



(19) **UA** (11) **71 671** (13) **C2**  
(51)МПК <sup>7</sup> **C 07C 51/09, 63/02, 27/02**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2002108147, 08.03.2001

(24) Дата начала действия патента: 15.12.2004

(30) Приоритет: 17.03.2000 CZ PV 2000-969

(46) Дата публикации: 15.12.2004

(86) Заявка РСТ:  
РСТ/CZ01/00015, 20010308

(72) Изобретатель:

Ширек Милан, CZ,  
Джироушек Ярослав, CZ

(73) Патентовладелец:

Ширек Милан, CZ,  
Джироушек Ярослав, CZ

(54) СПОСОБ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

(57) Реферат:

Предложенный способ химической переработки отходов полиэтилентерефталата с получением терефталевой кислоты и этандиола состоит в осуществлении непрерывной серии последовательных этапов, а именно (а) отделения полиэтилентерефталатного компонента исходного сырья путем перевода его в хрупкое состояние с помощью кристаллизации, измельчения и последующего просеивания, следующего (б) непрерывного двухстадийного гидролиза полиэтилентерефталата, осуществляемого на первой стадии путем подачи пара в расплав полимера, а на второй стадии - путем осуществления реакции продуктов первой стадии

гидролиза с гидроксидом аммония, последующего (в) осаждения терефталевой кислоты из водного раствора продуктов второй стадии гидролиза при участии неорганической кислоты и ее отделения путем фильтрования и, наконец, (г) отделения этандиола от раствора продуктов второй стадии гидролиза путем ректификации после отделения терефталевой кислоты.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2004, N 12, 15.12.2004. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **71 671** (13) **C2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 07C 51/09, 63/02, 27/02**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF  
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL  
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2002108147, 08.03.2001

(24) Effective date for property rights: 15.12.2004

(30) Priority: 17.03.2000 CZ PV 2000-969

(46) Publication date: 15.12.2004

(86) PCT application:  
PCT/CZ01/00015, 20010308

(72) Inventor:

SIREK Milan, CZ,  
JIROUSEK Jaroslav, CZ

(73) Proprietor:

SIREK Milan, CZ,  
JIROUSEK Jaroslav, CZ

(54) **method of chemical recycling of polyethylene terephthalate waste**

(57) Abstract:

The proposed method of chemical recycling of polyethylene terephthalate waste to terephthalic acid and ethandiol is based on a continuous series of gradual steps, namely (a) separation of the polyethylene terephthalate component of the input material by its conversion to brittle form through crystallization, grinding and subsequent sifting, followed by (b) continuous two-stage hydrolysis of the polyethylene terephthalate, carried out in the first stage by feeding steam to the polymer melt, and in the second stage, by the reaction of the products of the first stage of hydrolysis with ammonium hydroxide, followed

by (c) condensation of terephthalic acid from an aqueous solution of the second-stage hydrolysis products by inorganic acid, and its separation by means of filtration, and finally (d) rectification separation of ethandiol from a solution of the products of the second stage of hydrolysis after the separation of terephthalic acid.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2004, N 12, 15.12.2004. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **71 671** (13) **C2**  
(51)МПК <sup>7</sup> **C 07C 51/09, 63/02, 27/02**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:  
2002108147, 08.03.2001

(24) Дата набуття чинності: 15.12.2004

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 17.03.2000 CZ PV 2000-969

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.12.2004

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:  
PCT/CZ01/00015, 20010308

(72) Винахідник(и):

Шірек Мілан , CZ,  
Джіроушек Ярослав , CZ

(73) Власник(и):

Шірек Мілан , CZ,  
Джіроушек Ярослав , CZ

(54) СПОСІБ ХІМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ

(57) Реферат:

Запропонований спосіб хімічної переробки відходів поліетилентерефталату з одержанням терефталевої кислоти і етандіолу полягає у здійсненні безперервної серії послідовних етапів, а саме (а) відділення поліетилентерефталатного компонента вихідної сировини шляхом переведу її до крихкого стану за допомогою кристалізації, подрібнення і подальшого просіювання, наступного (б) безперервного двостадійного гідролізу поліетилентерефталату, здійснюваного на першій

стадії шляхом подання пари до розплаву полімеру, а на другій стадії - шляхом здійснення реакції продуктів першої стадії гідролізу з гідроксидом амонію, наступного (в) осадження терефталевої кислоти з водного розчину продуктів другої стадії гідролізу за участі неорганічної кислоти та її відділення шляхом фільтрування та, насамкінець, (г) відділення етандіолу від розчину продуктів другої стадії гідролізу шляхом ректифікації після відділення терефталевої кислоти.

