

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10)

**PL 242703 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **433395**

(22) Data zgłoszenia: **2020.03.31**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.10.04 BUP 27/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.04.11 WUP 15/2023**

(51) MKP:

**C02F 9/00** (2006.01)

**B01D 53/48** (2006.01)

**C02F 1/04** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT  
CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ  
BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle, PL  
GRUPA AZOTY POLSKIE KONSORCJUM  
CHEMICZNE SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ  
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Tarnów, PL  
GRUPA AZOTY KOPALNIE I ZAKŁADY  
CHEMICZNE SIARKI SIARKOPOL  
SPÓŁKA AKCYJNA, Grzybów, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ZBIGNIEW KOCZWARA, Grabno, PL  
JAN KANIA, Tarnów, PL  
IRENEUSZ ADAMIAK, Janowice, PL  
KAMIL PIENKOWSKI, Kraków, PL  
WITOLD MIJAŁ, Tarnów, PL  
GRZEGORZ MATUS, Kędzierzyn-Koźle, PL  
MAREK WARZAŁA, Łęg Tarnowski, PL  
KERSTIN LEDNIEWSKA, Solarnia, PL  
MARCIN MISKA, Staszów, PL  
RAFAŁ CZERW, Staszów, PL  
ELŻBIETA MOŁAS, Bosowice, PL  
MARTA MAZUR, Staszów, PL  
ZBIGNIEW SNOPIEWICZ, Staszów, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Anna Wojtala, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób regeneracji strumienia ścieków technologicznych z etapu oczyszczania  
poli(siaczku fenylenu) w procesie jego produkcji**

**PL 242703 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji strumienia ścieków technologicznych z etapu oczyszczania poli(siacrczku fenylenu) w procesie jego produkcji.

Każda ze znanych metod wytwarzania poli(siacrczku fenylenu), oznaczanego jako PPS, wiąże się z powstawaniem strumieni ścieków technologicznych, generowanych na różnych etapach produkcji, obejmujących także oczyszczanie polimeru. I tak, po zakończeniu syntezy, prowadzonej w N-metylopirolidonie (NMP), pełniącym rolę rozpuszczalnika, prowadzi się wymywanie produktu wodą, uzyskując roztwór zawierający duże ilości NMP oraz chlorku sodu. Analiza literatury wskazuje, że odzysk rozpuszczalników stosowanych w technologii otrzymywania poli(siacrczku fenylenu) realizuje się standardowo techniką destylacji próżniowej. Procedura umożliwia częściowe odzyskanie N-metylopirolidonu oraz wody [L. Hong i in., Reformation of solvent recovery process in polyphenylene sulfide production, *Asia-Pacific Journal of Chemistry*, 2019, 1 (1), 1–7]. Odzysk NMP z wody myjącej przez zastosowanie techniki dwukolumnowej destylacji przekracza 95% [H. Wang i in., 2017 Joint International Conference on Materials Science and Engineering Application and International Conference of Mechanics, Civil Engineering and Building Materials]. Wysoki poziom odzysku NMP o czystości 99,9% deklarują twórcy CN102352054 w wielostopniowym procesie obejmującym rektyfikację.

W literaturze przedmiotu proponuje się też różne procedury odzyskiwania z roztworów poekstrakcyjnych, poza N-metylopirolidonom i wodą, także chlorku sodu, polimeru czy oligomerów. I tak np. twórcy zgłoszenia AU 2018101954 proponują realizację bardzo złożonej, wieloetapowej procedury z wykorzystaniem węglanu sodu i procesów destylacji, filtracji, zatężania, suszenia, oczyszczania przez adsorpcję, strącania. Opisana technologia dotyczy procesu syntezy PPS realizowanego w obecności kompleksu NMP i litu. Pozwala odzyskać NMP, wodę, węglan litu, chlorek sodu. Według podobnej procedury jest prowadzony proces regeneracji wieloskładnikowego, ciekłego odpadu z produkcji poli(siacrczku fenylenu) opisany w patencie CN106366030. Rozdzielenie składników kompleksu następuje tu w obecności wybranych wodorotlenków, po nim prowadzi się wydzielenie przez odparowanie, oczyszczanie soli nieorganicznej i jej oddzielanie, separację substancji organicznej i wody oraz oczyszczenie gazów odlotowych. Wydzielane produkty mają bardzo dużą czystość, nawet przekraczającą 99,99%.

