

УДК 661.744.24

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ  
КИСЛОТЫ ИЗ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING  
TEREPHTHALIC ACID FROM WASTE POLYETHYLENE  
TEREPHTHALATE**

**Н.А. Лихачева, В.Н. Белякова, О.Б. Прозорова**

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
филиал, г. Салават, Российская Федерация**

**Natalia N. Likhacheva, Veronika N. Belyakova, Olga B. Prozorova**

**Ufa State Petroleum Technological University  
Branch, Salavat, Russian Federation**

**e-mail: likhacheva\_n@mail.ru**

**Аннотация.** Большинство полиэфирных смол изготавливаются из сырья, которое постоянно дорожает и имеет относительно большой спрос на рынке. Соответственно, извлечение этого сырья из лома, отходов и использованной продукции является важным экономическим, а также экологическим фактором. Одним из широко используемых полиэфиров является полиэтилентерефталат (ПЭТФ), изготовленный из терефталевой кислоты (ТФК) и этиленгликоля.

Проблема рециркуляции ПЭТФ привлекает внимание широкого круга исследователей в связи с тем, что молекулы этого полимера имеют слишком большой размер для их естественного разложения в природе. Продолжается поиск путей осуществления химического процесса трансформации ПЭТФ в мономеры. В статье рассматривается возможность переработки изготовленных из ПЭТФ бутылок щелочным гидролизом с целью

деполимеризации их в мономеры (ТФК). Рассмотрен процесс щелочного гидролиза гидроксидом натрия и влияние на него таких факторов, как растворитель и концентрация щелочи. Подобраны оптимальные условия ведения процесса. Предложена технологическая схема производства.

**Abstract.** Most polyester resins are made from raw materials that are constantly becoming more expensive and have a relatively high demand in the market. Accordingly, the extraction of this raw material from scrap, waste and used products is an important economic as well as environmental factor. One of the widely used polyesters is polyethylene terephthalate (PET), made from terephthalic acid (TFC) and ethylene glycol.

The problem of pet recycling attracts the attention of a wide range of researchers due to the fact that the molecules of this polymer are too large for their natural decomposition in nature. The search for ways to implement the chemical process of pet transformation into monomers continues. The article deals with the processing of pet bottles by alkaline hydrolysis in order to depolymerize them into monomers (TFC). The process of alkaline hydrolysis with sodium hydroxide and the influence of such factors as the solvent and the concentration of alkali on it are considered. The optimal conditions for conducting the process have been selected. The technological scheme of production is offered.

**Ключевые слова:** полиэтилентерефталат; терефталевая кислота; щелочной гидролиз; рециклинг; переработка отходов; полимер

**Key words:** polyethylene terephthalate; terephthalic acid; alkaline hydrolysis; recycling; waste processing; polymer

Пластмассы составляют большую часть отходов, объем и ассортимент которых увеличивается с каждым годом. Большинство пластмасс не подвергаются естественному разложению в природе, либо этот процесс занимает сотни лет. Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – один из

универсальных полимеров, широко используемый в производстве высокопрочных волокон, различных видов упаковки, в том числе бутылок. Широкое распространение пищевой упаковки из ПЭТФ объясняется его безопасностью для здоровья человека. Следует отметить, что ПЭТФ не создает прямой угрозы для окружающей среды, но в силу своей значительной доли в объеме бытовых отходов и высокой устойчивости к атмосферным и биологическим агентам рассматривается как вредный материал. Таким образом, переработка ПЭТФ не только служит частичным решением проблемы твердых бытовых отходов, но и способствует сохранению сырьевых нефтехимических продуктов [1].

Одним из самых широко используемых методов переработки ПЭТФ является химическая рециркуляция, включающая в себя процесс полной деполимеризации ПЭТФ в мономеры или частичной деполимеризации в олигомеры. Таким образом, процесс приводит к образованию сырья (мономеров), из которого изготовлен полимер, и нет необходимости в дополнительных источниках (мономерах) для производства ПЭТФ.

Терефталевая кислота является важнейшим мономером в производстве пластификаторов, полиэфиров, алкидных смол и других полимерных материалов. Полиэфиры надежно закрепились в технике и быту. Они обладают большой прочностью, относительной термостойкостью, а также высокими диэлектрическими характеристиками [2].