## Опис винаходу

Винахід стосується способу хімічної переробки відходів поліетилентерефталату у терефталову кислоту і етандіол.

Процес поліконденсації етиленгліколю з терефталовою кислотою у поліетилентерефталат (ПЕТ) - це оборотна реакція, завдяки чому стає можливою деполімеризація ПЕТ у мономери або олігомери. По суті деполімеризацію ПЕТ може бути здійснено таким же чином як і гліколіз, гідроліз або алкоголіз. Розклад ПЕТ у гліколевому середовищі, тобто гліколіз, базується на трансетерифікації ПЕТ гліколя, що призводить до створення суміші ароматичних поліолей, яка може піддаватись переробленню у виробництві поліуретанів або ненасичених поліефірних смол (Патенти США 3222299 та 4078143). Якщо вихідна сировина для гліколізного способу переробки відходів ПЕТ є достатньо чистою, тобто розсортованою, промитою і такою, що не містить домішок хроматичного ПЕТ, олігомерні продукти цього процесу можна використовувати для полімеризації нових ПЕТ.

Мономери, придатні для зворотної поліконденсації у ПЕТ, можна отримати у процесі гідролізу або алкоголізу відходів ПЕТ. До продуктів гідролізу ПЕТ входять етиленгліколь і терефталова кислота, тоді як продуктами алкоголізу є етиленгліколь і відповідні складні ефіри терефталової кислоти. Більш давній спосіб, запатентований компанією "Дюпон" ("DuPont", патент США 3544622), базується на гідролізі подрібненого ПЕТ у водному розчині NaOH і етиленгліколю за температури від 90° до 150°C і за атмосферного тиску з отриманням двонатрієвої солі терефталової кислоти. Вихід двонатрієвої солі терефталової кислоти складає 97,5%. Спосіб, розроблений пізніше у Мічиганському Технологічному Університеті для обробки використаних пляшок, полягає у гідролізі розщепленого ПЕТ у надлишку води за температури від 150° до 250°C і за підвищеного тиску, а також із застосуванням ацетату натрію як каталізатора (Патент США 4542239). Під час цього процесу повний розклад ПЕТ на етиленгліколь і терефталову кислоту відбувається впродовж 4 годин.

Патент США 4605762 описує іншу технологію нейтрального гідролізу конденсаційних полімерів. Цей винахід по суті полягає в нейтральному гідролізі конденсаційних полімерів за допомогою перегрітої пари. Згідно цього винаходу, вихідною сировиною для здійснення зазначеного процесу можуть бути поліефірні, поліамідні або полікарбонатні відходи. Процес гідролізу є безперервним, здійснюється під тиском у гідролізному реакторі за температури від 200° до 300°C і за тиску мінімум 1,5МПа. Процес розроблено як протиточний, пара подається до донної частини реактора, а розчин конденсованих продуктів гідролізу уловлюється і відводиться з верхньої його частини. Теплова енергія пари, що подається, використовується на нагрівання реактора. Вихідні полімерні матеріали можуть бути попередньо оброблені у шнековому екструдері і подаватись до гідролізного реактора у вигляді розплаву.

Згідно з іншим винаходом (патент США 6031128), терефталову кислоту може бути одержано з відходів ПЕТ із застосуванням лужного гідролізу стічною водою від процесу обробки хроматичних поліефірних волокон. Ця вода містить лужний гідроксид і зволожувачі.

