého stupně bazické hydrolyzy, přičemž trubkový tlakový průtočný reaktor je zároveň opatřen dávkovacím vstupem vodného roztoku hydroxidu.
50

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 je zaústěn do trubkového tlakového průtočného reaktoru tangenciálně, tj. ve směru tečny k jeho vnitřnímu válcovému povrchu.

5

Oproti řešení dle výše uvedené české přihlášky vynálezu CZ PV 2003-2524 se zpracovávají PET po výstupu z extrudéru již nejprve neakumuluje v samostatném akumulátoru a teprve po získání dostatečného objemu se 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.

10

V trubkovém tlakovém průtočném reaktoru v zařízení podle vynálezu se dále podstatně snižuje reakční doba bazické hydrolyzy, neboť probíhá při teplotách nad teplotou krystalizace oligomerního polyethyltereftalátu, kdy je tento oligomerní polyethyltereftalát 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 bazické hydrolyzy vysráží.

15

20

Přehled obrázku na výkrese

25

Vynález bude dále blíže objasněn schematickým výkresem konkrétního příkladného provedení zařízení pro provádění způsobu bazické hydrolyzy odpadního polyethyltereftalátu podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

30

Při konkrétním provádění způsobu bazické hydrolyzy odpadního polyethyltereftalátu (PET) při jeho chemické recyklaci na principu dvoustupňového chemolytického rozkladu na sůl kyseliny tereftalové a ethylenglykol, se v prvním stupni odpadní polyethyltereftalát odbourává simultánně probíhající extruzní hydrolyzou a glykolýzou, prováděnou kontinuálním způsobem v extrudéru 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 bazické hydrolyzy reakční směs taveniny oligomerních produktů reaktivní extruze PET a vodného roztoku hydroxidu sodného při vstupu do druhého stupně uvádí pod tlakem do sestupného vířivě spirálového pohybu, v němž se podrobuje souvislému promíchávání. při výstupu ze druhého stupně se produkty bazické hydrolyzy ochlazují na teplotu kolem 90 °C.

35

40

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

45

Zařízení k provádění tohoto způsobu v konkrétním příkladě provedení sestává podle schematického vyobrazení z jednošnekového extrudéru 1 prvního stupně bazické hydrolyzy 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 bazické hydrolyzy o vnitřním průměru 40 mm a délce 1000 mm. Trubkový tlakový průtočný reaktor 3 je zároveň opatřen dávkovacím vstupem 6 vodného roztoku hydroxidu. Extrudér 1 je samozřejmě opatřen zaváděcím vstupem 7 do reakce vstupujících složek a trubkový tlakový

55

průtočný reaktor 3 koncovým výstupem 8 produktů bazické hydrolyzy, zaústěným přes již nez-
názorněný tlakově nastavitelný ventil do expanzní nádoby. Jak je ze schematického vyobrazení
zařízení podle vynálezu patrné, je extrudér 1 uspořádán horizontálně a trubkový tlakový průtočný
reaktor 3 vertikálně, přičemž dávkovací vstup 6 vodného roztoku hydroxidu do trubkového tla-
kového průtočného reaktoru 3 je umístěn nad rovněž do něho zaústěným tlakovým výstupem 5
5 vysokotlakého čerpadla 2.

Příklad 1

Do jednošnekového extrudéru 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 dílů EG. Tavenina oligomerních produktů o teplotě 267 °C se po výstupu z jednošnekového
extrudéru 1 nastříkuje do trubkového tlakového průtočného reaktoru 3 zubovým vysokotlakým
15 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 hydro-
xidu 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
20 tereftalan amonný a ethylenglykol.

Příklad 2

Do jednošnekového extrudéru 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 dílů EG. Tavenina oligomerních produktů o teplotě 265 °C se po výstupu
z jednošnekového extrudéru 1 nastříkuje do trubkového tlakového průtočného reaktoru 3 zubo-
vým vysokotlakým čerpadlem 2 přes tlakový výstup 5 pod tlakem 7,5 MPa. Simultánně se dáv-
kovacím vstupem 6 do trubkového tlakového průtočného reaktoru 3 nastříkuje pod tlakem
30 5,5 MPa vodný roztok hydroxidu sodného o koncentraci 5 % hmotn. a teplotě 240 °C při dávko-
vání 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 extrudéru 1 se dávkuje zaváděcím vstupem 7 zkrystalizovaná drť PET a EG
40 ve formě vodného roztoku o koncentraci 85 % hmotn. a v hmotnostním poměru 85 dílů PET
15 dílů EG. Tavenina oligomerních produktů o teplotě 270 °C se po výstupu z jednošnekového
extrudéru 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 hydro-
xidu draselného o koncentraci 10 % hmotn. a teplotě 240 °C při dávkování 29 kg/hod. Reakční
45 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 polyethyltereftalátových výrobků, zejména
50 nápojových lahví, obalových fólií a fotografických filmů, obsahující až 30 % znečišťujících pří-
měsí na monomerní suroviny vhodné k polykondenzaci na nový polyethyltereftalátový mate-
riál (PET).

