

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **211594**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **386751**

(51) Int.Cl.
C07C 63/26 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **09.12.2008**

(54) **Sposób i układ instalacji do odzyskiwania kwasu tereftalowego
oraz glikolu etylenowego z odpadów polietylenotereftalanu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
21.06.2010 BUP 13/10

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.06.2012 WUP 06/12

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL
PMT MULTICON SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Gliwice, PL
SZEJA WIESŁAW PROCHEM SZEJA,
Żernica, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JAN HEHLMANN, Kędzierzy-Koźle, PL
WIESŁAW SZEJA, Żernica, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 211594 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób i układ instalacji do odzyskiwania kwasu tereftalowego oraz glikolu etylenowego z odpadów polietylenotereftalanu, w skrócie PET.

Polietylenotereftalan to polimer zawierający grupy estrowe. Estry ulegają hydrolizie katalizowanej przez kwasy i zasady, przy czym hydroliza w roztworze alkalicznym jest bardziej efektywna. Biorąc to pod uwagę, w wielu patentach przedstawia się proces depolimeryzacji PET prowadzony w obecności zasad. I tak z polskiego opisu patentowego 175634 znany jest sposób, w którym odpady poddaje się działaniu roztworu mocnej zasady, korzystnie 10-20% roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego, w temperaturze nie przekraczającej temperatury wrzenia glikolu etylenowego czyli w temperaturze 200°C. W wyniku przeprowadzonej hydrolizy otrzymuje się roztwór soli sodowej kwasu tereftalowego obok uwolnionego w reakcji glikolu etylenowego. Z tego roztworu wytrąca się kwas tereftalowy poprzez działanie kwasu siarkowego. Glikol etylenowy wydziela się metodą ekstrakcji, np. z węglanem dwuetylenowym.

Sposób ten ulegał dalszej modyfikacji opisanej w polskim zgłoszeniu patentowym P331177. Przedstawione rozwiązanie obejmuje również instalację do realizacji sposobu. Odpowiednio rozdrobnione odpady polietylenotereftalanu poddaje się w tym sposobie działaniu wodnego roztworu węglanu metalu alkalicznego lub węglanu amonu, podnosząc stopniowo temperaturę reakcji do 200°C, i odprowadzając jednocześnie powstający w reakcji dwutlenek węgla, przy zachowaniu stałego ciśnienia. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną poddaje się oczyszczeniu ze stałych zanieczyszczeń i ochłodzeniu oraz kolejno utlenieniu, zobojętnieniu roztworem kwasu mineralnego, wydzieleniu fazy stałej – kryształów kwasu tereftalowego, i w wyniku dalszych zabiegów, wydzieleniu glikolu etylenowego na drodze destylacji. Opisana tam instalacja, charakteryzująca się użyciem dwu reaktorów, przystosowana jest do specyfiki tego sposobu.

Rozwiązanie znane z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej 4 542 239 zakłada prowadzenie reakcji hydrolizy odpadowego, zmielonego surowca polietylenotereftalanowego w obecności wodnego roztworu wodorotlenku amonowego. Ten łagodny reagent nie wchodzi w reakcję z metalem z nakrętek, papierem z nalepek i innymi tego typu elementami a więc przeróbka odpadów, bez ich wstępnej selekcji i mycia, jest uzasadniona ekonomicznie. Sama reakcja zmydlenia zachodzi w podwyższonej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu. Głównym produktem procesu jest kwas tereftalowy. W przedstawionym procesie glikol pozostający w roztworze po wytrąceniu kwasu tereftalowego jest nośnikiem zanieczyszczeń. Dodatkowym atutem procesu jest wytwarzanie i zawrót wodorotlenku amonowego do procesu hydrolizy, bo rzeczywiście zużywaną zasadą jest wapno palone lub gaszone. To czyni stosowanie wodorotlenku amonowego opłacalnym ekonomicznie. Przedstawione rozwiązanie przewiduje także możliwość utleniania na mokro materiałów organicznych. Proces utleniania realizuje się w warunkach ujawnionych w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej 3 852 192, 3 870 631 lub 3 053 502. Warunki oksydacji dobiera się tak aby materiał organiczny, wprowadzony z PET pochodzącym z opakowań, z formy nierozpuszczalnej przeprowadzić do roztworu. Niestety w warunkach oksydacji następuje także utlenienie części kwasu tereftalowego i w konsekwencji spada wydajność procesu.

