

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 8797

(13) С1

(46) 2006.12.30

(51)⁷ С 08J 11/16//
С 08L 67:02

(54)

СПОСОБ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

(21) Номер заявки: а 20040534

(22) 2004.06.09

(43) 2005.12.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Липик Виталий Тадеушевич; Марцуль Владимир Николаевич; Прокопчук Николай Романович; Сапего Юлия Михайловна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) WO 95/29952 A1.

US 2003/0032840 A1, 2003.

DE 10032900 A1, 2002.

US 5254666 A, 1993.

US 4620032, 1986.

JP 07082409 A, 1995.

RU 2137787 C1, 1999.

GB 822834, 1959.

(57)

Способ химической переработки отходов полиэтилентерефталата, включающий измельчение отходов полиэтилентерефталата до размеров 5-8 мм и их деполимеризацию путем воздействия щелочи, **отличающийся** тем, что деполимеризацию проводят путем плавления смеси измельченных отходов полиэтилентерефталата и сухого порошкообразного гидроксида кальция, последующего измельчения плава, смешивания его с водой в объемном соотношении 1:(3-10) и перемешивания при температуре 95-100 °С в течение 1 ч, к полученному водному раствору добавляют соляную кислоту, отфильтровывают осажденную терефталевую кислоту, оставшийся водный раствор выпаривают, отгоняют этиленгликоль и получают хлорид кальция в твердом остатке.

Изобретение относится к способам переработки отходов производства и потребления полиэтилентерефталата и применимо, главным образом, для переработки отходов упаковки. Полиэтилентерефталат представляет собой термопластичный полиэфир, который может быть получен из этиленгликоля и терефталевой кислоты путем этерификации [1].

Известны способы переработки отходов полиэтилентерефталата путем гликолиза, метанолиза, гидролиза, в результате которых макромолекулы полимера претерпевают деструкцию под действием химических агентов и разрушаются на исходные компоненты [2]. Например, отходы полиэтилентерефталата подвергают метанолизу с использованием метилбензоата и (или) п-метилтолуата в качестве азеотропообразующего компонента с получением химических соединений, из которых изначально синтезируется полимер [3]. В качестве химических веществ, вызывающих разрушение полимера, применяют этиленгликоль, диметилтерефталат, п-метил толуат. В процессах деполимеризации нередко используют катализаторы, облегчающие проведение процесса, например триэтиламин. В последнее время в связи со значительными успехами в области биотехнологии созданы методы по утилизации отходов полимерных материалов с помощью микроорганизмов,

ВУ 8797 С1 2006.12.30

BY 8797 C1 2006.12.30

способных разлагать макромолекулу на более мелкие фрагменты. Для разложения полимеров, содержащих эфирные связи и ароматические соединения, используют культуры микроорганизмов: *Trichosporon FERM* или *Arthrobacter FERM BP-6444*.

Недостаток вышеописанных процессов в том, что для переработки отходов полиэтилентерефталата используется большое количество растворителей, которые необходимо регенерировать, очищать. При этом существует частичная потеря растворителей по причине испарения, утечек. Все процессы деполимеризации полиэтилентерефталата необходимо вести при высоких температурах и повышенных давлениях, подвергая полимер воздействию гидролизующего агента некоторое время, т.е. процесс имеет сложное аппаратное оформление. Полимер для растворения в растворителях необходимо подвергать тщательному измельчению, в некоторых случаях до размера менее 1 мм, что связано со значительными энергетическими затратами.

