

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2724893

**Способ получения терефталевой кислоты из отходов
полиэтилентерефталата**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) (RU)*

Авторы: *Кулюхин Сергей Алексеевич (RU), Гордеев Андрей
Валентинович (RU), Красавина Елена Петровна (RU)*

Заявка № 2020106328

Приоритет изобретения 11 февраля 2020 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 26 июня 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 11 февраля 2040 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев





(51) МПК

[C07C 63/26 \(2006.01\)](#)[C07C 51/09 \(2006.01\)](#)[C08F 8/12 \(2006.01\)](#)[C08J 11/10 \(2006.01\)](#)

(52) СПК

[C07C 63/26 \(2020.02\)](#)[C07C 51/09 \(2020.02\)](#)[C08F 8/12 \(2020.02\)](#)[C08J 11/10 \(2020.02\)](#)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: действует (последнее изменение статуса: 06.07.2020)

(21)(22) Заявка: [2020106328](#), 11.02.2020(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.02.2020Дата регистрации:
26.06.2020Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 11.02.2020(45) Опубликовано: [26.06.2020](#) Бюл. № [18](#)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Yochioka T. "Hydrolysis of Waste PET by Sulfuric Acid at 150C for a Chemical Recycling" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, VOL. 52, 1994, 1353-1355. RU 2263658 C1, 10.11.2005. RU 2616299 C1, 14.04.2017.

Адрес для переписки:
119071, Москва, Ленинский пр-кт, 31, корп. 4, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

(72) Автор(ы):

Кулюхин Сергей Алексеевич (RU),
Гордеев Андрей Валентинович (RU),
Красавина Елена Петровна (RU)

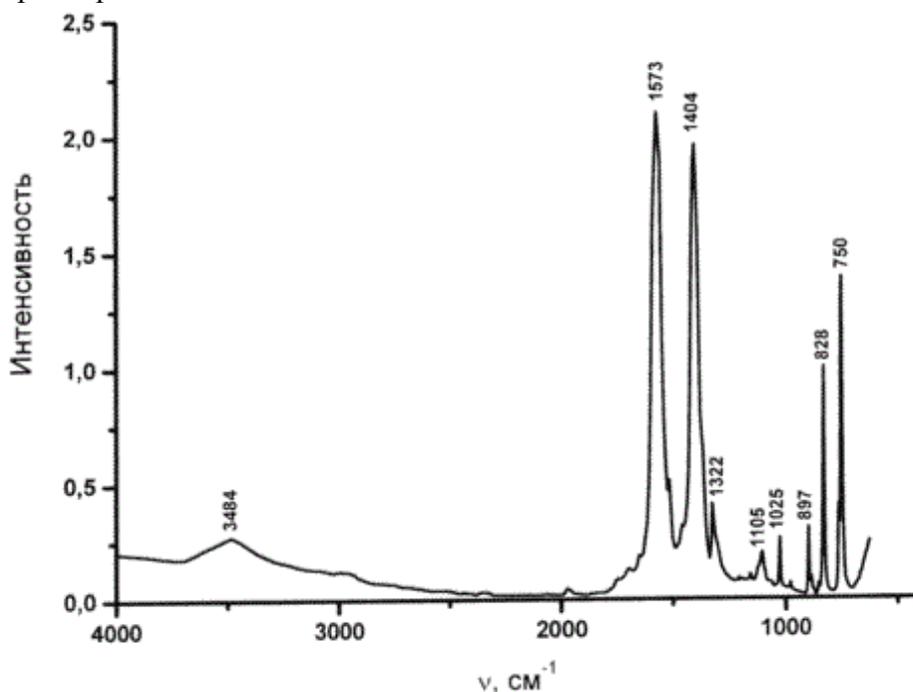
(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) (RU)

