

### Sposób oczyszczania PTA z surowego strumienia PTA

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania PTA z surowego strumienia PTA uzyskanego sposobem recyklingu PTA ze zgłoszenia PCT/PL2014/000141 pt. „Method of polyethylene terephthalate PET waste recycling”. Ujawnienie zawarte w przytoczonym zgłoszeniu jest niniejszymi zawarte w obecnym opisie przez odniesienie.

Oczyszczony kwas tereftalowy (PTA) znajduje zastosowanie głównie jako surowiec do produkcji politereftalanu etylenu (PET), włókien poliestrowych oraz włókien poliamidowych o dużej wytrzymałości na zrywanie.

Ze stanu techniki znane jest otrzymywanie surowego kwasu tereftalowego w wyniku katalitycznego utleniania paraksylenu tlenem zawartym w sprężonym powietrzu. Aby uzyskać oczyszczony kwas tereftalowy o wysokich parametrach jakościowych konieczne jest przeprowadzenie w kolejnym etapie, katalitycznego uwodornienia zanieczyszczeń zawartych w wyjściowym surowym kwasie tereftalowym.

Ze względu na kurczące się zasoby ropy naftowej oraz zanieczyszczenie środowiska ziemi odpadami poszukiwane są sposoby wytwarzania PTA dostarczające odpowiedniej czystości kwas tereftalowy otrzymywany z odpadów PET na drodze recyklingu.

W opisie wynalazku PL185810 przedstawiono sposób wytwarzania kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego z odpadów politereftalanu etylenowego polegający na tym, że odpady politereftalanu etylenowego poddaje się hydrolizie w temperaturze 470-525 K, korzystnie 480-500 K, przy stosunku wagowym politereftalanu etylenowego do wody wynoszącym od 1:1 do 1:10, w czasie 120-640 minut, w obecności układu aktywującego, który stanowi etylenoglikolotereftalan oraz octan metalu, korzystnie octan manganu, octan cynku czy octan wapnia. Etylenoglikolotereftalan stosuje się w ilości 1-10% wagowych w stosunku do politereftalanu etylenowego, a octan metalu w ilości 0,1-3%

wagowych w stosunku do politereftalanu etylenowego. Następnie mieszaninę reakcyjną schładza się do temperatury 360-370 K, w której oddziela się osad kwasu tereftalowego, a pozostałą ciecz poddaje się destylacji i w temperaturze 470-475 K odbiera się glikol etylenowy.

5 Z opisu wynalazku PL185816 znany jest sposób otrzymywania kwasu tereftalowego o wysokiej czystości z odpadów politereftalanu etylenowego, który polega na tym, że odpady politereftalanu etylenowego poddaje się hydrolizie w temperaturze 478-498 K, pod ciśnieniem 1,8-2,2 MPa, w czasie 30-120 minut, przy stosunku wagowym politereftalanu etylenowego do wody wynoszącym od 1:1  
10 do 1:10, korzystnie od 1:2 do 1:4. Z otrzymanej mieszaniny reakcyjnej oddziela się w temperaturze nie niższej niż 363 K wodny roztwór estrów kwasu tereftalowego. Estrы zawarte w roztworze, po ewentualnym wykrystalizowaniu, poddaje się hydrolizie przy stosunku wagowym estrów do wody wynoszącym od 1:1 do 1:10, korzystnie od 1:2 do 1:4 w temperaturze 478-498 K, korzystnie 483-493 K, pod  
15 ciśnieniem 1,8-2,1 MPa, w czasie 180-300 minut. Następnie mieszaninę reakcyjną schładza się do temperatury 360-370 K i oddziela osad kwasu tereftalowego, który przemywa się i suszy.