Среди различных типов полимеров полиэфиры наиболее просты в химической переработке, потому что эфирные мостики полимерных цепей легко вступают в реакцию с различными нуклеофильными реагентами, давая высокий выход полезных продуктов. Хотя все полиэфиры могут быть переработаны по этой схеме, на практике ПЭТФ является единственным, подвергаемым вторичной переработке ввиду простоты сбора и огромного количества использованных бутылок, волоконного утиля и фотопленок. Химическая переработка ПЭТФ позволяет удалить любой загрязнитель, даже прикрепленный к полимерной цепи [3]. Химические процессы,

применяемые в переработке ПЭТФ, можно разделить на шесть групп: метанолиз, гликолиз, гидролиз, аммонолиз, аминолиз и другие методы [4, 5].

На первом этапе исследований целью являлось получение терефталевой кислоты из отходов полиэтилентерефталата в лабораторных условиях. Данная работа включала в себя:

- изучение влияния природы растворителя на щелочной гидролиз полиэтилентерефталата;
- исследование влияния концентрации щелочи на процесс деструкции полиэтилентерефталата;
- исследование базовых физико-химических свойств полученной терефталевой кислоты.

В работе в качестве сырья для синтеза терефталевой кислоты использовались: полиэтилентерефталат, являющийся бытовым отходом; раствор гидроксида натрия; раствор этиленгликоля, полученный при разложении полиэтилентерефталата, не участвует в реакции, но является растворителем.

Полиэтилентерефталат подвергали щелочному гидролизу при атмосферном давлении и температуре 180–190 °С. В ходе эксперимента варьировали концентрацию щелочного раствора, также производилась замена растворителя (воды) на этиленгликоль.

В результате реакции образуется натриевая соль терефталевой кислоты (ТФК). Чистую ТФК выделяли, обрабатывая реакционную смесь серной кислотой.

Материальные балансы проведенных экспериментов представлены в таблицах 1 и 2.

**Таблица 1.** Материальные балансы и свойства полученных терефталевых кислот в растворителе воде

Показатель процесса	Количество растворителя воды, мл			
	120	120	120	120
	Содержание щелочи, % масс.			
	8,45	9,22	9,97	10,71
Взято: сырье, %	100	100	100	100
Получено: продукт, %	66,44	68,56	68,94	69,78
Непрореагировавший ПЭТ	27,24	25,76	24,14	24,05
Потери, %	6,32	5,68	6,92	6,17
Итого:	100	100	100	100

**Таблица 2.** Материальные балансы и свойства полученных терефталевых кислот в растворителе этиленгликоле

Показатель процесса	Количество растворителя этиленгликоля, мл			
	120	120	120	120
	Содержание щелочи, % масс.			
	8,45	9,22	9,97	10,71
Взято: сырье, %	100	100	100	100
Получено: продукт, %	84,67	85,98	86,91	85,95
Непрореагировавший ПЭТ	9,52	8,4	7,43	8,14
Потери, %	5,81	5,62	5,66	5,91
Итого:	100	100	100	100

О чистоте полученных продуктов судили по кислотному числу. Оно изменялось в пределах 672,12–675,62, что соответствует ГОСТ 247731 «Кислота терефталевая».

Проведенные исследования показывают принципиальную возможность получения вторичной терефталевой кислоты из полиэтилентерефталата путем омыления эфиров при нагревании их со щелочами, а также указывают на преимущество растворителя этиленгликоля по сравнению с водой.

Оптимальными условиями проведения процесса щелочного гидролиза ПЭТФ являются:

- температура – 190 °С;
- давление – 1 МПа;
- количество растворителя – 3,16 мл/г ПЭТФ;
- концентрация щелочи – 9,97 % масс.

На основании проведенных лабораторных исследований была предложена технология получения ТФК из вторичного ПЭТФ. Данная технология включает в себя несколько этапов (рисунок 1):

- в реакторе при температуре 180–190 °С и давлении 1 МПа в течение 1 ч осуществляется перемешивание ПЭТФ с раствором гидроксида натрия в этиленгликоле;