(54) Способ получения терефталевой кислоты из отходов полиэтилентерефталата

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения терефталевой кислоты (ТФК) из отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) (например, использованных бутылок разных цветов для напитков) и может быть использовано как для получения ТФК, так и для утилизации отходов ПЭТФ. Способ получения ТФК включает измельчение отходов ПЭТФ, выдержку их в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль/л азотной кислоты, при температуре 130-190°C в течение 5-24 ч, обработку раствором гидроксида натрия с образованием динатриевой соли ТФК и осаждение ТФК одноосновной минеральной кислотой с последующими фильтрацией, промывкой и сушкой. Преимуществами изобретения являются получение терефталевой кислоты из отходов полиэтилентерефталата без использования токсичных веществ, а также возможность использования его для утилизации отходов ПЭТФ без их



Фиг. 1

Изобретение относится к способу получения терефталевой кислоты (ТФК) из отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) (например, использованных бутылок разных цветов для напитков). Заявляемый способ включает измельчение отходов ПЭТФ, выдержку их в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль/л азотной кислоты, при температуре 130-190°C в течение 5-24 ч, обработку раствором гидроксида натрия с образованием динатриевой соли ТФК и осаждение ТФК одноосновной минеральной кислотой с последующими фильтрацией, промывкой и сушкой.

Известен способ получения ТФК омылением ПЭТФ, который используется при изготовлении пластиковых бутылок для напитков, благодаря чему он легкодоступен. Процесс омыления проводят путем нагревания тонких кусочков ПЭТФ со щелочами. Существует возможность провести омыление при комнатной температуре, для чего берут слабый раствор гидроксида натрия в 75%-ном растворе метанола. Продолжительность реакции примерно 1 месяц. Для быстроты процесса предложено использовать раствор гидроксида натрия в этиленгликоле, нагретом до кипения (195-200°C). [А.Оку, Л.-С. Ну, Е. Yamada. J. Appl. Polim. Sci. 1997. 63.595]. Недостатками способа являются длительность процесса и использование токсичных веществ: метанола - третий класс опасности по ГОСТ 12.1.007-76 и этиленгликоля - третий класс опасности [ГОСТ 12.1.005-88].

Известен также способ химической реутилизации отработанного ПЭТФ, особенно неклассифицируемой крошки от использованных бутылок из-под напитков, с целью деполимеризации ПЭТФ и получения ТФК и этиленгликоля [патент РФ №2263658, опубл. 10.11.2005, Бюл. №10]. Способ состоит из следующих этапов: отделения полиэтилентерефталатного компонента исходного сырья путем его перевода в хрупкую форму при помощи процессов кристаллизации, помола и последующего просеивания; непрерывного двухступенчатого гидролиза ПЭТФ, проводимого на первой ступени путем инъекции водяного пара в расплав полимера, а на второй ступени - путем осуществления реакции гидролиза продуктов первой ступени с гидроокисью аммония, после чего осуществляют осаждение ТФК из водного раствора продуктов гидролиза второй ступени неорганической кислотой и отделение ее фильтрацией. После этого извлекают этиленгликоль ректификацией раствора продуктов гидролиза второй ступени неорганической кислотой и отделение ТФК фильтрацией. Недостатком этого изобретения является то, что в конечных продуктах присутствует токсичное вещество, а именно этиленгликоль.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения ТФК, описанный в патенте РФ №2616299, опубл. 14.04.2017 в Бюл. №11. Это изобретение относится к способу щелочного гидролиза измельченных отходов ПЭТФ с

выделением ТФК. Способ включает обработку отходов ПЭТФ гидроксидом натрия в среде флотореагента при нагревании с образованием динатриевой соли ТФК, осаждением ТФК концентрированной соляной кислотой с последующими фильтрацией, промывкой и сушкой ТФК. Недостатком этого изобретения является использование флотореагента - оксаль Т-92, который представляет собой горючую легко воспламеняющуюся жидкость, обладает явно негативным воздействием на центральную нервную систему и накапливается в органах и тканях [ТУ 2452-029-05766801-94, ГОСТ 12.1.007-76].

