

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

126 009

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.06.79 (P. 216238)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.01.81

Opis patentowy opublikowano: **14.09.1985**



Int. Cl.³

C07C 69/82

//C08G 63/02

//C08J 11/04

Twórcy wynalazku: Bogdan Mikołajczyk, Andrzej Lubawy, Małgorzata Dejewska,
Paweł Smoczyński, Antoni Poźniak, Henryk Boebel

Uprawniony z patentu: Zakłady Włókien Chemicznych „Chemitex-Elana”,
Toruń (Polska)

Sposób wydzielania DMT i glikolu etylenowego z pozostałości po rektyfikacji odpadowego glikolu etylenowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania DMT i glikolu etylenowego z pozostałości po rektyfikacji odpadowego glikolu etylenowego będącego produktem odpadowym przy wytwarzaniu znanym sposobem politereftalanu etylenowego na drodze reakcji wymiany estrowej tereftalanu dwuglikolu etylenowego z alkoholem metylowym oraz depolimeryzacji wyżej molekularnych związków w obecności politereftalanu etylenu.

Podczas wytwarzania w skali przemysłowej politereftalanu etylenowego (PTE) otrzymuje się pokaźne ilości odpadowych glikoli etylenowych. Najbardziej rozpowszechnione są sposoby wytwarzania PTE na drodze wymiany estrowej między tereftalanem dwumetylu (DMT) a glikolem etylenowym i następnie polikondensacji otrzymanego monomeru — tereftalanu dwuglikolu etylenowego.

Innym sposobem otrzymania w skali przemysłowej powyższego monomeru jest estryfikacja kwasu tereftalowego glikolem etylenowym. W obydwu wymienionych procesach otrzymuje się duże ilości glikolu odpadowego.

W stadium reakcji wymiany estrowej względnie estryfikacji stosuje się na ogół pewien nadmiar glikolu etylenowego, który po przereagowaniu tereftalanu dwumetylu, bądź kwasu tereftalowego jest oddestylowany z układu reakcyjnego.

W trakcie przebiegu reakcji wymiany estrowej względnie estryfikacji, zwłaszcza w ich końcowych etapach, pewna część tereftalanu dwuglikolu etylenowego ulega kondensacji, co wiąże się z wydzielaniem glikolu, który może następnie brać udział w reakcji wymiany estrowej względnie estryfikacji lub może zostać wydzielony z reaktora.

Największe ilości glikolu odpadowego powstają w reakcji polikondensacji jako wynik tworzenia się wysoko molekularnego łańcucha PTE. Również przy myciu instalacji wytwarzania PTE glikolem powstaje mieszanina glikolu i PTE, przy czym polimer ten jest w wysokim stopniu zdegradowany.

Glikol odpadowy pochodzący z przedstawionych powyżej procesów na ogół jest regenerowany i recyrkulowany do procesu wytwarzania PTE.

Skład sumaryczny mieszaniny glikolu odpadowego zależy od stosowanego sposobu technologicznego, przy czym w większości przypadków zawartość ciał stałych w glikolu kształtuje się na poziomie 1% wagowego.

W wyniku procesu regeneracji glikolu na drodze destylacji otrzymuje się ciecz wyczerpaną nazwaną dalej pozostałością po rektyfikacji glikolu (PRG). Stanowi ona koncentrat związków odpadowych wykazujący w temperaturze pokojowej konsystencję mazistą. Pozostałość PRG zawiera około 80% wagowych tereftalanu dwuglikolu etylenowego, 5% wagowych glikolu etylenowego, ponadto dwuglikole, poliglikole etylenowe i inne pochodne kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego.

Pozostałość ta stanowi produkt uciążliwy i niebezpieczny dla środowiska naturalnego. W literaturze znane są sposoby jej likwidacji poprzez spalanie łącznie z innymi odpadami łatwopalnymi. Pozostałość ta nie nadaje się na ogół do regeneracji tereftalanu dwuglikolu np. wg wynalazków: opis patentowy RFN nr 1 570 917, opis patentowy RFN nr 1 155 594, opis patentowy NRD nr 92 801 gdyż zawiera ona zbyt dużą ilość zanieczyszczeń względnie jej postać fizyczna uniemożliwia wykonanie odpowiednich manipulacji. Inne procesy utylizacji przewidują co prawda wykorzystanie pozostałości PRG w procesie metanolizy w mieszaninie z innymi odpadami, z tym jednak, że jest to związane z procesem w reaktorze kaskadowym, dwustopniowym bez uwzględnienia wszystkich możliwości szybkiego powstania aktywnej formy katalizatora w procesie metanolizy.

