



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 684

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 08 02 83

(21) (PV 862-83)

(51) Int. Cl.³ C 07 C 31/20

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 01 07 86

(75)

Autor vynálezu

HERAN JOZEF, SEZIMOVO ÚSTÍ,
KOZOJED VÁCLAV ing., PLANÁ NAD LUŽNICÍ,
SVOBODA JOSEF,
DŘEVO JOSEF, SEZIMOVO ÚSTÍ

(54) Způsob zpracování odpadních látek z destilace etylénglykolu vznikajícího polykondenzační reakcí při výrobě polyetyléntereftalátu

Při destilaci etylénglykolu vznikajícího polykondenzační reakcí při výrobě polyetyléntereftalátu odpadá předková frakce s 25 až 65 % vody a nízkou výhřevností, která se obvykle vypouští do odpadních vod, dále destilační zbytek s obsahem oligomerů 40 až 75 % a teplotou tuhnutí nad 60 °C a další destilační zbytek s obsahem dietylénglykolu 20 až 3,0 % alkalického hydroxidu a z takto vzniklé směsi se při teplotě nad 120 °C oddestiluje jak volný, tak hydrolyzou uvolněný etylénglykol, lze po přidavku předkové frakce za totálního refluxu získat jemnou disperzi, kterou je možno spalovat pomocí běžných hořáků pro kapalné palivo. Tím se odstraní znečišťování povrchových i spodních vod, způsobené vypouštěním předkové frakce do odpadních vod a vyvážením tuhých destilačních zbytků na zavláčku. Současně se komplexně využije tepelného obsahu všech těchto odpadů, neboť se převedou do formy dobře spalitelné jemné disperze. Navíc se zvýší výtěžnost etylénglykolu při destilaci.

Vynález řeší způsob zpracování odpadních látek z destilace etylénglykolu, který vzniká polykondenzační reakcí při výrobě polyetyléntereftalátu.

Při výrobě polyetyléntereftalátu např. pro polyesterová vlákna se při polykondenzaci bis-(2,2'-hydroxyetyl)-tereftalátu uvolňuje reakční etylénglykol, který se po přečištění destilací vrací zpět do výroby. Destilace reakčního etylénglykolu se provádí šaržovitě nebo kontinuálně ve více stupních, eventuálně kombinací šaržovité a kontinuální destilace. Při této destilaci vznikají v zásadě dva druhy odpadů: předková frakce, která obsahuje vedle 60 - 90% těkavých složek (metanolu, aldehydů, acetálů) a vody i určitý podíl etylénglykolu (zpravidla 10 - 30%), a dále destilační zbytky, které obsahují 40 - 75% oligomerů, diethylénglykol a rovněž určitý podíl etylénglykolu (5 - 20%). Moderní technologie destilace jsou zaměřeny na co největší snížení ztrát etylénglykolu v těchto odpadech. Tím dochází k tomu, že předková frakce má tak vysoký podíl vody, že její výhřevnost je nízká a její spalování je obtížné, takže se většinou vypouští do odpadních vod. Naopak destilační zbytky, které mají výhřevnost vysokou, jsou po vydestilování větší části etylénglykolu za normální teploty mazlavé až tuhé konsistence, takže jejich spalování je rovněž obtížné. Jsou sice známy postupy jejich dalšího zpracování polykondenzací na polyester nebo hydrolyzou na dimethyltereftalát, avšak pro špatnou kvalitu těchto zbytků a nízkou ekonomickou efektivnost se tyto postupy využívají průmyslově jen ojediněle a zbytky se vyvážejí na zavalžku. Tím vzniká nebezpečí znečišťování povrchových i spodních vod a ztrácí se cenný tepelný obsah těchto odpadů.

Podstata způsobu zpracování odpadních látek z destilace etylénglykolu vznikajícího polykondenzační reakcí při výrobě polyetyléntereftalátu spočívá v tom, že se smísí destilační

zbytky obsahující jak vysoký podíl oligomerů (40 - 75%), tak dietylenglykolu (20 - 60%) a po přidavku roztoku alkalického hydroxidu se při teplotě nad 120°C nejprve vydestiluje další podíl etylenglykolu jak obsaženého ve zbytcích, tak uvolněného současnou hydrolýzou, a po skončení destilace a po odstavení topení a za totálního refluxu přidá postupně předková frakce z výše uvedené destilace. Tento způsob zpracování odpadů lze s výhodou provádět přímo v destilačním vařáku šaržovitě pracující kolony, v níž se obvykle oddestilovává etylenglykol z destilačních zbytků. Získá se tak jemná disperze tixotropního charakteru, která má za míchání dobré tokové vlastnosti i při teplotách nižších než 20°C a dobře se čerpá a spaluje běžnými hořáky např. pro mazut a topné oleje.