Целью изобретения является получение терефталевой кислоты из отходов полиэтилентерефталата без использования токсичных веществ.

Технический результат достигается тем, что способ получения терефталевой кислоты из отходов полиэтилентерефталата включает измельчение, обработку гидроксидом натрия с образованием динатриевой соли терефталевой кислоты, осаждение терефталевой кислоты одноосновной минеральной кислотой с последующими фильтрацией, промывкой и сушкой, и отличается тем, что вначале измельченные отходы полиэтилентерефталата выдерживают в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль/л азотной кислоты, при температуре 130-190°C в течение 5-24 ч, а затем растворяют в растворе гидроксида натрия с концентрацией 0,5-1,0 моль/л.

Сущность изобретения поясняется чертежами, где показано следующее.

На фиг. 1 - ИК-спектр динатриевой соли ТФК $C_8H_4O_4Na_2$ [4].

На фиг. 2 - ИК-спектры осадков, полученных в результате упаривания растворов, образовавшихся при растворении в 0.5 моль/л растворе NaOH образца ПЭТФ зеленого цвета, выдержанных в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль/л азотной кислоты, при температуре 130°C при разных временах выдержки, где приняты следующие обозначения:

- 1 - время выдержки 5 ч,
- 2 - время выдержки 10 ч,
- 3 - время выдержки 24 ч.

На фиг. 3 - ИК-спектры осадков, полученных в результате упаривания растворов, образовавшихся при растворении в 0.5 моль/л NaOH образцов ПЭТФ зеленого цвета, выдержанных в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль/л азотной кислоты, в течение 5 ч при разных температурах, где приняты следующие обозначения:

- 4 - температура 130°C,
- 5 - температура 150°C,
- 6 - температура 170°C,
- 7 - температура 190°C.

На фиг. 4 - ИК-спектры осадков, полученных в результате упаривания растворов, образовавшихся при растворении в 0.5 моль/л NaOH образцов ПЭТФ, выдержанных в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль/л азотной кислоты, при температуре 190°C в течение 24 ч, где приняты следующие обозначения:

- 8 - цвет образца ПЭТФ зеленый,
- 9 - цвет образца ПЭТФ коричневый,
- 10 - цвет образца ПЭТФ голубой.

На фиг. 5 - ИК-спектры образцов ТФК, полученных в результате добавления 12 моль/л HNO_3 и 24%-ного раствора HCl к раствору, образовавшемуся при растворении в 0.5 моль/л NaOH образцов ПЭТФ зеленого цвета, выдержанных в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль/л азотной кислоты, при температуре 190°C в течение 24 ч, а также ИК-спектр ТФК, приведенный в базе данных NIST [4], где приняты следующие обозначения:

11 - добавление 12 моль/л HNO_3 к раствору, образовавшемуся при растворении в 0.5 моль/л NaOH образцов ПЭТФ зеленого цвета, выдержанных в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль/л азотной кислоты, при температуре 190°C в течение 24 ч.

12 - добавление 24%-ного раствора HCl к раствору, образовавшемуся при растворении в 0.5 моль/л NaOH образцов ПЭТФ зеленого цвета, выдержанных в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль/л азотной кислоты, при температуре 190°C в течение 24 ч.

13 - ИК-спектр ТФК, приведенный в базе данных NIST [4].

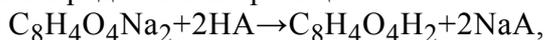
На фиг. 6 - Порошковые дифрактограммы образцов ТФК, полученных при добавлении раствора 12 моль/л HNO_3 и 24%-ного раствора HCl к раствору, образовавшемуся при растворении в 0.5 моль/л NaOH образцов ПЭТФ зеленого цвета, выдержанных в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль/л азотной кислоты, при температуре 190°C в течение 24 ч, а также порошковая рентгенограмма ТФК, приведенная в базе данных JCPDS [5], где приняты следующие обозначения:

14 - добавление 12 моль/л HNO_3 к раствору, образовавшемуся при растворении в 0.5 моль/л NaOH образцов ПЭТФ зеленого цвета, выдержанных в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль/л азотной кислоты, при температуре 190°C в течение 24 ч.