Natomiast sposób otrzymywania kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego przedstawiony w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej 6 239 310 oraz w polskim patencie 191565 zakłada ogrzewanie rozdrobnionych odpadów polietylenotereftalanu w roztworze wodnym z dodatkiem wodorowęglanów metali alkalicznych i wodorowęglanu amonowego, karbaminianu amonowego oraz mocznika. Są one używane w ilościach nie mniejszych niż stechiometryczne, reakcja zachodzi w temperaturze 180°C - 280°C. Przedstawiony korzystny zakres temperatur roztwarzania to 180°C - 200°C.

Powstały w wyniku reakcji roztwór wodny soli kwasu tereftalowego poddaje się obróbce wskazanej w opisie niemieckiego zgłoszenia patentowego 19629042, analogu zgłoszenia polskiego P331177. Wydzielający się w czasie procesu roztwarzania dwutlenek węgla jest chemisorbowany w roztworze alkalicznym a otrzymany roztwór soli zawracany jest do procesu. Mieszaninę reakcyjną oczyszcza się od zanieczyszczeń, chłodzi i poddaje działaniu 3% wody utlenionej. Następnie mieszaninę poddaje się działaniu kwasu mineralnego w celu wytrącenia kwasu tereftalowego. Otrzymuje się zawiesinę kryształów kwasu tereftalowego w roztworze wodnym zawierającym sól użytego kwasu i glikol etylenowy. Po separacji, kwas tereftalowy oczyszcza się w procesie rekryształizacji i, po następnym procesie separacji, usuwa się wodę z otrzymanych kryształów w procesie suszenia. Z przesączu po separacji

kwasu tereftalowego wydziela się glikol na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi lub destylacji. Przedtem jednak, po odparowaniu wody, oddziela się sole kwasu użytego do wytrącenia kryształów kwasu tereftalowego.

Ciągła, dwuetapowa hydroliza PET opisana została w zgłoszeniu patentowym US 6649792. W pierwszym etapie proces hydrolizy prowadzi się działaniem pary wodnej pod wysokim ciśnieniem (około 1,5 MPa) i w wysokiej temperaturze dochodzącej do 300°C. W reaktorze następuje stapianie poliestru i częściowa hydroliza. Następnie zawartość reaktora poprzez filtr wprowadza się do reaktora, w którym hydrolizę prowadzi się w obecności wodorotlenku amonowego. Wydzielenie kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego prowadzi się podobnie jak opisano we wcześniejszych zgłoszeniach patentowych.

Proponowane rozwiązanie wymaga prowadzenia hydrolizy w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem, co jest poważnym utrudnieniem technologii. Taki sposób podnosi koszty inwestycji i w konsekwencji wpływa negatywnie na ekonomikę procesu odzyskiwania kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego.