W opisie patentowym PL175352 opisano sposób przetwarzania zużytych wyrobów i odpadów z poli(tereftalaluetylu), w którym rozdrobnione odpady i/lub  
20 zużyte wyroby z poli(etylenotereftalanu) poddaje się działaniu roztworu wodorotlenków metali alkalicznych, korzystnie wodorotlenku sodu, w glikolu etylenowym, w temperaturze nie przekraczającej temperatury wrzenia glikolu etylenowego, korzystnie do całkowitego wydzielenia się nierozpuszczalnych w glikolu soli kwasu tereftalowego, przy czym w wyjściowej mieszaninie reakcyjnej  
25 stosuje się 1,0 do 3,0 cz.wag. poli(etylenotereftalanu) na 1,0 cz.wag. wodorotlenku, korzystnie 2,4 cz.wag. poli(etylenotereftalanu) na 1,0 cz.wag. wodorotlenku sodu. Wydzieloną sól kwasu tereftalowego po odfiltrowaniu rozpuszcza się w wodzie, a otrzymany roztwór zakwasza się, korzystnie stechiometryczną ilością kwasu siarkowego, do wytrącenia kwasu tereftalowego. Nadmiar glikolu etylenowego  
30 wytworzony w wyniku reakcji odprowadza się, a w pozostałej ilości glikolu rozpuszcza się odpowiednią ilość wodorotlenków metali alkalicznych i zwraca ponownie do reakcji z poli(etylenotereftalanem).

Jednakże żaden z przytoczonych patentów nie dostarcza odpowiedniego sposobu ostatecznego oczyszczania strumienia zawierającego PTA w sposób  
35 prosty i wydajny, zapewniającego produkt o zadanej charakterystyce.

Cel ten spełnia obecne rozwiązanie, które jest szczególnie odpowiednie do zastosowania do oczyszczania PTA z surowego strumienia PTA z pomocą recyklingu PTA ze zgłoszenia PCT/PL2014/000141 oraz odbarwiania ze zgłoszenia PCT/PL2015/000072.

5 Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania PTA z surowego strumienia PTA, obejmujący etapy w których:

- prowadzi się dwuetapową filtrację na przegrodach filtracyjnych, w pierwszym etapie prowadzi się filtrację na przegrodach filtracyjnych o średnicy otworów poniżej 200 mikrometra, po czym prowadzi się filtrację na przegrodach  
10 filtracyjnych o średnicy otworów poniżej 50 mikromerów,

- przemywa się placek filtracyjny gorącą wodą o temperaturze 100°C w ilości od 2 do 3,6 x na 1 gram suchej masy placka filtracyjnego, pod ciśnieniem 8 atm. ewentualnie z dodatkiem detergentu w stężeniu 0,1%, przemywanie  
15 przeprowadza się od 2 do 3 krotnie, następnie placek filtracyjny przemywa się zimną wodą o temperaturze 20°C stosując wodę myjącą w ilości 1 do 2,3 na 1g suchej masy placka,

- przedmuchuje się placek filtracyjny powietrzem o temperaturze od pokojowej do ok 80°C, stosując strumień powietrza o wielkości 200-400 m<sup>3</sup>/godzinę,

20 - suszy się placek w powietrzu ewentualnie z dodatkiem gorących spalin albo w gazach obojętnych zawracanych w temperaturze w zakresie od 30°C do 155°C stosując suszarkę fluidalną o działaniu ciągłym,

- przesiewa się uzyskany produkt przez sito o średnicy oczek od 20 mikrometrów do 130 mikrometrów.

25 Korzystnie jako detergent stosuje się detergent anionowy, taki jak laurylosiarczan sodu (SDS). W innym korzystnym rozwiązaniu suszarka fluidalna jest wyposażona w prefiltr powietrza o średnicy oczek 5 mikrometrów, a zawartość spalin w powietrzu wynosi od ok. 30-60%. Alternatywnie, korzystnie w etapie suszenia stosuje się azot jako gaz obojętny.

30 W korzystnym sposobie ziarna PTA o średnicy mniejszej niż 20 mikrometrów i większej niż 130 mikrometrów zawraca się do etapu przedmuchiwania.