Poza wspomnianym już wymyciem produktu syntezy poli(siacrczku fenylenu) wodą, prowadzi się również kolejne etapy oczyszczania polimeru, realizowane według różnych schematów, często z zastosowaniem różnych środków chemicznych. Znane jest, np. z patentów JPH072845 czy JPH0668025 oczyszczanie polisiarczku roztworem kwasu nieorganicznego (np. kwasu solnego) albo organicznego (np. octowego), poprzez ekstrakcję znajdujących się w produkcie zanieczyszczeń. Proces doczyszczania polisiarczku kwasem prowadzi się po wcześniejszym usunięciu większości N-metylopirolidonu oraz chlorku sodu za pomocą mycia wodnego. Placek filtracyjny poddaje się wtedy ekstrakcji roztworem kwasu octowego, a następnie filtruje się uzyskaną pulpę, po czym ponownie ekstrahuje, tym razem wodą, w celu usunięcia kwasu i na zakończenie znowu filtruje. Po ekstrakcji kwasem uzyskuje się jego rozcieńczony, wodny, zanieczyszczony roztwór. Wśród najważniejszych zanieczyszczeń w tym roztworze można znaleźć pozostałości N-metylopirolidonu, chlorku sodu i produktów ubocznych procesu polikondensacji poli(siacrczku fenylenu), oligomerów oraz polimeru. Roztwór ten stanowi ściek technologiczny o złożonym, specyficznym składzie.

Znane procedury nie pozwalają na uzasadnione ekonomicznie odzyskiwanie i oczyszczanie takiego roztworu kwasu, w tym kwasu octowego użytego do oczyszczania poli(siacrczku fenylenu) bez wprowadzania dodatkowego czynnika.

Tymczasem w technologii wykorzystującej taki sposób oczyszczania polimeru, strumień ten stanowi źródło znacznych strat także samego kwasu, a jako ściek technologiczny, musi być utylizowany w oczyszczalni ścieków, co generuje dodatkowe koszty. Proces oczyszczania komplikuje obecność różnorodnych, swoistych składników obecnych w roztworze poekstrakcyjnym oraz specyficzny kształt linii równowagi ciecz-para dla układu woda – kwas octowy. W związku z tym np. bezpośrednie wydestylowanie wody z roztworu kwasu octowego wymagałoby destylacji przy bardzo wysokim stosunku refluksu, pochłaniając znaczne ilości energii cieplnej. Dodatkowo znaczna część pozostałych po destylacji strumieni wciąż byłaby odpadem. Komplikuje to znacząco realną możliwość zagospodarowania strumienia ścieków.

Celem wynalazku jest określenie skutecznej, możliwie prostej procedury regeneracji strumienia ścieków technologicznych z etapu oczyszczania kwasem octowym poli(siacrczku fenylenu) w procesie jego produkcji, prowadzącej do uzyskania technologicznie wartościowych strumieni roztworów.