Hlavní výhoda tohoto zpracování odpadu z destilace reakčního etylenglykolu při výrobě polyetylentereftalátu podle vynálezu spočívá v tom, že i při zvýšené výtěžnosti etylenglykolu z této destilace lze získat dobře tekutou disperzi s relativně vysokou výhřevností (kolem 12 MJ/kg), která je dobře spalitelná pomocí běžných typů hořáků (např. ultrazvukových). Tím se využije tepelného obsahu těchto odpadů a vyloučí se nebezpečí znečišťování vod. Další výhoda tohoto postupu záleží v tom, že jej lze provádět na zařízení, které v těchto druzích destilačních stanic je obvykle k dispozici, takže pro jeho zavedení jsou potřebné jen minimální náklady na potřebné propojení.

Příklad provedení je demonstrován na následujícím konkrétním postupu destilace reakčního etylenglykolu z polykondenzace polyetylentereftalátu při výrobě polyesterových vláken: z reakčního etylenglykolu se nejprve v šaržovitě pracující koloně oddělí předky a frakce etylenglykolu od netěkavých podílů, které zůstávají ve vařáku kolony. Frakce etylenglykolu se dále kontinuálně destiluje na dvou kolonách, přičemž v 1. koloně se oddělí zbytek vody, který se pro vysoký obsah etylenglykolu vede na redestilaci, ve 2. koloně se pak oddestiluje čistý etylenglykol, zatímco z vařáku se odtahuje patní produkt s vysokým obsahem dietylenglykolu rovněž k redestilaci. Množství odpadů jsou následující: na 1 t vsázky odpadá cca 70 kg předků s přibližně 63% vody, 20% metanolu, 5,5% dalších těkavých složek (např. aldehydů, acetálů), 10% etylenglykolu a 1,5% fenolů a dietylenglykolu. Ve vařáku zůstává cca 58 kg/t vsázky destilačního zbytku s přibližně 58% oligomerů, 36% dalších výševroucích složek

(převážně bis-(2,2'-hydroxyetyl)-tereftalát, dále di- a polyglykoly, fenoly a jiné) a 8% etylénglykolu. Množství patního produktu z 2. kontinuální kolony (v přepočtu na 1 t vsázky) je cca 29 kg a obsahuje přibližně 40% dietylénglykolu, 52% etylénglykolu a 8% fenolů a dalších výševroucích látek. Když se ve vařáku diskontinuální kolony nashromáždí přibližně 2 t destilačních zbytků, t.j. po 5 vsázkách po 7 t, načerpá se do tohoto vařáku 1 t patního produktu z 2. kontinuálně pracující kolony a přidá se 30 kg NaOH ve formě 30% vodného roztoku. Pak se pokračuje ve vakuové destilaci při teplotě ve vařáku 140-160°C a za vakua 13 kPa. Po vydestilování etylénglykolu (přibližně 600 až 700 kg) se odstaví topení vařáku, zruší se vakuum v koloně, nastaví se totální reflux a zvolna se připouští 1 t předků. Po zchladnutí směsi na alespoň 75°C se tato vyčerpá do míchaného zásobníku, odkud se odčerpává ke spalování.

Protože obsah těkavých látek, ale zejména netěkavých podílů v etylénglykolu vznikajícím při polykondenzační reakci výroby polyetyléntereftalátu pro polyesterová vlákna je přibližně stejný i při různých technologiích výroby, je možno způsobu zpracování odpadů z destilace tohoto etylénglykolu podle popsaného vynálezu využít ve všech výrobnách polyesterových vláken bez ohledu na to, zda se vychází z dimetyltereftalátu či kyseliny tereftalové a etylénglykolu, případně i při výrobě polyesterů modifikovaných dimetylizoftalátem, dimetylsulfoizoftalátem, pentaerytrem a dalšími dioly a aromatickými dikarboxylovými kyselinami. Bylo totiž zjištěno, že i při vyšším podílu předků s vyšším obsahem vody (až dvojnásobném než je uvedeno v příkladu) má směs dobrou výhřevnost a tekutost. Viskozitu této směsi pro daný typ hořáku lze totiž upravit přidávkem vody nebo i reakčního metanolu odpaďajícího při reesterifikační reakci z první fáze výroby polyetyléntereftalátu, čímž se dále zvýší výhřevnost směsi.

Způsob zpracování odpadních látek z destilace etylénglykolu vznikajícího polykondenzační reakcí při výrobě polyetylén-tereftalátu za vzniku disperze spalitelné pomocí běžných hořáků, vyznačený tím, že k destilačnímu zbytku s *teplotou* tuhnutí nad 60°C , obsahujícímu vedle etylénglykolu 40 - 75% oligomerů, se přidá destilační zbytek obsahující 20 - 60% dietylénglykolu a dále 0,5 - 3,0% alkalického hydroxidu, načež se z této směsi oddestiluje etylénglykol a pak se přidá předková frakce obsahující 60 - 90% vody, metanolu, aldehydů a acetalů.