Według wynalazku odpady po regeneracji glikolu etylenowego wprowadza się do reaktora łącznie ze znanym katalizatorem procesu wymiany estrowej i depolimeryzacji PTE w obecności alkoholu metylowego, przy czym może to być proces realizowany jednostopniowo. W czasie badań depolimeryzacji PTE stwierdzono, że zmieszanie pozostałości ze związkami metali katalizujących ten proces powoduje powstanie aktywnej formy katalizatora już w początkowym stadium depolimeryzacji. W wyniku tego wzrasta szybkość degradacji PTE i wymiany estrowej z alkoholem metylowym, co pozwala na uzyskanie wyższej wydajności produktów reakcji. Wydajność z reaktora zwiększa się zarówno w wyniku lepszego wykorzystania jego objętości roboczej przez wprowadzenie płynnej pozostałości PRG zajmującej wolną przestrzeń między odpadami PTE mającymi często postać włóknistą. Ilość wprowadzonej do procesu metanolizy PTE pozostałości nie może być jednak zbyt duża. Przy wielkości przekraczającej 50% wagowych PTE wprowadzona dodatkowa ilość glikolu z PRG tworzy niedogodny stan równowagi chemicznej dla otrzymania estrów metylowych z optymalną wydajnością. W celu uzyskania tego samego stopnia równowagi chemicznej w takim wypadku należałoby znacznie zwiększyć ilość dodawanego alkoholu metylowego do procesu depolimeryzacji, co powodowałoby zmniejszenie stopnia wykorzystania reaktora.

Powstające w wyniku wprowadzenia pozostałości PRG zwiększone stężenie glikolu etylenowego i innych związków obecnych w pozostałości powoduje w procesie krystalizacji tereftalanu dwumetylu z roztworu metanowego tworzenie się większych kryształów (zlepierce).

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż w przypadku przebiegu procesu metanolizy PTE łącznie z pozostałością po regeneracji glikolu uzyskuje się średnio około 3-krotny wzrost iloczynu osi kryształu DMT charakteryzującego ich postać geometryczną (długość i szerokość), w porównaniu z analogicznymi parametrami kryształów DMT, pochodzącymi z procesu metanolizy PTE bez dodatku pozostałości.

Uzyskanie wskutek dodatku pozostałości do procesu metanolizy większych kryształów jest korzystne w operacji ich dekantacji np. przy odwirowaniu. Nieco zwiększona ilość zanieczyszczeń w produkcie nie jest uciążliwa, gdyż może być usunięta w dalszych operacjach oczyszczania DMT do standardu „fibre – grade” (rektyfikacja, dalsze procesy krystalizacji).

Dzięki stosowaniu sposobu wg wynalazku uzyskuje się wzrost wydajności procesu metanolizy PTE o około 10% oraz podwyższa sprawność dekantacji zawiesiny DMT w metanolu w stosunku do dotychczas stosowanego procesu.

Powyższy sposób utylizacji pozostałości po regeneracji glikolu pozwala ponadto na ekonomiczny sposób likwidacji uciążliwego odpadu technologicznego zanieczyszczającego środowisko naturalne. Bliższe wyjaśnienie sposobu wg wynalazku przedstawiają przykłady I – IV.

Przykład I. Do reaktora ciśnieniowego o pojemności 50 l wprowadzono 11 kg odpadów politereftalanu etylenu w formie włókna oraz pokruszonego polimeru. W czasie ładowania odpadów dodawano katalizatora $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w ilości 60 g przesypując nim warstwowo odpady. Następnie dodano 28 kg alkoholu metylowego, tak że stosunek PTE do metanolu wynosił 1:2,5. Proces metanolizy prowadzono w autoklawie z mieszadłem przy ciśnieniu 1,8 MPa oraz w temperaturze 165°C w ciągu 110 min.