15 - добавление 24%-ного раствора HCl к раствору, образовавшемуся при растворении в 0.5 моль/л NaOH образцов ПЭТФ зеленого цвета, выдержанных в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль/л азотной кислоты, при температуре 190°C в течение 24 ч.

16 - порошковая рентгенограмма ТФК, приведенная в базе данных JCPDS [5].

Способ осуществляется следующим образом. Вначале процесса измельченные отходы ПЭТФ выдерживают в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль/л азотной кислоты, при температуре $130\text{-}190^\circ\text{C}$ в течение 5-24 ч, а затем осуществляют обработку раствором 0,5-1,0 моль/л гидроксида натрия с образованием динатриевой соли ТФК и осаждение ТФК одноосновной минеральной кислотой с последующими фильтрацией, промывкой и сушкой. В результате выдержки в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль/л азотной кислоты, при температурах $130\text{-}190^\circ\text{C}$ все частицы отходов ПЭТФ разных цветов меняют свой цвет на белый, теряют прозрачность и становятся очень хрупкими. При обработке этих продуктов растворами NaOH с концентрацией 0,5-1,0 моль/л образуются желтые растворы динатриевой соли ТФК, что подтверждается ИК-спектрами осадков, полученных в результате упаривания полученных растворов, и сравнением их с ИК-спектром динатриевой соли ТФК, приведенным в базе данных NIST [4] (см. фиг. 1-4). Далее проводят осаждение ТФК одноосновной минеральной кислотой с последующими фильтрацией, промывкой и сушкой. Образование ТФК из растворов динатриевой соли ТФК путем добавления одноосновных кислот может быть представлено реакцией:



где А - NO_3^- , Cl^- .

Для образовавшихся осадков также были получены ИК спектры и порошковые дифрактограммы (см. фиг. 5 и 6). Их сравнение с ИК-спектром и порошковой дифрактограммой ТФК, приведенными в базах данных NIST и JCPDS [4, 5], подтверждает получение ТФК заявляемым способом.

Преимуществом предлагаемого способа является получение терефталевой кислоты из отходов полиэтилентерефталата без использования токсичных веществ, а также возможность использования его для утилизации отходов ПЭТФ без их предварительного деления по цветовой гамме.

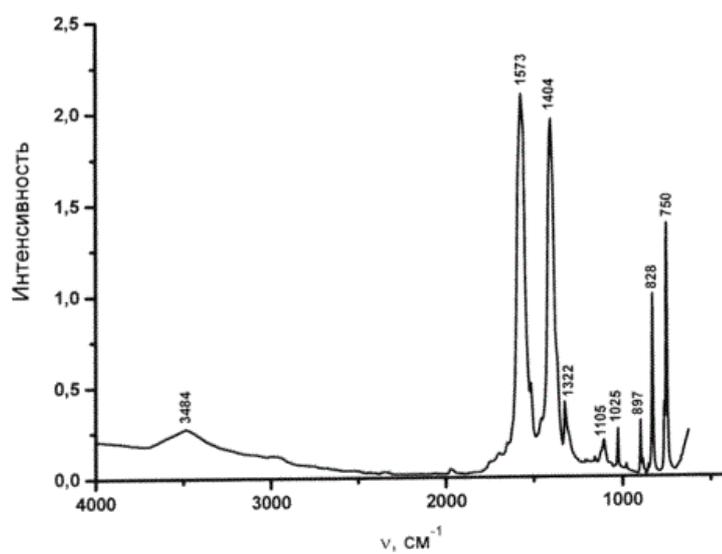
Литература

1. А.Оку, Л.-С. Ну, Е. Yamada. J. Appl. Polim. Sci. 1997. 63.595.
2. Патент РФ №2263658, опубл. 10.11.2005 в Бюл. №10.
3. Патент РФ №2616299, опубл. 14.04.2017 в Бюл. №11.
4. База данных NIST Standard Reference Database Number 69 // <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
5. JCPDS - Inter. Centre for Diffraction Data. PDF 00-031-1916, ТФК.