Sposób regeneracji strumienia ścieków technologicznych z etapu oczyszczania poli(siarczku fenylenu) w procesie jego produkcji, który to proces po etapie syntezy polisiarczku z udziałem octanu sodu jako środka pomocniczego, zawiera etap oczyszczania poli(siarczku fenylenu) poprzez ekstrakcję zanieczyszczeń roztworem kwasu octowego, ponowną ekstrakcję wodą w celu usunięcia kwasu octowego i krystalizację chlorku sodu, będącego produktem ubocznym procesu polimeryzacji charakteryzuje się tym, że roztwór powstały po ekstrakcji zanieczyszczeń kwasem octowym poddaje się sekwencyjnej destylacji w układzie dwóch kolumn destylacyjnych, pracujących pod ciśnieniem zbliżonym do ciśnienia atmosferycznego, a uzyskane destylaty wykorzystuje się do sporządzenia roztworów octanu sodu oraz kwasu octowego. Kolumny destylacyjne pracują w warunkach ciśnienia atmosferycznego, a zmiany wartości ciśnienia mogą wynikać z oporów na linii oparów. W pierwszej kolejności roztwór powstały po ekstrakcji zanieczyszczeń poddaje się destylacji w kolumnie zateżania i uzyskuje destylat z kolumny zateżania, o stężeniu kwasu octowego 1–2% m/m oraz odciek z kolumny zateżania. Następnie odciek z kolumny zateżania poddaje się destylacji w kolumnie odzysku i uzyskuje się destylat z kolumny odzysku, o stężeniu kwasu octowego powyżej 3% m/m oraz odciek z kolumny odzysku. W następnej kolejności część uzyskanych destylatów neutralizuje się stężonym roztworem wodorotlenku sodu, odparowuje nadmiar wody, uzyskując roztwór octanu sodu o stężeniu 5–60% m/m. Ilość otrzymanego roztworu octanu można regulować przepływem roztworu wodorotlenku sodu. Inną część uzyskanych destylatów miesza się ze stężonym roztworem kwasu octowego w takich proporcjach, że uzyskuje się regenerowany roztwór kwasu octowego o stężeniu co najmniej 3% m/m. Opisana procedura, realizowana w łagodnych warunkach, pozwala realnie zmniejszyć ilość ścieków technologicznych bez konieczności dokładnego rozdzielania wszystkich składników i generowania dodatkowych odpadów. Uzyskane roztwory octanu sodu oraz kwasu octowego stanowią pełnowartościowe surowce do wybranych zastosowań technologicznych.

Właściwym jest, gdy uzyskany roztwór octanu sodu recyrkuluje się do syntezy poli(siarczku fenylenu) a regenerowany roztwór kwasu octowego recyrkuluje się do ekstrakcji zanieczyszczeń z poli(siarczku fenylenu). Octan sodu stanowi substancję pomocniczą w procesie polimeryzacji PPS i optymalnie jest używany na etapie rozpuszczania wodorosiarczku sodu, który po odpowiednim przygotowaniu stanowi jeden z substratów reakcji polikondensacji poli(siarczku fenylenu). Równolegle możliwość sporządzenia roztworu kwasu octowego o specyficznym stężeniu, właściwym do efektywnego oczyszczania poli(siarczku fenylenu), pozwala na jego zastosowanie w etapie ekstrakcji zanieczyszczeń z polimeru. W ten sposób zmniejsza się koszty surowcowe procesu syntezy PPS.

Korzystnie, gdy stężenie kwasu octowego w regenerowanym roztworze kwasu octowego wynosi 5% m/m. Równie dobrze, gdy po usunięciu nadmiaru wody uzyskuje się roztwór octanu o stężeniu 10–20% m/m.

Aprobatywnie, gdy nadmiar wody z roztworu octanu sodu odparowuje się pod ciśnieniem poniżej 50 kPa(A). Bardziej korzystnie nadmiar wody z roztworu octanu sodu odparowuje się pod ciśnieniem poniżej 15 kPa(A).

Dobrze, gdy nadmiar wody usunięty z roztworu octanu sodu stosuje się w etapie ponownej ekstrakcji wodą poli(siarczku fenylenu), do wymycia kwasu octowego z placka filtracyjnego, po procesie ekstrakcji zanieczyszczeń z PPS kwasem octowym.

Właściwym jest także, gdy część destylatu z kolumny zateżania stosuje się jako refluks w destylacji prowadzonej w kolumnie zateżania i/albo kolumnie odzysku. Regulacja przepływu refluksu kolumny odzysku wpływa na ilość oparów powstających z kolumny odzysku i może być stosowana jako element regulacji wymaganego stężenia roztworu octanu sodu.

