

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 299 908

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.

*C08J 11/10* (2006.01)  
*C08J 11/04* (2006.01)  
*C08J 3/28* (2006.01)  
*C07C 51/09* (2006.01)  
*C07C 63/15* (2006.01)  
*B01J 19/12* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLUVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2007-469**  
(22) Přihlášeno: **13.07.2007**  
(40) Zveřejněno: **29.12.2008**  
**(Věstník č. 12/2008)**  
(47) Uděleno: **12.11.2008**  
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **29.12.2008**  
**(Věstník č. 52/2008)**

(56) Relevantní dokumenty:

CN 1594268, CN 101066905, SI 9800060, CZ 296343 B6

(73) Majitel patentu:

Ústav chemických procesů Akademie věd ČR, Praha 6 -  
Suchbát, CZ

(72) Původce:

Hájek Milan Ing. CSc., Praha 6, CZ  
Sobek Jiří Ing., Bruntál, CZ  
Brustman Jaroslav, Kamenický Šenov, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Petr Řezáč, Jihozápadní III 1145/4, Praha 4 -  
Spořilov, 14100

(54) Název vynálezu:

**Způsob chemické depolymerace odpadního  
polyethyltereftalátu**

(57) Anotace:

Způsob chemické depolymerace odpadního polyethyltereftalátu účinkem mikrovlnného záření a s použitím solvolýzy za přítomnosti katalyzátoru, kde se odpadní polyethyltereftalát v prvním stupni smísí s aktivátorem silně absorbujícím mikrovlny a směs se vloží do mikrovlnného pole, působením mikrovlnného záření o frekvenci 915 až 2450 MHz a výkonu zářiče 0,1 až 0,5 kW/kg vsádky při teplotě 230 až 330 °C a za atmosférického tlaku se roztaví, a v druhém stupni se vystaví pokračujícímu mikrovlnnému záření podrobí solvolýze, tj. kyselé či alkalické hydrolyze, alkoholýze či glykolýze v přítomnosti katalyzátoru a při atmosférickém tlaku za vzniku kyseliny tereftalové, jejích solí či jejích esteru a ethylenglykolu.

**CZ 299908 B6**

## Způsob chemické depolymerace odpadního polyethyltereftalátu

### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu chemické depolymerace polyethyltereftalátu (PET), zejména PET lahví, účinkem mikrovlnného záření a s použitím solvolýzy za přítomnosti katalyzátoru na monomery, tj. na kyselinu tereftalovou či její deriváty a ethylenglykol.

### Dosavadní stav techniky

Recyklace odpadního polyethyltereftalátu, zejména PET lahví je v současné době jedním z nejdůležitějších úkolů recyklace polymerů. Hnací silou recyklace PET lahví je hromadící se odpadní PET materiál produkovaný nápojovým průmyslem. V současné době se většina PET lahví zpracovává na vlákna. Vzhledem k problémům využití odpadních PET lahví pro výrobu nových PET lahví tzv. technologií „bottle to bottle“ a nedostačujícím tříděním nabývá chemické zpracování odpadních PET lahví na monomery stále větší přitažlivosti. Chemická depolymerace, která je zvláště výhodná u velmi znečištěného PET materiálu, je založena na solvolýze a zahrnuje nejčastěji hydrolyzu, metanolýzu, glykolýzu, případně amonolýzu za vzniku monomerů využitelných pro syntézu nového PET výrobku. Tyto metody zahrnují hydrolyzu s použitím kyselin nebo bází ve vodném prostředí, US 4 355 175, alkoholýzu či glykolýzu v přítomnosti různých katalyzátorů, Journal of Applied Polymer Science 34, 235 (1989), případně hydrolyzu či alkoholýzu v superkritickém prostředí, US 4 605 762. Všechny tyto zmíněné metody však vyžadují tvrdé reakční podmínky jako je použití silných kyselin či bází, vysokých teplot a zejména zvýšeného tlaku. Chemickou recyklací odpadního PET materiálu se zabývají také patenty US 3 544 622, EP 597 751, EP 587 751 a české patenty a přihlášky vynálezu CZ 288622, CZ 296280, PV 2004-0748, PV 2003-2524, PV 2006-313 a PV 2006-550.