Наиболее близким по аналогии к предлагаемому является способ переработки отходов полиэтилентерефталата с использованием этиленгликоля в качестве реагента, вызывающего расщепление химических эфирных связей макромолекулы [4]. Данный способ переработки предполагает смешение отходов полиэтилентерефталата с этиленгликолем и нагревание в течение определенного промежутка времени под давлением. При этом происходит деполимеризация полимера с образованием фталевой кислоты и этиленгликоля. Не полностью деполимеризовавшиеся частицы полиэтилентерефталата, представляющие собой главным образом бис-гидроксиэтилен терефталат, отделяют из смеси расщепляемых соединений при соответствующей температуре. После отделения мешающей части производят перекристаллизацию ценных компонентов из воды. Следующей стадией является добавление соответствующего необходимого спирта и проведение переэтерификации. Завершающая стадия процесса - добавление терефталевой кислоты и проведение поликонденсации. Недостатками данного метода переработки являются многостадийность процесса, необходимость отделения олигомерных компонентов полимерной цепи, в которых не прошла деполимеризация.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому способу является способ щелочного гидролиза отходов полиэтилентерефталата с использованием гидроксида натрия [5]. Существует несколько вариантов проведения данного процесса. В одном из вариантов процесс заключается в измельчении отходов ПЭТФ, добавлении к отходам раствора гидроксида натрия, разложении макромолекул полиэтилентерефталата с помощью водного раствора щелочи, который подогревается, циркулируя между реактором и теплообменником. Терефталевую кислоту выделяют из раствора, добавляя минеральную кислоту [5]. Во втором варианте отходы полиэтилентерефталата смешиваются с 50 %-ным водным раствором щелочи и ставятся в термостат, температура в котором поддерживается в пределах 260 °С в течение периода, в котором выпаривается вода и отгоняется этиленгликоль. Испаряющиеся из реактора продукты улавливались в абсорбере и сепарировались. Сухой остаток заливался водой с растворением динатриевой соли фталевой кислоты. После чего раствор фильтровался для отделения примесей и направлялся на стадию образования фталевой кислоты, которая выделялась из раствора при добавлении 32 % соляной кислоты с попутным образованием в растворе хлорида натрия [6]. Недостатками данного метода являются сложность установки, большой объем растворителя, длительность процесса и многостадийность.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является комплексная безотходная переработка отходов полиэтилентерефталата.

Поставленная задача достигается тем, что способ химической переработки отходов полиэтилентерефталата включает измельчение отходов полиэтилентерефталата до размеров 5-8 мм и их деполимеризацию путем воздействия щелочи, отличающийся тем, что деполимеризацию полиэтилентерефталата проводят плавлением смеси отходов полиэтилентерефталата и твердого гидроксида кальция с последующим измельчением плава, переме-

BY 8797 C1 2006.12.30

шиванием его с водой в соотношении от 1:3 до 1:10 и выдержке при температуре 95-100 °С в течение 1 ч при перемешивании для проведения реакции гидролиза с образованием этиленгликоля и фталата кальция, который путем добавления соляной кислоты превращают во фталевую кислоту с последующим ее отфильтровыванием и выпариванием оставшегося водного раствора для отгонки этиленгликоля и получения хлорида кальция в твердом остатке.

Процесс переработки можно осуществлять также с выделением фталевой кислоты путем добавления серной кислоты к продуктам щелочного гидролиза.

После чего фталевая кислота флотируется, а сульфат кальция осаждается и отфильтровывается. Кроме гидроксида кальция возможно осуществлять химическую переработку отходов полиэтилентерефталата с использованием в качестве щелочного реагента гидроксидов калия, натрия, магния. После проведения плавления отходов полиэтилентерефталата с использованием любого из вышеперечисленных гидроксидов и проведения щелочного гидролиза возможно выделять фталевую кислоту путем добавления соляной или серной кислот с последующей перегонкой раствора и получением в твердом остатке после перегонки соответствующих хлоридов либо сульфатов калия, натрия, магния.

Таким образом, в результате переработки образуются терефталевая кислота, этиленгликоль и соль, состав которой определяется используемыми кислотами и щелочами. Из источников информации достоверно не известна комплексная переработка отходов полиэтилентерефталата путем добавления щелочного реагента в расплав полимера.