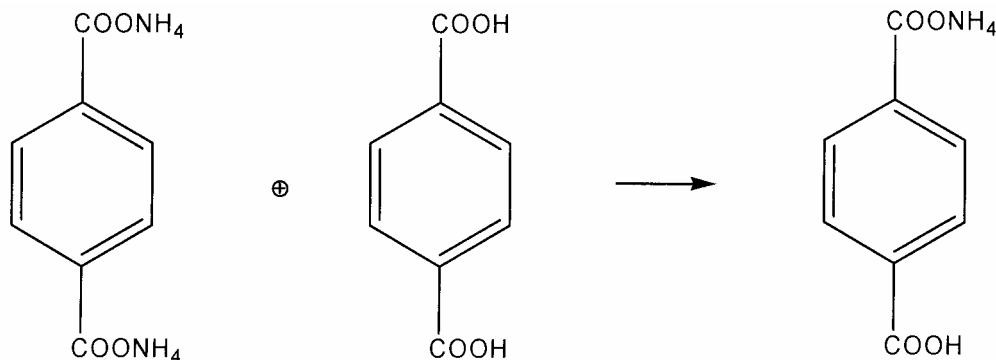
Jednym z zasadniczych problemów w opisywanych metodach jest wydzielenie kwasu tereftalowego po wytrąceniu go z roztworu pohydrolitycznego kwasem mineralnym. Na problem ten zwraca uwagę patent USA 6 075 163. Wytrącenie kwasu tereftalowego kwasem siarkowym następuje okresowo, w reaktorze zbiornikowym zaopatrzonym w mieszadło. Uzyskane tą metodą cząsteczki kwasu są tak drobne, że nie udaje się ich oddzielić przez filtrację i wirowanie. Rozwiązaniem tego problemu jest przeprowadzenie krystalizacji w systemie szeregowo połączonych krystalizatorów, krystalizacji prowadzonej w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem. Przedstawione w opisie przykłady pokazują, że wielkość kryształów kwasu tereftalowego jest dostateczna do dalszego przerobu ale podane wartości liczbowe wskazują, że opisana metoda jest metodą laboratoryjną. W praktyce przemysłowej rozwiązanie to, ze względu na skomplikowany etap wydzielenia kwasu, czyni koszty utylizacji PET nieopłacalnym.

Inne rozwiązanie przedstawione w patencie USA 7 173 150 to neutralizacja mieszaniny pohydrolitycznej kwasem w polu ultradźwięków. Ultradźwięki rozbijają duże aglomeraty kwasu tereftalowego, w których wewnątrz zokludowane są różnego rodzaju zanieczyszczenia. W praktyce przemysłowej jest to jednak proces bardzo trudny aparaturowo i technologicznie.

Poszukując bardziej efektywnych metod hydrolizy PET zwrócono uwagę na wpływ środowiska na przebieg reakcji. W patentach USA 7 173 150 i 6 580 005 jako rozpuszczalnik proponowano glikol etylenowy. Zamiana wody na glikol z uwagi na wysoką lepkość glikolu znacznie utrudnia wydzielenie produktu reakcji hydrolizy czyli soli kwasu tereftalowego. Poza tym znacząco podnoszą się koszty całego procesu.

Oryginalne, lecz bardzo kosztowne rozwiązanie uzyskania kwasu tereftalowego zaproponowano w patencie USA 6 580 005 oraz 6 723 873. Hydrolizę PET prowadzi się działaniem wodorotlenku amonowego a sól amonową, po wydzieleniu jej z mieszaniny poreakcyjnej, poddaje się termicznemu rozkładowi w temperaturze 300°C. W opisie nie określono sposobu kontroli termicznego rozkładu soli amonowej. Prowadzenie procesu w tak wysokiej temperaturze daje produkt zabarwiony o niskiej wartości handlowej.

Z przedstawionych opisów wynika, że opracowane metody utylizacji PET z opakowań są okresowe a ich negatywną cechą jest znaczne zużycie energii na etapie hydrolizy. W procesie wydzielenia KT wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej w reaktorze z mieszaniem działaniem mocnego kwasu mineralnego występują trudności technologiczne spowodowane obecnością bardzo drobnych cząstek oraz dużych aglomeratów kwasu tereftalowego. W skutek tego wytrącenie kwasu nie jest ilościowe, gdyż brak kontaktu kwasu z tereftalanem diamonowym okludowanym wewnątrz dużych struktur. Wytrącony kwas tereftalowy zawiera do kilku procent tereftalanu diamonowego. Po ustaleniu się równowagi tereftalan diamonowy kwas tereftalowy głównym zanieczyszczeniem jest tereftalan amonowy, trudno rozpuszczalny w wodzie.