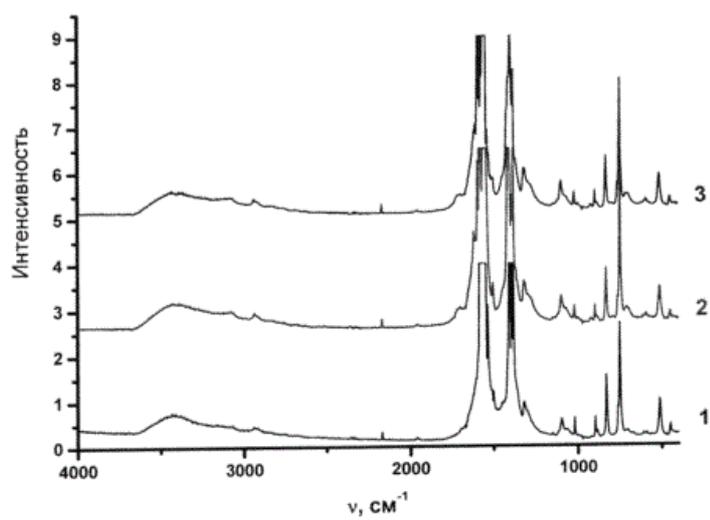
Формула изобретения

Способ получения терефталевой кислоты из отходов полиэтилентерефталата, включающий измельчение, обработку гидроксидом натрия с образованием динатриевой соли терефталевой кислоты, осаждение терефталевой кислоты одноосновной минеральной кислотой с последующими фильтрацией, промывкой и сушкой, отличающийся тем, что вначале измельченные отходы полиэтилентерефталата выдерживают в нитрирующей атмосфере, полученной в

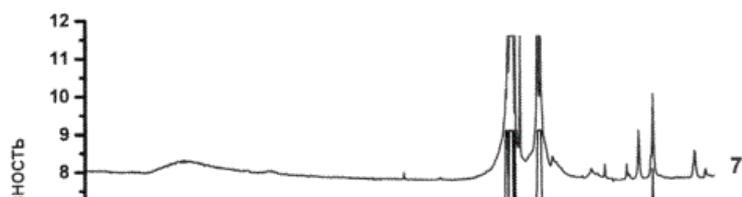
результате испарения 12 моль/л азотной кислоты, при температуре 130-190°C в течение 5-24 ч, а затем растворяют в растворе гидроксида натрия с концентрацией 0,5-1,0 моль/л.