Dobrze, gdy odciek z kolumny odzysku poddaje się przedmuchowi parą wodną, odzyskując kwas octowy w postaci oparów, które są następnie wprowadzane pod wypełnienie kolumny odzysku. Obok oparów kwasu uzyskuje się ciekłą pozostałość. Zawiera ona NMP oraz PPS, jest neutralizowana, po czym recyrkulowana do roztworu poreakcyjnego po polimeryzacji poli(siarczku fenylenu). Pozwala to odzyskać NMP oraz PPS z recyrkulowanej pozostałości.

Korzystnie opary z kolumny zateżania wykorzystuje się jako źródła ciepła podczas krystalizacji chlorku sodu.

Aprobatywnie opary z kolumny odzysku wykorzystuje się jako źródło ciepła do usuwania nadmiaru wody z roztworu octanu sodu. Wykorzystanie oparów pozwala obniżyć koszty procesów krystalizacji oraz usuwania nadmiaru wody.

Zaproponowana procedura, realizowana we względnie łagodnych warunkach regeneracji roztworu umożliwia względnie niskim kosztem wykorzystanie co najmniej części lub wszystkich strumieni po regeneracji roztworu po ekstrakcji kwasem octowym zanieczyszczeń poli(siarczku fenylenu), a w ten sposób minimalizację obciążenia środowiska w procesie produkcji poli(siarczku fenylenu).

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w poniższym przykładzie i zilustrowany rysunkiem, który przedstawia schemat cyklu regeneracji strumienia roztworu kwasu octowego z etapu oczyszczania poli(siarczku fenylenu).

Do kolumny zatężania kwasu octowego K1, pracującej pod ciśnieniem 108 kPa(A) (w absolutnej skali ciśnień) i przy stosunku refluksu 0,2, wprowadza się 10967 kg/h roztworu powstałego po ekstrakcji zanieczyszczeń z poli(siarczku fenylenu) kwasem octowym 1 zawierającego 2,45% m/m kwasu octowego, 0,12% m/m polimeru oraz około 0,04% m/m zanieczyszczeń (głównie N-metylopirolidonu i chlorku sodu) i prowadzi się destylację. Ciepło do kolumny dostarcza się za pomocą wyparki W3. Otrzymuje się 8110 kg/h destylatu z kolumny zatężania (który rozdziela się na trzy części: strumień 3, strumień 6 i strumień 15), o zawartości kwasu octowego 1,39% m/m, 2857 kg/h odcieku 2 z kolumny zatężania K1, zawierającego 5,45% m/m kwasu octowego. Strumień oparów 5 z kolumny zatężania K1 kieruje się do wymiennika ciepła W2, gdzie są wykorzystywane jako źródło ciepła do odparowania wody w węźle krystalizacji chlorku sodu. Z kolei strumień odcieku 2 z kolumny zatężania K1 poddaje się destylacji w kolumnie odzysku kwasu octowego K4 pracującej pod ciśnieniem 105 kPa(A). Ciepło do kolumny dostarcza się za pomocą wyparki W6. Jako refluks stosuje się strumień 6 części destylatu z kolumny zatężania K1 w ilości 1730 kg/h. Po rozdestylowaniu strumienia odcieku 2 z kolumny zatężania K1 w kolumnie odzysku K4 otrzymuje się 4592 kg/h destylatu z kolumny odzysku, o zawartości kwasu octowego 3,85 % m/m, który dzieli się na dwie części: strumień 13 i strumień 14, oraz odciek 9 z kolumny odzysku w ilości 50 kg/h, o zawartości kwasu octowego ok 12,86% m/m. Strumień 13 części destylatu z kolumny odzysku K4, w ilości 3300 kg/h oraz strumień 3 części destylatu z kolumny zatężania K1 w ilości 2000 kg/h, a także stężony roztwór kwasu octowego 11 (o stężeniu 80% m/m) w ilości 145 kg/h miesza się w mieszalniku M7 i uzyskuje regenerowany roztwór kwasu octowego 12 w ilości 5445 kg/h, o zawartości kwasu octowego 4,97% m/m, który wykorzystuje się następnie jako czynnik ekstrahujący zanieczyszczenia z polimeru PPS. Pozostały strumień 15 części destylatu z kolumny zatężania K1 w ilości 4380 kg/h i pozostały strumień 14 części destylatu z kolumny odzysku K4 w ilości 1292 kg/h poddaje się neutralizacji w neutralizatorze N9 pracującym pod ciśnieniem 15 kPa(A), za pomocą roztworu ługu sodowego 16, o stężeniu 40% m/m, podanego w ilości 184 kg/h. W neutralizatorze N9 odparowuje się również nadmiar wody, wykorzystując w wymienniku W5 ciepło kondensujących oparów 7 z kolumny odzysku K4, które po skropleniu zbierane są w zbiorniku A12. Opary próżniowe wodne 20 z neutralizatora N9 kondensuje się w skraplaczu W10 i zbiera w zbiorniku A11. W konsekwencji otrzymuje się 930 kg/h roztworu octanu sodu 17 zawierającego 16,2% m/m octanu sodu oraz 4919 kg/h wody 18 z zatężania roztworu octanu sodu. Roztwór octanu 17 stosuje się następnie jako czynnik pomocniczy w procesie polimeryzacji PPS, a dokładnie w procesie rozpuszczania wodorosiarczku sodu. Z kolei wodę 18 wykorzystuje się w procesie wymywania kwasu octowego z placka filtracyjnego polimeru PPS po procesie ekstrakcji PPS kwasem octowym. W procesie nie otrzymuje się strumienia ścieku (strumień ścieków 4 wynosi 0 kg/h). Odciek 9 z kolumny odzysku K4 poddaje się przedmuchowi parą wodną 8 w neutralizatorze N8 i odzyskuje się część kwasu octowego w postaci oparów 19, o zawartości 6,3% m/m kwasu octowego, wprowadzanych następnie pod wypełnienie kolumny K4. Dodatkowo uzyskuje się ciekłą pozostałość 10, zawierającą pozostałą ilość kwasu octowego (która zawiera polimer i N-metylopirolidon), którą neutralizuje się za pomocą ługu sodowego i zwraca do procesu, miesza z roztworem poreakcyjnym po polimeryzacji PPS, w celu odzysku poli(siarczku fenylenu) oraz N-metylopirolidonu.