Nie udaje się usunąć go przez przemywanie w trakcie operacji separacji kwasu tereftalowego. Kwas tereftalowy zawierający sole amonowe nie może być użyty do wytwarzania polimeru ponieważ następuje dezaktywacja katalizatorów polimeryzacji. Z kolei z uwagi na obecność bardzo drobnych cząsteczek kwasu tereftalowego w zawieszynie po wytrąceniu kwasem bardzo utrudniona, a niejednokrotnie niemożliwa do przeprowadzenia jest separacja przez wirowanie lub sączenie. Kwas po separacji zawiera znaczne ilości wody (50-60% wagowych), w trakcie suszenia ulega spiekaniu, co utrudnia proces, zmniejsza się szybkość suszenia i wzrasta zużycie energii. Wszystko to niekorzystnie rzutuje na ekonomikę procesu.

Celem niniejszego wynalazku jest zapewnienie prostego i skutecznego sposobu zyskiwania zarówno kwasu tereftalowego jak i glikolu etylenowego, otrzymanie obu zyskiwanych produktów wysokiej jakości, a dodatkowo, otrzymywanie czystego siarczanu amonu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że hydrolizę polietylenotereftalanu PET prowadzi się okresowo, w roztworze wodnym wodorotlenku amonowego w obecności glikolu etylenowego, zaś otrzymany roztwór pohydrolityczny oczyszcza się za pomocą węgla aktywnego a następnie traktuje się wodnym roztworem kwasu siarkowego prowadząc neutralizację w sposób ciągły, w temperaturze 40-95°C w reaktorze przepływowym poprzez wielopunktowe, korzystnie pulsacyjne, wprowadzanie kwasu siarkowego do roztworu pohydrolitycznego przy zachowaniu mieszania statycznego w reaktorze neutralizacji jednocześnie utrzymując pH roztworu neutralizowanego w granicach 3-4,5, po czym uzyskaną zawieszinę kryształów kwasu tereftalowego kieruje się w sposób ciągły do reaktora zbiornikowego utrzymującego zawieszinę kryształów w cieczy w stanie ciągłego ruchu przy jednoczesnej korekcie wartości pH i stałym odbiorze z zawiesziny dostatecznie dojrzałych cząstek kwasu tereftalowego, następnie mieszanina po neutralizacji, zawierająca wytrącony kwas tereftalowy w roztworze siarczanu amonowego i glikolu etylenowego poddawana jest filtracji i przemianemu przemyciu kondensatem procesowym i odmineralizowaną wodą, otrzymany osad po wysuszeniu, stanowi kwas tereftalowy wysokiej czystości natomiast filtrat, stanowiący roztwór glikolu etylenowego i siarczanu amonu poddawany jest kilkustopniowemu odparowaniu z równowagowym wydzieleniem krystalicznego siarczanu amonowego, z tym, że zawieszinę kryształów siarczanu amonowego w wodnym roztworze glikolu etylenowego poddaje się odwirowaniu zaś uzyskane kryształy przemywa się wodą i suszy otrzymując krystaliczny siarczan amonowy wysokiej czystości natomiast przesącz z wirówki, zawierający glikol etylenowy, poprzez zbiornik zasilający zawraca się do hydrolizy.

Oczyszczony roztwór pohydrolityczny neutralizuje się wodnym roztworem kwasu siarkowego o stężeniu od 20 do 40% wagowych, korzystnie o stężeniu 30% wagowych.

Wytrącony i formowany osad kwasu tereftalowego suszy się dwustopniowo na początku w konwekcyjnej suszarce taśmowej a następnie dla wilgotności poniżej wilgotności krytycznej w suszarce bębnowej z ogrzewaniem kontaktowym i z równoczesnym mieszaniem materiału połączonym z jego transportem oraz z odsysaniem oparów korzystnie bez dostępu powietrza połączonym z ich mokrym adyabatycznym odpylaniem.