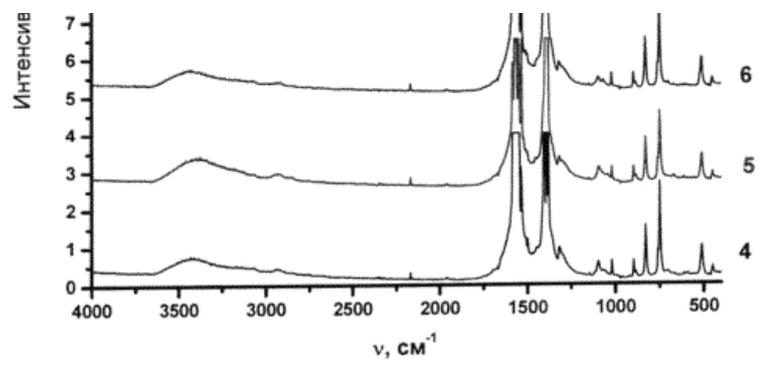


Фиг. 1

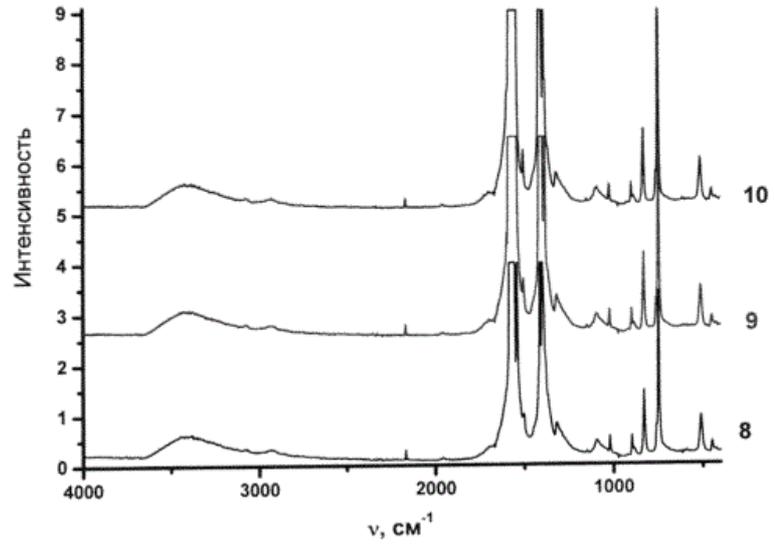


Фиг. 2

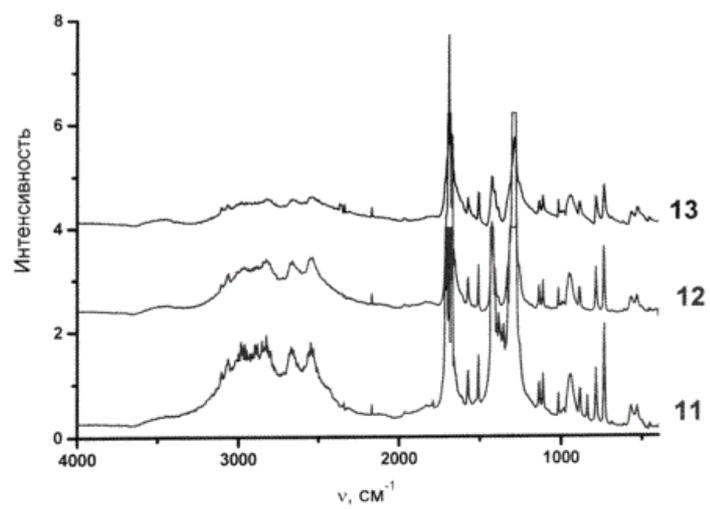




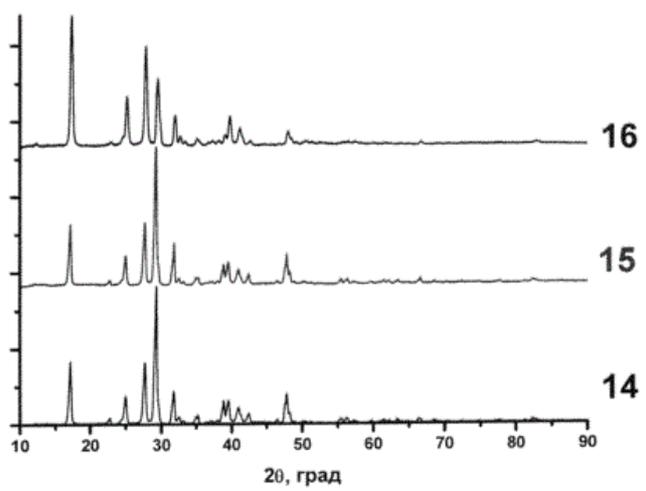
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6