#### Wykaz oznaczeń

##### Aparatura

- K1 – kolumna zatężania
- W2 – wymiennik ciepła
- W3 – wyparka
- K4 – kolumna odzysku
- W5 – wymiennik
- W6 – wyparka
- M7 – mieszalnik
- N8 – neutralizator
- N9 – neutralizator
- W10 – skraplacz
- A11 – zbiornik
- A12 – zbiornik

## Strumienie:

- 1 – roztwór powstały po ekstrakcji zanieczyszczeń kwasem octowym
- 2 – odciek z kolumny zatężania
- 3 – strumień części destylatu z kolumny zatężania, do sporządzenia regenerowanego roztworu kwasu octowego
- 4 – strumień ścieków
- 5 – opary z kolumny zatężania
- 6 – strumień części destylatu z kolumny zatężania, refluksu kolumny K4
- 7 – opary z kolumny odzysku
- 8 – para wodna
- 9 – odciek z kolumny odzysku
- 10 – ciepla pozostałość z neutralizatora N8
- 11 – stężony roztwór kwasu octowego
- 12 – regenerowany roztwór kwasu octowego
- 13 – strumień części destylatu z kolumny odzysku, do sporządzenia regenerowanego roztworu kwasu octowego
- 14 – strumień części destylatu z kolumny odzysku poddawany neutralizacji
- 15 – strumień części destylatu z kolumny zatężania poddawany neutralizacji
- 16 – roztwór ługu sodowego
- 17 – roztwór octanu sodu
- 18 – woda z zatężania roztworu octanu sodu do przemywania PPS
- 19 – opary kwasu octowego
- 20 – opary próżniowe wodne