Układ charakteryzuje się tym, że składa się z reaktora hydrolizy połączony przez filtr i zbiornik buforowy z węzłem technologicznym neutralizacji złożonym z reaktora przepływowego i reaktora buforowego z mieszadłem oraz ze zbiornika kwasu siarkowego, jednocześnie reaktor buforowy, korzystnie poprzez przetłoczkę połączony jest z węzłem filtracyjnym, w którego skład wchodzi filtr nuczowy, próżniowy zbiornik filtratu i zbiornik filtratu, przy czym filtr połączony jest także poprzez dozownik formujący z węzłem suszenia, i tak z suszarką taśmową konwekcyjną, a ta z kolei z suszarką bębnową kontaktową, zaopatrzoną w adyabatyczny mokry odpylacz gazów, połączony jak filtr ma także połą-

czenie ze zbiornikiem kondensatu technologicznego połączonego, z kolei, ze skraplaczem, natomiast zbiornik filtratu łączy się z węzłem wyparno – krystalizacyjnym, w tym, z wyparką próżniową, a ta z kolei, jest połączona z wyparką próżniową i dalej, poprzez zbiornik, łączy się z wyparnym krystalizatorem siarczanu amonu wyposażonym w podgrzewacz, z tym, że wyparny krystalizator siarczanu amonu poprzez zbiornik, wirówkę i zbiornik łączy się z krystalizatorem wyparnym, a ten z kolei, łączy się z krystalizatorem wyparnym, który jest z kolei połączony ze zbiornikiem glikolu, przy czym wyparny krystalizator siarczanu amonu ma połączenie ze zbiornikiem roztworu a jednocześnie na wyjściu połączony jest ze zbiornikiem zawiesiny, który jest połączony z wirówką; przy czym połączenie ze zbiornikiem mają skraplacz oparów oraz wirówka, natomiast krystalizator wyparny i jest połączony z krystalizatorem siarczanu amonu a ten łączy się ze zbiornikiem, zaś zbiornik, łączy się z reaktorem hydrolizy, natomiast kolejne krystalizatory wyparne są połączone z skraplaczami oparów - wyparka z skraplaczem a ten z zbiornikiem, wyparka z skraplaczem a ten z zbiornikiem, wyparka z skraplaczem a ten z zbiornikiem, wyparka z skraplaczem a ten z zbiornikiem.

Nieoczekiwanie okazało się, że szybkość samej reakcji hydrolizy można znacznie przyspieszyć przez zmianę składu mieszaniny reakcyjnej etapu hydrolizy.

Istotą wynalazku jest wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej użytej do hydrolizy polietylenotereftalanu glikolu etylenowego i dalszy przerób uzyskanego roztworu w kolejnych etapach sposobu.

Stwierdziliśmy że efekt ten można uzyskać przez zawrócenie do reaktora hydrolizy destylatów uzyskiwanych w operacji zateżnienia przesączów po filtracji kwasu tereftalowego. Pozwala to na znaczne zwiększenie wydajności z jednostki objętości aparatury, a cały proces staje się bezodpadowy.

Trudności związane z okresowym prowadzeniem procesu wydzielania kwasu tereftalowego można zminimalizować prowadząc proces wytrącania kwasem w sposób ciągły. Nieoczekiwanie stwierdziliśmy, że właściwości fizykochemiczne kwasu tereftalowego mocno zależą od sposobu neutralizacji. Szczególnie korzystną strukturę posiada kwas tereftalowy gdy neutralizację prowadzi się w sposób ciągły, w reaktorze z mieszaniem statycznym z wielopunktowym, (pulsacyjnym) dozowaniem kwasu mineralnego. Tworząca się zawiesina kwasu w wodzie ulega bardzo łatwo procesowi filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem, a osad po filtracji ma zawartość wody na poziomie 35-40% wagowych. Wytrącanie kwasu tereftalowego jest bardzo efektywne, a uzyskany produkt nie zawiera tereftalanu diamonowego jak to ma miejsce w procesie neutralizacji w reaktorze stacjonarnym z mieszaniem.

Proces suszenia kwasu korzystnie jest prowadzić w sekwencyjnym układzie suszarek. Kluczowy dla uzyskania produktu wysokiej jakości jest proces dozowania kwasu do suszarki w postaci formowanych struktur. Ciągły proces wydzielania glikolu realizowany jest w kolejnych węzłach gdzie następuje odparowanie wody i krystalizacja soli amonowej kwasu mineralnego. Analizy międzyoperacyjne potwierdzają, że w wyniku procesu otrzymuje się wysokiej czystości sól i glikol etylenowy.