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Způsob bazické hydrolyzy 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 hydrolyzou a glykolýzou, prováděnou kontinuálním způsobem v extrudéru na oligomerní produkty, **vyznačující se tím**, 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 bazicky hydrolyzuje na výsledné složky, přičemž se v průběhu bazické hydrolyzy reakční směs taveniny oligomerních produktů reaktivní extruze PET a vodného roztoku hydroxidu při vstupu do druhého stupně uvádí pod tlakem do vířivé spirálového pohybu, v němž se podrobuje souvislému promíchávání.

10

15

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, 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.

20

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, 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.

25

4. Způsob podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že tavenina oligomerních produktů reaktivní extruze PET vystupuje z prvního stupně o teplotě 260 až 295 °C a průtoku 5 až 2000 kg/hod., přičemž do druhého stupně vstupuje při této teplotě a průtoku pod tlakem 5,0 až 9,0 MPa.

30

5. Způsob podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že do taveniny oligomerních produktů reaktivní extruze PET se 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.

35

6. Způsob podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že bazická hydrolyza ve druhém stupni probíhá při teplotě 240 až 270 °C a tlaku 3,5 až 7,5 MPa.

40

7. Zařízení k provádění způsobu podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že sestává z extrudéru (1) prvního stupně bazické hydrolyzy, 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 bazické hydrolyzy, přičemž trubkový tlakový průtočný reaktor (3) je zároveň opatřen dávkovacím vstupem (6) vodného roztoku hydroxidu.

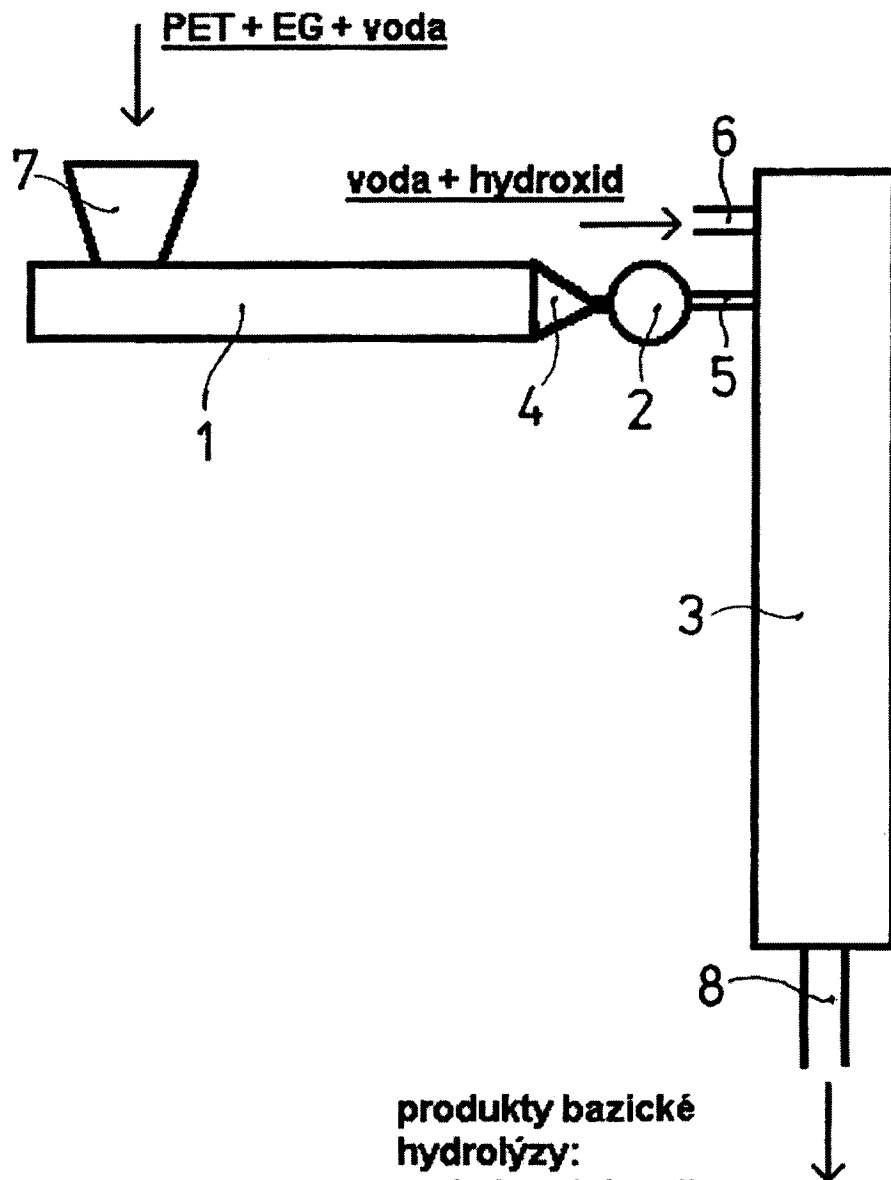
45

8. Zařízení podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že trubkový tlakový průtočný reaktor (3) je uspořádán vertikálně.

50

1 výkres

55



**produkty bazické
hydrolyzy:
vodný roztok soli
kyseliny tereftalové a
EG**

Konec dokumentu