Інші винаходи, здебільшого пізніші, стосуються процесів отримання більш чистого кінцевого продукту, тобто терефталової кислоти. Згідно з Міжнародною публікацією №95/10499, спосіб по суті полягає у лужній гідролітичній деполімеризації вихідної поліефірної сировини. Цей процес удосконалено шляхом включення фази окислення, бажано аерації, завдяки чому розчинні забруднюючі компоненти перетворюються на нерозчинні. Нерозчинні продукти окислення забруднюючих речовин пізніше виводяться шляхом фільтрування. Етап гідролізу можна пізніше удосконалити шляхом додавання до суміші, що гідролізується, неіоногенного зволожувача і четвертинного гідроксиду амонію.

Процес, описаний згідно з Міжнародною публікацією №97/24310, передбачає регенерацію терефталової кислоти високого ступеня чистоти з сировини, що складається з відходів ПЕТ. Для цього здійснюють лужний гідроліз водним розчином лужного гідроксиду або гідроксидом лужноземельних металів у поєднанні із зволожувачем. Терефталову кислоту одержують з гідролізату шляхом його кислотної нейтралізації. Вищий ступінь чистоти конденсованої терефталової кислоти досягається в цьому випадку шляхом керованого збільшення розміру часток терефталової кислоти впродовж їх кристалізації.

Технологію розкладу подрібненого ПЕТ під дією різних спиртів запатентовано компанією "Істмен Кодак" ("Eastman Kodak") у 1970 році (патент США 3501420). Однак найбільш придатним із спиртів для розкладу ПЕТ є метанол. Під час метанолізу відносно припустимим є забруднення вихідної сировини. Хроматичні типи ПЕТ не є перешкодою для одержання продуктів, придатних для синтезу чистих полімерів вищої якості. Під час звичайного процесу метанолізу розплав ПЕТ змішують з метанолом у пропорції 1:4, після чого суміш нагрівають до температури 160-240°C за тиску від 2 до 7МПа впродовж приблизно однієї години. Вихід діметилтерефталату зазначається на рівні 99% (патент США 3403115).

Перевагою способів, заснованих на гліколізі, є відносно низька собівартість, але для одержання сировини, придатної для полімеризації нового ПЕТ, вихідна сировина у вигляді відходів ПЕТ повинна мати високий ступінь очищення і не повинна мати домішок хроматичного ПЕТ. З іншого боку, алкоголіз ПЕТ, а особливо метаноліз, хоча й допускають наявність забруднюючих матеріалів у сировині, разом з тим, вимагають дуже великих витрат на необхідне технологічне обладнання.

Значною мірою позбавитись вищезгаданих недоліків сучасних технологій дозволяє спосіб хімічної переробки відходів поліетилентерефталату у терефталову кислоту і етандіол, адже спосіб гідролізу відходів поліетилентерефталату з метою їх деполімеризації базується, згідно з цим винаходом, на використанні в якості сировини подрібнених бракованих і несортованих виробів з поліетилентерефталату, особливо пляшок з-під

напоїв, що містять максимум 30% забруднювачів. Власне процес складається з таких етапів:

а) Перший етап полягає у здійсненні сепарації поліетилентерефталатного компоненту вихідної сировини шляхом його переведення до крихкого стану за допомогою кристалізації, подрібнення і подальшого просіювання. Згідно з винаходом, кристалізація поліетилентерефталату здійснюють шляхом витримки вихідної сировини за температури від 140° до 190°С впродовж 25 (мінімум) - 60 (максимум) хвилин. Сутність такого очищення вихідної сировини полягає у сепарації поліетилентерефталатного компоненту, який за таких умов кристалізується і набуває крихкості, від забруднювачів вихідної суміші, якими можуть бути поліолефін, полівінілхлорид, залишки паперу або клейких речовин. Ці забруднювачі за зазначених умов залишаються жорсткими і чинять опір подальшому подрібненню. Таким чином, подрібнена суміш містить дрібні частки поліетилентерефталату і великозернисті частки забруднювачів. Співвідношення часток середніх розмірів поліетилентерефталату і часток середніх розмірів інших компонентів подрібненої суміші становить приблизно 1:10. Після цього частки поліетилентерефталату видаляються із цієї суміші шляхом просіювання.