Przedmiot wynalazku przedstawiono na rysunku który przedstawia schemat instalacji do odzysku kwasu tereftalowego oraz glikolu etylenowego z odpadów polietylenotereftalanu. Instalacja składa się z: 1-reaktor hydrolizy PET, 2-filtr, 3-zbiornik buforowy, 4-reaktor przepływowy, 5-reaktor buforowy, 6-zbiornik kwasu siarkowego, 7-przetłoczka, 8-filtr, 9-zbiornik filtratu, 10-zbiornik buforowy, 11-dozownik, 12-suszarka taśmowa konwekcyjna, 13-suszarka bębnowa kontaktowa, 14-adiabatyczny odpylacz gazów, 15-wyparka, 16-wyparka, 17-krystalizator siarczanu amonu, 18-krystalizator-wyparka, 19-krystalizator-wyparka, od 20 do 24-skraplacze oparów, 25-podgrzewacz, 26-zbiornik kondensatu, 27-zbiornik roztworu, 28-zbiornik zawiesiny, 29-wirówka, 30-krystalizator siarczanu amonu, 31-zbiornik kondensatu, 32-zbiornik glikolu, 33-zbiornik roztworu.

Otrzymywanie kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego zachodzi w następujący sposób. Do reaktora 1 wprowadza się wodę zdemineralizowaną, płatki PET wodę amoniakalną i destylaty z wyparki 16, 17, 18 zawierające glikol etylenowy. Proces hydrolizy prowadzi się w temperaturze 200°C przez 1 do 3 godzin. Mieszaninę po hydrolizie PET działaniem wodnego roztworu amoniaku zadaje się węglem aktywnym i poprzez filtr 2 kieruje do zbiornika buforowego 3, z którego dozowana jest do reaktora przepływowego 4. Kwas tereftalowy wytrącany jest kwasem siarkowym o stężeniu 20-40%, dozowanym pulsacyjnie i wielopunktowo ze zbiornika kwasu siarkowego 6 przy pomocy pompy dozującej. W trakcie procesu kontroluje się pH roztworu utrzymując je w granicach 3-4,5. Proces neutralizacji prowadzi się w temperaturze 40-95°C.

W tych warunkach następuje praktycznie całkowite wytrącenie kwasu tereftalowego. Zawiesina po neutralizacji kierowana jest do zbiornika buforowego 5. W zbiorniku następuje agregacja zawiesiny. Zawiesina przetłoczką 7 wprowadzana jest do układu nucz filtracyjnych 8 gdzie następuje wydzielenie kwasu tereftalowego. Osad po przemyciu wodą, korzystnie o temperaturze powyżej 40°C

wprowadzany jest do dozownika 11. Uformowany w dozowniku kwas tereftalowy przechodzi do suszarki taśmowej 12 a następnie do suszarki próżniowej 13. Proces suszenia przyspiesza nadmuchiwanie gazu obojętnego. Gaz oczyszczany jest w adiabatycznym odpylaczu gazu 14. Po wysuszeniu uzyskuje się bardzo wysokiej czystości kwas tereftalowy.

Przesącze po filtracji kwasu tereftalowego zbierane są w zbiorniku filtratu 9 po czym, poprzez zbiornik buforowy 10, kierowane są na wyparkę próżniową 15. Opary po ochłodzeniu w skraplaczu oparów 20 zbierane są w zbiorniku kondensatu 26 i wykorzystane w procesie filtracji do przemywania osadu kwasu tereftalowego. Zatężony roztwór pompowany jest do wyparki próżniowej 16 gdzie następuje zatężenie roztworu do stężenia przy którym rozpoczyna się krystalizacja siarczanu amonowego. Opary po ochłodzeniu w skraplaczu oparów 21 zbierane są w zbiorniku kondensatu 31 i wykorzystane w procesie hydrolizy PET. Po zatężeniu i uzyskaniu stężenia odpowiadającego roztworowi nasyconemu siarczanu amonowego roztwór kierowany jest do zbiornika roztworu 27 skąd, poprzez podgrzewacz 25, przechodzi do krystalizatora 17. Zawiesina siarczanu amonu zbierana jest w zbiorniku zawiesziny 28. Siarczan amonowy po odwirowaniu w wirówce 29 i wysuszeniu uzyskuje się w postaci białych kryształów wysokiej czystości. Kolejny etap zatężania przesączołów odbywa się w wyparkach próżniowych 18 i 19. Po zatężeniu i uzyskaniu stężenia odpowiadającego roztworowi nasyconemu siarczanu amonowego roztwór kierowany jest do krystalizatora 30 a następnie do zbiornika zawiesziny 28. Opary z wyparek 18 i 19 po ochłodzeniu w skraplaczu oparów 23 i 24 zbierane są w zbiorniku kondensatu 31 i wykorzystane w procesie hydrolizy PET. Przesącz z wyparki 19 po odwirowaniu siarczanu amonowego kierowany jest do zbiornika glikolu etylenowego 32. Otrzymuje się czysty glikol etylenowy do zastosowania jako surowiec w przemyśle chemicznym a osad po przemyciu wodą jest wysokiej czystości krystalicznym siarczanem amonowym. Przesącze po przemyciu soli kierowane są do wyparki.