Процесс химической переработки отходов полиэтилентерефталата включает следующие стадии. Полиэтилентерефталат измельчают на ножевой дробилке и загружают в реактор плавления, куда же добавляют необходимое количество сухого порошкообразного щелочного реагента. В результате плавления достигается равномерное распределение щелочного реагента по всему объему полимера, что увеличивает поверхность контакта и ускоряет процесс щелочного гидролиза. После проведения плавления плав измельчают в шаровой мельнице и подают на сито, которое отделяет включения посторонних полимеров и других примесей, не вступивших в реакцию со щелочью и не подвергшихся дроблению в мельнице. Измельченный плав загружают в реактор, куда заливают горячую воду и проводят процесс гидролиза при перемешивании в течение часа с поддержанием температуры, близкой к температуре кипения воды. После проведения гидролиза в реактор добавляют необходимое количество серной или соляной кислот. Если плавление осуществлялось с использованием гидроксида кальция, а выделение фталевой кислоты происходило путем добавления серной кислоты, то смесь подают во флотатор и фталевую кислоту отделяют напорной флотацией. При этом нерастворимый сульфат кальция остается на дне флотатора и впоследствии отфильтровывается от раствора, который, в свою очередь, поступает на перегонку для отделения этиленгликоля. Во всех других случаях минеральная соль, образующаяся при добавлении серной либо соляной кислот на стадии выделения фталевой кислоты, является растворимой. Тогда фталевую кислоту отделяют фильтрованием, а оставшийся раствор выпаривают с отгонкой этиленгликоля и образованием кристаллов соответствующей соли. Отделенную фталевую кислоту промывают на фильтре водой и просеивают на сите для отделения посторонних включений, в большинстве своем представляющими частично недеполимеризовавшийся полиэтилентерефталат, который направляют на начало процесса. Воду, образующуюся после промывки фталевой кислоты и после перегонки раствора на стадии отделения этиленгликоля, используют для проведения гидролиза плава с целью сокращения потерь фталевой кислоты и уменьшения сбросов сточных вод.

Настоящее изобретение поясняется примерами.

Пример 1.

Смешивают 1 кг отходов полиэтилентерефталата с 0,65 кг сухого гидроксида кальция. Полученную смесь помещают в реактор и доводят до плавления полимера. При этом

ВУ 8797 С1 2006.12.30

уменьшается молекулярная масса полимера, происходит частичная деполимеризация макромолекул за счет действия щелочи, а застывшая после охлаждения масса представляет собой хрупкое вещество темного цвета. Полученный охлажденный расплав измельчают в шаровой мельнице до размера частиц 0,1-0,5 мм. Заливают измельченный плав горячей водой в количестве 5 л и выдерживают в течение часа при температуре 95-100 °С с перемешиванием 20 об/мин. К полученному охлажденному раствору добавляют 2150 мл 30 %-ной соляной кислоты. Выпавшую терефталевую кислоту отфильтровывают и промывают дважды холодной водой в количестве 1 л, после чего высушивают при температуре 110-120 °С. Воду после промывки используют для растворения плава и проведения гидролиза. В результате процесса образуется около 0,65 кг терефталевой кислоты. Неизбежны потери вследствие частичной растворимости фталевой кислоты в воде - около 50 гр. (0,7 % масс от массы воды) [7]. Степень деполимеризации полиэтилентерефталата зависит от типа отходов и составляет 68-85 %. Недеполимеризованные частички полимера отделяются фильтрованием или на мелком сите и снова возвращаются на первую стадию процесса. Раствор после отделения терефталевой кислоты подвергают нагреванию с отгонкой и отделением воды до 100-110 °С и этиленгликоля до 210 °С. В результате отгонки образуется около 0,25-0,28 кг этиленгликоля. Имеют место частичные потери этиленгликоля с удаляемой терефталевой кислотой и отгоняемой водой. Отогнанная вода, полученная при перегонке раствора, вновь направляется на растворение и гидролиз плава и промывку получаемой фталевой кислоты. Твердый остаток в количестве около 0,95 кг после перегонки представляет собой хлорид кальция, который может использоваться в дальнейшем как техническая соль.

Пример 2.

Изначально, до стадии добавления кислоты, процесс ведут согласно примеру 1. Выделение фталевой кислоты проводят добавлением 1650 мл 50 %-ной серной кислоты. В раствор выделяются фталевая кислота и сульфат кальция. Разделение нерастворимых в воде веществ производят методом флотации со сбором фталевой кислоты, выносимой на поверхность пузырьками воздуха и осаждением сульфата кальция, который отделяется от раствора фильтрованием. Фталевую кислоту сушат согласно примеру 1. Сульфат кальция отфильтровывают, а водную фазу разделяют перегонкой на воду и этиленгликоль.

Пример 3.