б) Наступний етап полягає у безперервному двохступеновому гідролізі поліетилентерефталату, що на першому ступені здійснюється шляхом подання пари до розплаву полімеру в екструзійному реакторі. Реактор складається з двохнекового екструдера з довжиною шнеків щонайменше у 25 разів більшою від їх діаметра ( $L/D \geq 25$ ), а також з додаткового нерухомого змішувача, розташованого біля його випускного отвору. Продукти першого ступеня гідролізу виводяться з екструзійного реактора через випускний отвір до реактора другого ступеня, де вони реагують з надлишком водного розчину гідроксиду амонію, утворюючи в результаті амонієву сіль терефталової кислоти та етандіол. Нерозчинні у воді домішки виводяться з розчину продуктів другого ступеня гідролізу шляхом фільтрування.

в) На наступному етапі здійснюють конденсацію терефталової кислоти з водного розчину продуктів другого ступеня гідролізу. Досягається це шляхом дії неорганічної кислоти і подальшого її відділення шляхом фільтрування.

г) Останнім етапом є відділення етандіола від фільтрату продуктів другого ступеня гідролізу. Його здійснюють після відділення терефталової кислоти шляхом безперервної двохступеневої ректифікації.

Цей винахід, порівняно з відомими способами переробки відходів ПЕТ, має такі переваги:

1. Високу ефективність відділення забруднюючих домішок від вихідної сировини в твердому стані, як зазначено у пункті (а), що дозволяє різними способами видаляти домішки, що важко відділюються, як, наприклад, полівінілхлорид, співполімери ПЕТ, які не кристалізуються, а також залишки клейких полімерних речовин. В цей же час зберігається технологічна простота процесу.

2. Менші потреби щодо фінансування описаного у пункті (б) гідролізу поліетилентерефталату порівняно з класичними способами гідролізу із застосуванням реакторів періодичної дії високого тиску.

3. Високу ефективність і технологічну простоту описаного у пункті (б) процесу очищення продуктів гідролізу, що досягається завдяки їх розчинності у воді.

4. Можливість обробки дуже забрудненої сировини з відходів поліетилентерефталату, з досягненням в той же час дуже високого ступеня чистоти кінцевих продуктів переробки терефталової кислоти і етандіолу.

Несортований матеріал, що складається з відходів пляшок з-під напоїв, з середнім розміром часток приблизно 10мм і масовим вмістом домішок 24% (в основному поліолефіни з кришечок, папір та клейкі речовини з етикеток, полівінілхлорид з пляшок інших типів, а також алюміній з кришечок від пляшок) нагріто у тунельній печі, обладнаній шнековим фідером до температури 175°С і витримується протягом там 32 хвилин. На виході з печі матеріал охолоджується повітрям до температури 40°С і транспортується за допомогою пневматичного трубчатого транспортера до вальцювального млина для подрібнення. Частки із середнім розміром менше за 0,7мм відділяються від подрібненої суміші шляхом просіювання на концентраційному столі Вілфлея. Впродовж цієї операції поліетилентерефталатний компонент сировини відділяється від найбільших часток забруднювачів, що не стали крихкими і під час подрібнення зазнали мінімальних змін розміру часток. Подрібнений матеріал, очищений шляхом просіювання, за допомогою пневматичних пристроїв транспортується до завантажувального бункера екструзійного реактора. Екструзійний гідролізний реактор складається з двохнекового екструдера з діаметром шнека 80мм і відношенням довжини шнека до його діаметра  $L/D=25$ , а також з нерухомого змішувача, розташованого безпосередньо за випускним отвором екструдера. Нерухомий змішувач зроблено у вигляді циліндра з наскрізною вісесиметричною порожниною діаметром 80мм і довжиною 800мм, всередині якої знаходяться 6 нерухомих змішувальних лопатей з шириною 40мм і товщиною 8мм, які мають форму почергово лівих і правих спіралей. Циліндр екструдера поділено на п'ять секцій, де підтримуються температури (в напрямку від завантажувального бункера до випускного отвору) відповідно 270/280/300/300/300°С. Кожух нерухомого змішувача нагрівається до 300°С. В кінці першої третини довжини екструдера відбувається подача пари під тиском 3,8МПа. Шнеки екструдера обертаються зі швидкістю 16 обертів на хвилину. Подальша подача пари під тим же тиском здійснюється через впускний отвір нерухомого змішувача. Під час екструзії поліетилентерефталатної сировини відбувається гідроліз полімеру, каталізаторами якого є самі утворені продукти. Для видалення залишків твердих забруднювачів із олігомерних продуктів першого ступеня гідролізу, на випускному отворі екструзійного реактора встановлено фільтруюче обладнання. Продукти першого ступеня гідролізу подаються до проточного змішувального реактора для проходження другого ступеня гідролізу. В цьому реакторі за температури 200°С і під тиском 2,1МПа відбувається гідролітична реакція олігомерних продуктів першого ступеня гідролізу з надлишком водного розчину гідроксиду амонію. Продукти другого ступеня гідролізу, тобто водний розчин амонієвої солі терефталової кислоти і етандіолу, охолоджуються до температури 95°С і подаються до змішувального реактора для кислотної конденсації терефталової кислоти. В цьому реакторі, використовуючи розчин сірчаної кислоти, здійснюють конденсацію терефталової кислоти з гідролізату.