Je známo, že použitím mikrovlnného záření, jakožto zdroje energie v chemických reakcích lze dosáhnout při mírnějších reakčních podmínkách zvýšení reakční rychlosti, tj. zkrácení reakční doby i vyšších výtěžků produktu. Nedávno byla popsána depolymerace PET materiálu využívající k alkoholýze (methanol, propylenglykol, polyethylenglykol) účinku mikrovlnného záření podle patentu SI 9800060. Depolymerace probíhala za zvýšeného tlaku v přítomnosti octanu zinečnatého jako katalyzátoru. Podobně popisují depolymeraci PET materiálu v přítomnosti mikrovlnného záření čínské patenty CN 1401688 a CN 1594268, avšak s použitím pouze vody bez katalyzátoru, ale za vysokého tlaku (20 bar) a teploty 220 až 230 °C. Depolymeraci PET materiálu působením mikrovlnného záření za atmosférického tlaku popsali nedávno iránská autoři v časopise Advances of Polymer Technology 25, 242 až 246 (2006). V článku je popisována hydroglykolýza v přebytku C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alkoholů v přítomnosti bazických katalyzátorů (hydroxid sodný, hydroxid draselný) a octanu sodného a zinečnatého. K depolymerační reakci však nebyl použit odpadní, ale čistý PET materiál, který depolymeroval snadno i bez mikrovlnného záření (100 °C, 30 min, 100 % konverze). Kyselou hydrolyzu odpadního PET materiálu silnými kyselinami jako kyselinou dusičnou nebo kyselinou chloristou, nebo jejich směsí působením mikrovlnného záření popisuje český patent CZ 296343. Hydrolyza byla zjevně prováděna za zvýšeného tlaku, kdy však docházelo k totální destrukci vzniklého ethylenglykolu.

### Podstata vynálezu

Výše uvedené nevýhody dosavadního stavu techniky odstraňuje ve značné míře způsob chemické depolymerace polyethyltereftalátu účinkem mikrovlnného záření a s použitím solvolýzy za přítomnosti katalyzátoru, který spočívá v tom, že se odpadní polyethyltereftalát v prvním stupni smísí s aktivátorem silně absorbujícím mikrovlny a směs se vloží do mikrovlnného pole, působením mikrovlnného záření o frekvenci 915 až 2450 MHz a výkonu zářiče 0,1 až 0,5 kW/kg

vsádky a při teplotě 230 až 330 °C a za atmosférického tlaku se roztaví a v druhém stupni se vystavena pokračujícímu mikrovlnnému záření podrobí solvolýze, tj. kyselé či alkalické hydrolyze, alkoholýze či glykolýze v přítomnosti katalyzátoru a při atmosférickém tlaku, za vzniku kyseliny tereftalové, jejích solí či jejích esterů a ethylenglykolu.

5

Dále jsou uvedena další možná provedení způsobu podle vynálezu, která jeho podstatné znaky dále konkretizují nebo rozšiřují.

10

Jako aktivátor se použije v množství 1 až 30 % hmotn., vztaženo na vstupní množství polyethyltereftalátu, karbid křemíku, karbid wolframu, ferit, magnetit, aktivní uhlí nebo polární kapaliny jako alkoholy ze skupiny methanol, ethanol, dioly ze skupiny ethylenglykol, propylen-glykol, ketony ze skupiny aceton, acetofenon, kyseliny ze skupiny p-toluensulfonová, tereftalová, mravenčí, octová či voda a jejich směsi.

15

Kyselé hydrolyza se provádí v přítomnosti kyselých katalyzátorů, např. heterogenních katalyzátorů jako jsou montmorillonity K10 a KSF, iontoměniče, zeolity, kyselina fosforečná nanosená na nosiči jako je alumina či silika, dále chloridy či octany měďnatý, železitý, zinečnatý, hlinitý, antimonitý, bizmutitý nebo s použitím homogenních katalyzátorů jako je kyselina p-toluensulfonová, mravenčí, octová, benzoová, tereftalová či sírová.