Смешивают 1 кг измельченных отходов полиэтилентерефталата с 0,7 кг сухого гидроксида натрия. Полученную смесь помещают в реактор и доводят до плавления полимера. Дальнейшее проведение процесса осуществляют по примеру 1. В твердом остатке после отделения этиленгликоля остается хлорид натрия.

Пример 4.

Смешивают 1 кг измельченных отходов полиэтилентерефталата с 0,7 кг сухого гидроксида натрия. Дальнейшее проведение процесса осуществляют по примеру 2. Выпавшую терефталевую кислоту отфильтровывают и сушат согласно примеру 1. В твердом остатке после отделения этиленгликоля остается сульфат натрия.

Пример 5.

Пример проводится аналогично примеру 3, отличающийся от него тем, что вместо гидроксида натрия используют сухой гидроксид калия, добавляемый к 1 кг отходов полиэтилентерефталата в количестве 1 кг. В дальнейшем процесс проводят согласно примеру 3. В твердом остатке после отделения фталевой кислоты и отгонки этиленгликоля остается хлорид калия.

Пример 6.

Пример проводится аналогично примеру 5, отличающийся от него тем, что фталевую кислоту выделяют путем добавления серной кислоты. В твердом остатке после отделения фталевой кислоты и отгонки этиленгликоля остается сульфат калия.

BY 8797 C1 2006.12.30

Пример 7.

Пример проводится аналогично примеру 3, отличающийся от него тем, что вместо гидроксида натрия используют сухой гидроксид магния, добавляемый к 1 кг отходов полиэтилентерефталата в количестве 0,5 кг. В твердом остатке после отделения фталевой кислоты и отгонки этиленгликоля остается хлорид магния.

Пример 8.

Пример проводится аналогично примеру 7, отличающийся от него тем, что фталевую кислоту осаждают действием серной кислоты. В твердом остатке после отделения фталевой кислоты и отгонки этиленгликоля остается сульфат магния.

Пример 9.

Смешивают 1 кг измельченных отходов бутилированной тары из полиэтилентерефталата, содержащих (в массовых процентах) полипропиленовые пробки (5 %), вкладыши к пробкам из поливинилхлорида (0,33 %) и бумагу от оставшихся этикеток (0,3 %) с 0,65 кг сухого гидроксида кальция. Полученную смесь помещают в реактор и доводят до плавления полимера. Затем охлажденный расплав измельчают в шаровой мельнице до размера частиц 0,1-0,5 мм. Полипропилен и поливинилхлорид, не вступившие во взаимодействие со щелочью и сохранившие пластические свойства, не деполимеризовались и соответственно не измельчились до порошкообразного состояния как хрупкий плав полиэтилентерефталата и были отделены на сите с размером ячеек 2*2 мм. Дальнейшее проведение технологического процесса совпадает с описанием согласно примеру 1.

Таким образом, предлагаемый способ более прост в аппаратном оформлении по сравнению с другими известными способами. В нем не требуется применение больших количеств гидролизующего растворителя, использования давления. В разработанном процессе отпадает необходимость тщательной сортировки и отмывки отходов. Полученные продукты можно использовать как техническое химическое сырье. После очистки фталевую кислоту и этиленгликоль возможно использовать как исходные компоненты в синтезе полиэтилентерефталата.

Разработка данного способа химической переработки отходов полиэтилентерефталата может применяться на химических заводах по производству полиэтилентерефталата, на предприятиях по производству термостойкого волокна "Оксалон", а также на мусороперерабатывающих заводах с целью переработки использованных бутылок из полиэтилентерефталата.

Источники информации:

1. Технология пластических масс / Под ред. В.В. Коршак. - М.: Химия, 1985. 560 с.
2. Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс. - Л.: Химия, 1987. - 176 с.
3. Патент США 5866622, МПК С 08J 11/04, 1999.
4. Патент Российской Федерации 2137787, МПК С 08J 11/ 24, 1993.
5. Патент DE 10032900, МПК С 08J 11/04, 2002.
6. Патент WO 95/29952, МПК С08J 11/16, 1995 (прототип).
7. Перельман В.И. Краткий справочник химика. - М.: Химия, 1964, 624 с.