### Przykład wykonania

Surowy strumień zawiesiny PTA szczegółowo określony w zgłoszeniu PCT/PL2014/000141, zawierający ok 18% wag. PTA, wprowadzono z szybkością 2000 l/h na filtr o średnicy otworów poniżej 150 mikrometra w celu przeprowadzenia zgrubnej filtracji. Przesącz z pierwszego filtra następnie 5 poddawano filtracji na przegrodzie o średnicy otworów 10 mikromerów. Tak uzyskany na przegrodzie filtracyjnej placek filtracyjny przemywano gorącą wodą o temperaturze 100°C w ilości ok. 3,6 x na 1 gram suchej masy placka. Przemycanie prowadzono pod ciśnieniem 8 atm, wodę z dodatkiem detergentu 10 SDS w stężeniu 0,1%wag. Przemycanie z detergentem prowadzono 3 krotnie. Po przemycaniu na gorąco placek filtracyjny przemywano zimną wodą o temperaturze 20°C w ilości ok 2 g na 1g suchej masy placka.

W kolejnym etapie placek zawierający czysty kwas tereftalowy przenoszono na suszarkę fluidalną o działaniu ciągłym wyposażoną w prefiltr 15 powietrza o średnicy oczek 5 mikrometrów, gdzie placek filtracyjny suszono w powietrzu z dodatkiem gorących spalin z palnika olejowego w temperaturze 135°C, stosując strumień o wielkości 310 m<sup>3</sup>/godzinę. Suszenie prowadzono do uzyskania produktu o wilgotności 0,1% wag.

Uzyskany w wyniku suszenia proszek PTA wprowadzono na sito 20 wydzielając frakcję o rozmiarach ziarna o średnicy 20 - 130 mikrometrów. Ziarna o większej i mniejszej średnicy ponownie zwracano do etapu suszenia, gdzie zlepiły się one z pozostałymi ziarnami lub ulegały rozpadowi na mniejsze granule.

W wyniku tego procesu otrzymano biały proszek o zawartości 99,6% wag. 25 PTA, o wilgotności poniżej 0,1 % wag., zawartości żelaza poniżej 0,2 ppm oraz metali ciężkich poniżej 0,5 ppm, liczbie kwasowej 675 mg KOH/g oraz zawartości kwasu 4-formylobenzoowego (4-CBA) poniżej 13 max. ppm oraz kwasu p-toluilowego (p-TA), poniżej 120 ppm.

### 30 Przykład porównawczy 1

Sposób prowadzono jak przedstawiono w przykładzie 1, lecz stosując przegrodę filtracyjną o średnicy oczek 225 mikrometrów i 90 mikrometrów (bo są 2 przegrody filtracyjne). Nie możliwe było skuteczne uzyskanie placka filtracyjnego ze względu na przechodzenie dużych ilości cząstek PTA przez przegrody 35 filtracyjne bez formowania placka filtracyjnego.

## Przykład porównawczy 2

Sposób prowadzono jak przedstawiono w przykładzie 1, lecz stosując w suszarce fluidalnej temperaturę 160°C. W wyniku tego procesu uzyskano żółtawy produkt.

5 Sposób według wynalazku jest prostym, przyjaznym dla środowiska sposobem uzyskiwania PTA o żądanych parametrach z surowego strumienia zawiesiny o zawartości 10-20% PTA. W sposobie połączono poszczególne etapy procesu tak, aby uzyskać produkt z jak najwyższą wydajnością. Niespodziewanie stwierdzono, że wystarczające jest przeprowadzenie określonych w  
10 zastrzeżeniach etapów, aby uzyskać produkt. Należy przy tym podkreślić, że stosowanie wyższych temperatur suszenia prowadzi do żółknięcia PTA, a niższe temperatury nazbyt spowalniają proces i nie zapewniają odpowiedniej wydajności.

Należy również wskazać, że zastosowanie detergentu do płukania zwiększa czystość produktu, natomiast zastosowanie niższego ciśnienia zwiększa  
15 ilość pozostałych zanieczyszczeń i wody.

Zatem, sposób będący przedmiotem wynalazku jest wyjątkową kombinacją zapewniającą niespodziewany efekt w postaci czystego PTA o zadanych parametrach.

  
dr Grażyna Wójcik  
rzecznik patentowy