**Zastrzeżenia patentowe**

1. Sposób regeneracji strumienia ścieków technologicznych z etapu oczyszczania poli(siarczku fenylenu) w procesie jego produkcji, który to proces po etapie syntezy polisiarczku z udziałem octanu sodu jako środka pomocniczego, zawiera etap oczyszczania poli(siarczku fenylenu) poprzez ekstrakcję zanieczyszczeń roztworem kwasu octowego, ponowną ekstrakcję wodą w celu usunięcia kwasu octowego i krystalizację chlorku sodu będącego produktem ubocznym polimeryzacji **znamienny tym**, że roztwór powstały po ekstrakcji zanieczyszczeń kwasem octowym poddaje się sekwencyjnej destylacji w układzie dwóch kolumn destylacyjnych, pracujących pod ciśnieniem zbliżonym do ciśnienia atmosferycznego, a uzyskane destylaty wykorzystuje się do sporządzenia roztworów octanu sodu oraz kwasu octowego, przy czym w pierwszej kolejności roztwór powstały po ekstrakcji zanieczyszczeń poddaje się destylacji w kolumnie zatężania i uzyskuje destylat z kolumny zatężania, o stężeniu kwasu octowego 1–2% m/m oraz odciek z kolumny zatężania, następnie odciek z kolumny zatężania poddaje się destylacji w kolumnie odzysku i uzyskuje się destylat z kolumny odzysku, o stężeniu kwasu octowego powyżej 3% m/m oraz odciek z kolumny odzysku, po czym część uzyskanych destylatów neutralizuje się stężonym roztworem wodorotlenku sodu, odparowuje nadmiar wody i uzyskuje roztwór octanu sodu o stężeniu 5–60% m/m, natomiast inną część uzyskanych destylatów miesza się ze stężonym roztworem kwasu octowego w takich proporcjach, że uzyskuje się regenerowany roztwór kwasu octowego o stężeniu co najmniej 3% m/m.
2. Sposób regeneracji według zastrz. 1 **znamienny tym**, że uzyskany roztwór octanu sodu recyrkuluje się do syntezy poli(siarczku fenylenu), a regenerowany roztwór kwasu octowego recyrkuluje się do ekstrakcji zanieczyszczeń z poli(siarczku fenylenu).
3. Sposób regeneracji według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stężenie kwasu octowego w regenerowanym roztworze kwasu octowego wynosi 5% m/m.
4. Sposób regeneracji według zastrz. 1 **znamienny tym**, że w wyniku usunięcia nadmiaru wody uzyskuje się roztwór octanu o stężeniu 10–20% m/m.
5. Sposób regeneracji według zastrz. 1 **znamienny tym**, że nadmiar wody z roztworu octanu sodu odparowuje się pod ciśnieniem poniżej 50 kPa(A).
6. Sposób regeneracji według zastrz. 5 **znamienny tym**, że nadmiar wody z roztworu octanu sodu odparowuje się pod ciśnieniem poniżej 15 kPa(A).

7. Sposób regeneracji według zastrz. 1 **znamienny tym**, że nadmiar wody usunięty z roztworu octanu sodu stosuje się do ponownej ekstrakcji wodą poli(siarczku fenylenu) w celu wymycia kwasu octowego.
8. Sposób regeneracji według zastrz. 1 **znamienny tym**, że część destylatu z kolumny zateżenia stosuje się jako refluks w destylacji prowadzonej w kolumnie zateżenia i/albo kolumnie odzysku.
9. Sposób regeneracji według zastrz. 1 **znamienny tym**, że odciek z kolumny odzysku poddaje się przedmuchowi parą wodną i odzyskuje kwas octowy w postaci oparów, które następnie wprowadza się pod wypełnienie kolumny odzysku oraz ciekłą pozostałość, która jest neutralizowana i recyrkulowana do roztworu poreakcyjnego po polimeryzacji poli(siarczku fenylenu).
10. Sposób regeneracji według zastrz. 1 **znamienny tym**, że opary z kolumny zateżenia stosuje się jako źródło ciepła podczas krystalizacji chlorku sodu.
11. Sposób regeneracji według zastrz. 1 **znamienny tym**, że opary z kolumny odzysku wykorzystuje się jako źródła ciepła podczas usuwania nadmiaru wody z roztworu octanu sodu.

Rysunek