Proces odzyskania kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego z opakowań PET według przedstawionego rozwiązania jest bezodpadowy i charakteryzuje się dobrymi efektami ekonomicznymi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągle odzyskiwania kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego wysokiej czystości z odpadów polietylenotereftalanu, polegający na wytworzeniu w pierwszym etapie mieszaniny poreakcyjnej uzyskanej na drodze degradacji i hydrolizy polimerycznego tereftalanu etylenowego działaniem wodnego roztworu amoniaku w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury, prowadzony przez okres wystarczający do rozszczepienia połączenia poliestrowego i utworzenia rozpuszczalnej w mieszaninie poreakcyjnej soli dwuamonowej kwasu tereftalowego oraz otrzymaniu, w późniejszych etapach, z tej mieszaniny kwasu tereftalowego i siarczanu amonu w postaci krystalicznej w procesach neutralizacji i dalszego przerobu i, w końcu, wydzieleniu czystych kryształów i związków a także otrzymaniu czystego glikolu etylenowego, **znamienny tym**, że hydrolizę polietylenotereftalanu PET prowadzi się okresowo, w roztworze wodnym wodorotlenku amonowego w obecności glikolu etylenowego, zaś otrzymany roztwór pohydrolityczny oczyszcza się za pomocą węgla aktywnego a następnie traktuje się wodnym roztworem kwasu siarkowego prowadząc neutralizację w sposób ciągły, w temperaturze 40-95°C w reaktorze przepływowym poprzez wielopunktowe, korzystnie pulsacyjne, wprowadzanie kwasu siarkowego do roztworu pohydrolitycznego przy zachowaniu mieszania statycznego w reaktorze neutralizacji jednocześnie utrzymując pH roztworu neutralizowanego w granicach 3-4,5, po czym uzyskaną zawieszinę kryształów kwasu tereftalowego kieruje się w sposób ciągły do reaktora zbiornikowego utrzymującego zawieszinę kryształów w cieczy w stanie ciągłego ruchu przy jednoczesnej korekcie wartości pH i stałym odbiorze z zawiesziny dostatecznie dojrzałych cząstek kwasu tereftalowego, następnie mieszanina po neutralizacji, zawierająca wytrącony kwas tereftalowy w roztworze siarczanu amonowego i glikolu etylenowego poddawana jest filtracji i przemiennemu przemyciu kondensatem procesowym i odmineralizowaną wodą, tak otrzymany osad po wysuszeniu, stanowi kwas tereftalowy wysokiej czystości natomiast filtrat, stanowiący roztwór glikolu etylenowego i siarczanu amonu poddawany jest kilkustopniowemu odparowaniu z równowagowym wydzieleniem krystalicznego siarczanu amonowego, z tym, że zawieszinę kryształów siarczanu amonowego w wodnym roztworze glikolu etylenowego poddaje się odwirowaniu zaś uzyskane kryształy przemycia się wodą i suszy otrzymując krystaliczny siarczan amonowy wysokiej czystości natomiast przesącz z wirówki, zawierający glikol etylenowy, poprzez zbiornik zasilający zawraca się do hydrolizy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oczyszczony roztwór pohydrolityczny neutralizuje się wodnym roztworem kwasu siarkowego o stężeniu od 20 do 40% wagowych, korzystnie o stężeniu 30% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytrącony i formowany osad kwasu tereftalowego suszy się dwustopniowo na początku w konwekcyjnej suszarce taśmowej a następnie dla wilgotności poniżej wilgotności krytycznej w suszarce bębnowej z ogrzewaniem kontaktowym i z równoczesnym mieszaniem materiału połączonym z jego transportem oraz z odsysaniem oparów korzystnie bez dostępu powietrza połączonym z ich mokrym adiabatycznym odpylaniem.