20

Alkalická hydrolyza se provede v přítomnosti silných bází jako jsou hydroxidy alkalických kovů ze skupiny hydroxid sodný, draselný nebo lithný, případně v přítomnosti katalyzátorů fázového přenosu, jako je trioktylmethylamonium bromid.

25

Alkoholýza se provede v prostředí alkoholu jako je methanol či ethanol nebo diolu jako je ethylenglykol za katalýzy transesterifikačních katalyzátorů jako je chlorid zinečnatý či železitý nebo octany manganatý, kobaltnatý, vápenatý a hořečnatý.

30

Depolymerace se provede v přítomnosti iontové kapaliny, která se přidá v druhém stupni depolymerizace, nebo se provede v prvním a druhém stupni na vzduchu či v inertní atmosféře dusíku či argonu a to vsádkovým nebo kontinuálním procesem.

35

V prvním stupni se znečištěný odpadní materiál obsahující až 30 % nečistot smísí s aktivátorem a tato směs se podrobí roztavení působením mikrovlnného záření v teplotním rozsahu 230 až 330 °C. Vstupní odpadní PET materiál může být tvořen slisovanými PET lahvemi, rozstříhanými páskami, drti či vločkami a může obsahovat až 30 % nečistot. Tavení probíhá vysokou rychlostí v celém objemu a tvar vstupního materiálu nemá na rychlost tavení vliv. Jako aktivátor mohou být použity pevné či kapalné látky, které absorbují mikrovlny. Roztavený částečně depolymerovaný PET materiál se přemístí buď přímo do solvolytického roztoku, kde se podrobí hydrolyze nebo alkoholýze případně se nechá ztuhnout a před přemístěním do druhého stupně se rozdrťí na velikost zrn 0,1 až 2 mm.

40

45

Ve druhém stupni se částečně depolymerovaný PET materiál vystaví účinku mikrovlnného záření při teplotě 100 až 220 °C za atmosférického tlaku, případně v inertní atmosféře dusíku, za účelem depolymerace kyselé či alkalické hydrolyze nebo alkoholýze nejlépe v přítomnosti katalyzátoru za vzniku ethylenglykolu a kyseliny tereftalové nebo jejích solí či esterů.

50

Kyselé hydrolyza se provádí v přítomnosti kyselých katalyzátorů, např. heterogenních katalyzátorů jako jsou montmorillonity K10 a KSF, iontoměniče, zeolity, kyselina fosforečná nanosená na nosiči jako je alumina či silika, dále chloridy či octany měďnatý, železitý, zinečnatý, hlinitý, antimonitý, bizmutitý nebo s použitím homogenních katalyzátorů jako je kyselina p-toluensulfonová, mravenčí, octová, benzoová, tereftalová či sírová.

Alkalická hydrolyza se provede účinkem mikrovlnného záření v přítomnosti silných bází jako jsou hydroxidy alkalických kovů (hydroxid sodný, draselný, lithný) případně v přítomnosti katalyzátorů fázového přenosu.

5 Alkoholýza se provede účinkem mikrovlnného záření na částečně depolymerovaný PET materiál v prostředí alkoholu či diolu za katalýzy transesterifikačních katalyzátorů jako jsou chlorid zinečnatý, chlorid železitý a octany manganatý, kobaltnatý, vápenatý a hořečnatý.

10 K depolymeraci PET materiálu se použijí i iontové kapaliny, které intenzivně absorbují mikrovlnné záření. Po zpracování ve druhém stupni se vzniklá kyselina tereftalová izoluje filtrací a estery a ethylenglykol destilací za sníženého tlaku. Depolymerace v obou stupních se provádí buď na vzduchu nebo v inerti atmosféře dusíku či argonu.

15 Kombinace mikrovlnné technologie s popsányými způsoby podle vynálezu, včetně aplikace aktivátoru, je energeticky velmi úsporná, neboť se uspoří 30 až 50 % elektrické energie ve srovnání s klasickými metodami tepelné depolymerace a poskytuje hodnotné výsledné produkty, které lze dále přímo použít nebo podrobit dalšímu snadnému zpracování.