Przykład II. Do autoklawu wprowadzono 11 kg odpadów politereftalanu etylenu jak w przykładzie I. W osobnym zbiorniku przygotowano 2,5 kg pozostałości po regeneracji glikolu, do której dodano katalizatora $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w ilości 74 g i po ogrzaniu do temperatury 150°C wprowadzono ją w formie płynnej do reaktora depolimeryzacji. Używano w tym procesie pozostałość, która zawierała między innymi 82% wagowych tereftalanu dwuglikolu etylenowego oraz 4,25% wagowych glikolu etylenowego. Następnie wprowadzono alkohol metylowy w ilości 28 kg. Proces metanolizy prowadzono jak w przykładzie I w czasie 100 min.

Przykład III. Do reaktora wprowadzono jak w przykładzie I 11 kg odpadów politereftalanu etylenu oraz 90 kg katalizatora łącznie z 5,5 kg pozostałości PRG, podgrzewając do temp. 150°C o składzie jak w przykładzie II. Z kolei dodano 28 kg alkoholu metylowego. Proces prowadzono wg parametrów jak w przykładzie I w czasie 100 min.

Przykład IV. Produkty procesu depolimeryzacji z przykładów I – III poddano procesowi krystalizacji w jednakowych warunkach. Proces krystalizacji przeprowadzono w następujący sposób: reaktor depolimeryzacji stopniowo rozprężono poprzez otwarcie zaworu kierującego opary metanolu do kondensatora zwrotnego aż do uzyskania temperatury w reaktorze 90°C, następnie do węzownicy włączono wodę chłodniczą i całość schłodzono do temperatury 35°C. Z każdej próby pobrano zawiesinę DMT, którą odsączono i przemyto kilkakrotnie kryształami DMT przy pomocy wody destylowanej. Następnie kryształami DMT wysuszono w suszarce w temp. 60°C. Próbkę badanych kryształów poddano obserwacjom mikroskopowym dla oceny zarówno postaci geometrycznej jak również ich statystycznie średniego rozmiaru, który charakteryzowano jako iloczyn osi kryształu (długości i szerokości) ze względu na to, iż badane kryształki posiadają postać blaszkowatą. Jednocześnie stwierdzono, że powierzchnia kryształów posiada odpyski i narosty.

Obserwacje prowadzono za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego. Próbkę kryształów rozproszono w glicerynie. W każdej próbce z przykładów I–III wzięto po 100 statystycznych kryształów dla których dokonano pomiaru osi wzdłużnej i poprzecznej. Następnie wyliczono średnią iloczyn osi kryształów w poszczególnych próbkach.

Wyniki przeprowadzonych procesów metanolizy metodami jak w przykładach I–III oraz procesów krystalizacji według przykładu IV przedstawia poniższa tabela:

Lp		Przykład I	Przykład II	Przykład III
1.	Ilość tereftalanu dwumetylu (kg)	7,20	8,21	9,17
2.	Ilość tereftalanu dwuglikolu etylenowego (kg)	3,37	3,63	4,90
3.	Ilość glikolu etylenowego (kg)	1,67	2,70	3,69
4.	Średni iloczyn osi kryształów DMT po procesie krystalizacji $\times 10^{-7} \text{ m}^2$	0,99	2,97	2,68
5.	Wydajność procesu depolimeryzacji i wymiany estrowej liczona jako: $\frac{\text{DMT [mol]}}{\text{ilość meru i monomeru w substratach mol}} \times 100$	64,8	64,6	63,1
6.	Czas prowadzenia procesu metanolizy (min)	110	100	100

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania DMT i glikolu etylenowego z pozostałości po rektyfikacji odpadowego glikolu etylenowego, z procesu wytwarzania politereftalanu etylenu, na drodze reakcji wymiany estrowej tereftalanu dwuglikolu etylenowego z alkoholem metylowym oraz depolimeryzacji wyżej molekularnych związków przy obecności w układzie reakcyjnym politereftalanu etylenu, z n a m i e n n y t y m, że pozostałość wprowadza się razem ze znanym katalizatorem wymiany estrowej i depolimeryzacji względnie ulegają one zmieszaniu w trakcie wprowadzania do reaktora.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że udział masowy pozostałości w mieszaninie reakcyjnej nie przekracza 50% wagowych w stosunku do odpadów politereftalanu etylenowego.