Одержана суспензія до вакуумного барабанного фільтру, де як кінцевий продукт фільтрується і промивається терефталєва кислота. Фільтрат, що містить етандіол, виводиться до двоступеневої ректифікаційної колони, де етандіол ізолюється від водного розчину, тобто одержується другий кінцевий продукт.

Представлений спосіб хімічної переробки відходів поліетилентерефталату з одержанням терефталєвої кислоти та етандіолу є придатним для хімічної переробки сумішей відходів виробів із поліетилентерефталату, особливо пляшок з-під напоїв, пакувальної фольги та фотоплівки, які містять до 30% забруднюючих домішок, у мономерні матеріали, придатні для поліконденсації у новий поліетилентерефталатний матеріал (ПЕТ).

## Формула винаходу

1. Спосіб хімічної переробки відходів поліетилентерефталату з одержанням терефталєвої кислоти і етандіолу шляхом гідролізу відходів поліетилентерефталату з метою його деполімеризації, який відрізняється тим, що полягає у здійсненні безперервної серії послідовних етапів, а саме (а) відділення поліетилентерефталатного компонента вихідної сировини шляхом переводу її до крихкого стану за допомогою кристалізації, подрібнення і подальшого просіювання, наступного (б) безперервного двостадійного гідролізу поліетилентерефталату, здійснюваного на першій стадії шляхом подання пари до розплаву полімеру, а на другій стадії - шляхом здійснення реакції продуктів першої стадії гідролізу з гідроксидом амонію, наступного (в) осадження терефталєвої кислоти з водного розчину продуктів другої стадії гідролізу за участі неорганічної кислоти та її відділення шляхом фільтрування та, насамкінець, (г) відділення етандіолу від розчину продуктів другої стадії гідролізу шляхом ректифікації після відділення терефталєвої кислоти.

2. Спосіб хімічної переробки згідно з п. 1, який відрізняється тим, що кристалізацію поліетилентерефталатного компонента вихідної сировини на етапі (а) здійснюють шляхом витримки вихідної сировини протягом 15-60 хвилин за температури від 140 до 190°C.

3. Спосіб хімічної переробки згідно з п. 1, який відрізняється тим, що першу стадію гідролізу поліетилентерефталату на етапі (б) здійснюють шляхом реактивної екструзії в екструзійному реакторі, який складається з двошнекового екструдера з довжиною шнеків, більшою за їх діаметр принаймні у 25 разів ( $L/D \geq 25$ ), а також з додаткового нерухомого змішувача, розташованого біля випускного отвору реактора.

4. Спосіб хімічної переробки згідно з п. 1, який відрізняється тим, що продукти першої стадії гідролізу на етапі (б) подають через випускний отвір екструзійного реактора до реактора другої стадії, де вони реагують з надлишком водного розчину гідроксиду амонію з одержанням терефталєвої кислоти та етандіолу.

5. Спосіб хімічної переробки згідно з п. 1, який відрізняється тим, що на етапі (в) терефталєва кислота, одержана з фільтрату водного розчину продуктів другої стадії гідролізу, осаджується під дією неорганічної кислоти, вибраної з групи, яка складається з соляної, фосфорної та сірчаної кислот.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2004, N 12, 15.12.2004. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.