## 20 Příklady provedení vynálezu

### Příklad 1

25 Do mikrovlnné pece vyložené izolačním materiálem propouštějícím mikrovlnné záření se vloží do keramického kelímku s dolní výpustí 2 kg odpadního polyethylentereftalátu obsahujícího 7 % nečistot a smíšeného s aktivátorem v poměru 10:1, kterým je 10% kyselina octová a vzniklá směs se vystaví mikrovlnnému záření o frekvenci 2450 MHz a výkonu 0,7 kW po dobu 30 minut při teplotě 250 °C, kdy dojde k jeho roztavení. Roztavený a částečně depolymerovaný PET materiál

30 se vypustí do solvolytického reaktoru obsahujícího vodu nebo roztok alkalického hydroxidu či kyseliny a depolymerace se dokončí účinkem mikrovlnného záření v přítomnosti solvolytického katalyzátoru za vzniku ethylenglykolu, který se izoluje destilací za sníženého tlaku a kyseliny tereftalové či jejich derivátů, které se izolují rovněž známým postupem, tj. filtrací kyseliny či destilací esteru.

35

### Příklad 2

40 Tavení odpadního PET materiálu podle příkladu 1 se provede za stejných podmínek s tím rozdílem, že se postupně použije k aktivaci tavení v množství až 20 % hmotn. karbid křemíku, karbid wolframu, ferit, magnetit, aktivní uhlí nebo polární kapaliny jako alkoholy (methanol, ethanol) dioly (ethylenglykol, propylenglykol), ketony (aceton, acetofenon), kyseliny (p-toluensulfonová, tereftalová, mravenčí, octová) či voda a jejich směsi, přičemž tavenina je odebírána dolním otvorem a plynule doplňována horním otvorem. Tavenina se vypouští do solvolytického roztoku

45 nebo se nechá ztuhnout a po rozdrčení na velikost 0,1 až 2,0 mm se použije k depolymeraci v druhém stupni.

### Příklad 3

50 Rozdrčený PET materiál z příkladu 2 v množství 20 g se podrobí kyselé hydrolyze v prostředí 40 ml vody a 10 g chloridu železitého účinkem mikrovlnného záření za varu reakční směsi v atmosféře dusíku, kdy za 90 minut se dosáhne 83% konverze na kyselinu tereftalovou a ethylenglykol.

55

## Příklad 4

5 Kyselá hydrolyza podle příkladu 3 se provede za stejných podmínek s tím rozdílem, že místo chloridu železitého se postupně použije montmorillonit K10 a KSF, iontoměniče, zeolity, kyselina fosforečná nanosená na nosiči jako je alumina či silika, dále chloridy či octany měďnatý, železitý, zinečnatý, hlinitý, antimonitý, bizmutitý nebo homogenní katalyzátory jako je kyselina p-toluensulfonová, mravenčí, octová, benzoová, tereftalová či sírová a iontové kapaliny.

10

## Příklad 5

15 Rozdrcený odpadní PET materiál z příkladu 2 v množství 20 g se podrobí alkalické hydrolyze v prostředí 50 ml vody a 10 g hydroxidu lithného, případně hydroxidu sodného či draselného a katalyzátoru fázového přenosu, přičemž se při teplotě 106 °C dosáhne za 60 minut 91% konverze na příslušnou sůl kyseliny tereftalové a ethylenglykol.

20

## Příklad 6

Rozdrcený odpadní PET materiál z příkladu 2 v množství 20 g se podrobí alkoholýze v prostředí 20 ml methanolu a 20 g chloridu zinečnatého přičemž se při teplotě varu reakční směsi dosáhne za 60 minut 95% konverze na methylester kyseliny tereftalové a ethylen glykol.

25

## Příklad 7

30 Alkoholýza podle příkladu 6 se provede v přítomnosti ethanolu či ethylenglykolu za stejných podmínek s tím rozdílem, že místo chloridu zinečnatého se použije chlorid železitý nebo octany manganatý, kobaltnatý, vápenatý a hořečnatý.