4. Układ instalacji do ciągłego odzyskiwania kwasu tereftalowego, glikolu etylenowego oraz siarczanu amonowego wysokiej czystości z odpadów polietylenotereftalanu poddanych degradacji i hydrolizie działaniem wodnego roztworu amoniaku utworzony przez reaktory, filtry, zbiorniki, przetłoczki, suszarki, odpylacz gazów, wyparkę, krystalizator, wyparki, skraplacze oparów, podgrzewacze, wirówkę, odpowiednio połączone i stanowiące poszczególne węzły technologiczne, **znamienny tym**, że składa się z reaktora hydrolizy (1) połączonego poprzez filtr (2) i zbiornik buforowy (3) z węzłem technologicznym neutralizacji złożonym z reaktora przepływowego (4) i reaktora buforowego (5) z mieszałem oraz ze zbiornika kwasu siarkowego (6), jednocześnie reaktor buforowy (5), korzystnie poprzez przetłoczkę (7) połączony jest z węzłem filtracyjnym, w którego skład wchodzi filtr nuczowy (8), próżniowy zbiornik filtratu (9) i zbiornik filtratu (10), przy czym filtr (8) połączony jest także poprzez dozownik formujący (11) z węzłem suszenia, i tak z suszarką taśmową konwekcyjną (12), a ta z kolei z suszarką bębnową kontaktową (13), zaopatrzoną w adiabatyczny mokry odpylacz gazów (14), połączony jak filtr (8) ma także połączenie ze zbiornikiem kondensatu technologicznego (26), połączonego, z kolei, ze skraplaczem (20), natomiast zbiornik filtratu (10) łączy się z węzłem wyparno – krystalizacyjnym, w tym, z wyparką próżniową (15), a ta z kolei, jest połączona z wyparką próżniową (16) i dalej, poprzez zbiornik (27), łączy się z wyparnym krystalizatorem siarczanu amonu (17) wyposażonym w podgrzewacz (25), z tym, że wyparny krystalizator siarczanu amonu (17) poprzez zbiornik (28), wirówkę (29) i zbiornik (33) łączy się z krystalizatorem wyparnym (18), a ten z kolei, łączy się z krystalizatorem wyparnym (19), który jest z kolei połączony ze zbiornikiem glikolu (32), przy czym wyparny krystalizator siarczanu amonu (17) ma połączenie ze zbiornikiem roztworu (27) a jednocześnie na wyjściu połączony jest ze zbiornikiem zawiesiny (28), który jest połączony z wirówką (29); przy czym połączenie ze zbiornikiem (31) mają skraplacz oparów (21), (22), (23) i (24) oraz wirówka (29), natomiast krystalizator wyparny (18) i (19) jest połączony z krystalizatorem siarczanu amonu (30) a ten łączy się ze zbiornikiem (28), zaś zbiornik (31), łączy się z reaktorem hydrolizy (1), natomiast kolejne krystalizatory wyparne są połączone z skraplaczami oparów - wyparka (15) ze skraplaczem (20) a ten ze zbiornikiem (26), wyparka (16) ze skraplaczem (21) a ten ze zbiornikiem (27), wyparka (17) ze skraplaczem (22) a ten ze zbiornikiem (31), wyparka (18) ze skraplaczem (23) a ten ze zbiornikiem (31), wyparka (19) ze skraplaczem (24) a ten ze zbiornikiem (31).