40

Průmyslová využitelnost

35 Vynález je možné využít k řešení problému hromadících se odpadů zejména na bázi PET lahví za účelem jejich totální depolymerace na monomery, tj. ethylenglykol a kyselinu tereftalovou či jejich derivátů a jejich opětného použití pro výrobu PET lahví.

## PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob chemické depolymerace odpadního polyethyltereftalátu účinkem mikrovlnného záření a s použitím solvolýzy za přítomnosti katalyzátoru, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se odpadní polyethyltereftalát v prvním stupni smísí s aktivátorem silně absorbujícím mikrovlny a směs se vloží do mikrovlnného pole. působením mikrovlnného záření o frekvenci 915 až 2450 MHz a výkonu zářiče 0,1 až 0,5 kW/kg vsádky při teplotě 230 až 330 °C a za atmosférického tlaku se roztaví, a v druhém stupni se vystavena pokračujícímu mikrovlnnému záření podro-  
10 bí solvolýze, tj. kyselé či alkalické hydrolyze, alkoholýze či glykolýze v přítomnosti katalyzátoru a při atmosférickém tlaku za vzniku kyseliny tereftalové, jejích solí či jejích esterů a ethylen- glykolu.
- 15 2. Způsob chemické depolymerace odpadního polyethyltereftalátu podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že se jako aktivátor použije v množství 1 až 30 % hmotn., vztaženo na vstupní množství polyethyltereftalátu, karbid křemíku, karbid wolframu, ferit, magnetit, aktivní uhlí nebo polární kapaliny jako alkoholy ze skupiny methanol, ethanol, dioly ze skupiny ethylen- glykol, propylenglykol, ketony ze skupiny aceton, acetofenon, kyseliny ze skupiny p-toluen-  
20 sulfonová, tereftalová, mravenčí, octová, či voda a jejich směsi.
3. Způsob chemické depolymerace odpadního polyethyltereftalátu podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě n ý t í m**, že se kyselá hydrolyza provádí v přítomnosti kyselých katalyzátorů, například heterogenních katalyzátorů jako jsou montmorillonity K10 a KSF, iontoměnič, zeolity, kyselina fosforečná nanesená na nosiči jako je alumina či silika, dále chloridy či octany měď-  
25 natý, železitý, zinečnatý, hlinitý, antimonitý, bizmutitý, nebo s použitím homogenních katalyzá- torů jako je kyselina p-toluensulfonová, mravenčí, octová, benzoová, tereftalová či sírová.
4. Způsob chemické depolymerace odpadního polyethyltereftalátu podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě n ý t í m**, že alkalická hydrolyza se provede v přítomnosti silných bází jako jsou hydroxidy alkalických kovů ze skupiny hydroxid sodný, draselný nebo lithný, případně v přítom-  
30 nosti katalyzátorů fázového přenosu jako je trioktylmethylamonium bromid.
5. Způsob chemické depolymerace odpadního polyethyltereftalátu podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě n ý t í m**, že alkoholýza se provede v prostředí alkoholu jako je methanol či etha- nol, nebo diolu jako je ethylenglykol za katalýzy transesterifikačních katalyzátorů jako je chlorid  
35 zinečnatý či železitý nebo octany manganatý, kobaltnatý, vápenatý a hořečnatý.
6. Způsob chemické depolymerace odpadního polyethyltereftalátu podle nároků 1 až 5, **v y z n a ě n ý t í m**, že depolymerace se provede v přítomnosti iontové kapaliny, která se  
40 přidá v druhém stupni depolymerizace.
7. Způsob chemické depolymerace odpadního polyethyltereftalátu podle nároků 1 až 5, **v y z n a ě n ý t í m**, že depolymerace se v prvním a druhém stupni provede na vzduchu nebo  
45 v inertní atmosféře dusíku či argonu.
8. Způsob chemické depolymerace odpadního polyethyltereftalátu podle nároků 1 až 7, **v y z n a ě n ý t í m**, že depolymerace se v prvním a druhém stupni provede vsádkovým nebo  
50 kontinuálním procesem.

Konec dokumentu