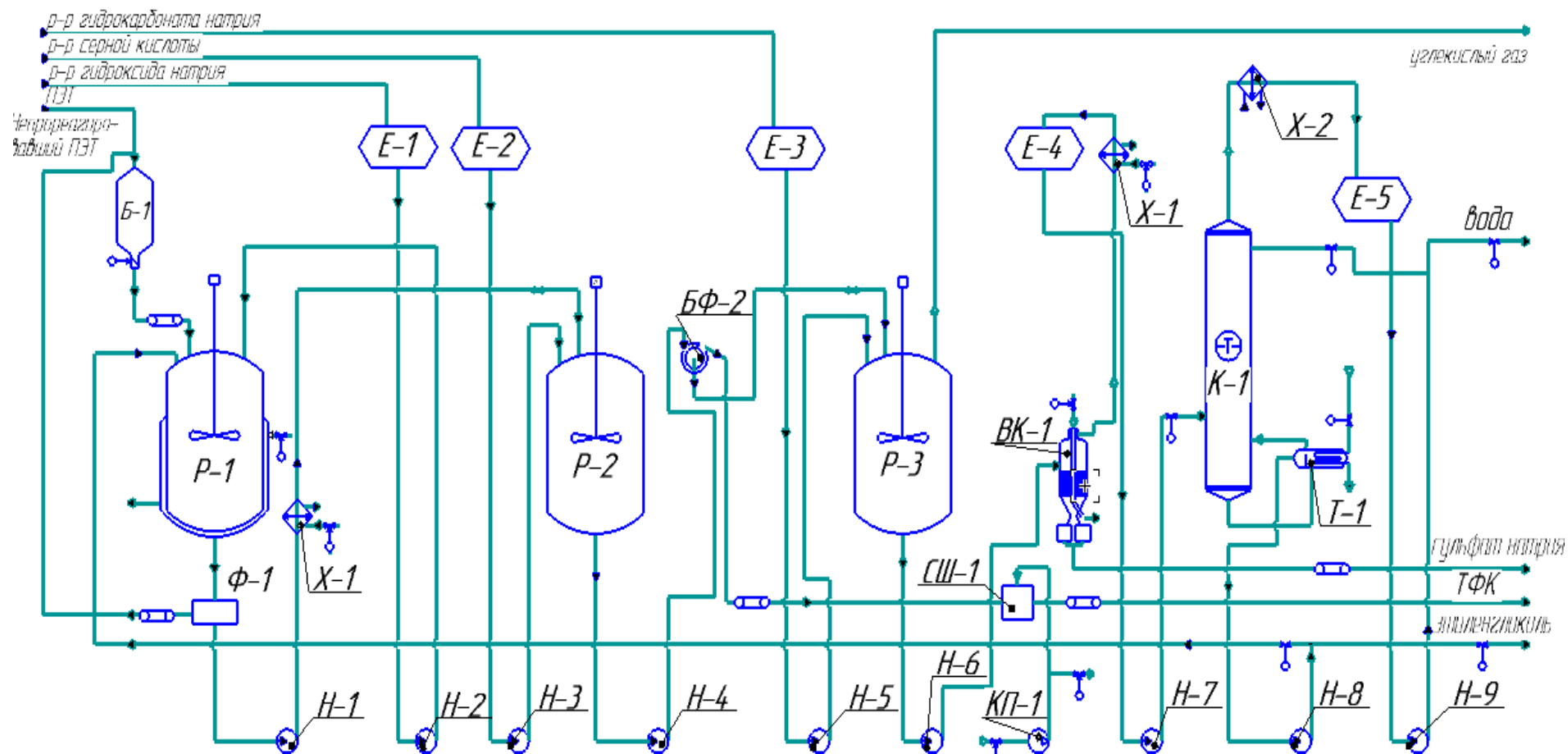
- отделение непрореагировавшего ПЭТФ от раствора. Осуществляется при температуре не ниже 150 °С, т.к. ниже этой температуры терефталат натрия плохо растворяется в воде и в виде твердых кристаллов соли отделяется вместе с непрореагировавшим ПЭТ;

- получение терефталевой кислоты путем смешения раствора отделенного от ПЭТФ с раствором серной кислоты. Температура ведения процесса 40–50 °С;

- отделение терефталевой кислоты от этиленгликоля и воды проводят фильтрацией в барабанном вакуум-фильтре;

- разделение смеси этиленгликоля с водой проводят в разделительной колонне при температуре 200 °С, где часть этиленгликоля возвращается на первый этап переработки для размягчения ПЭТФ.

В реактор Р-1 из бункера Б-1 поступает измельченный полиэтилентерефталат, из емкости Е-1 насосом Н-2 закачивается гидроксид натрия с концентрацией щелочи 19,07 моль/л, туда же закачивается оборотный этиленгликоль с температурой 206 °С. В реакторе Р-1 происходит процесс разложения полиэтилентерефталата при температуре 210 °С и давлении 101,3 кПа.



Б-1 – бункер-накопитель; БФ-1 – барабанный фильтр; ВК-1 – выпариватель-кристаллизатор; Е-1,2,3,4,5 – емкости; К-1 – колонна ректификационная; КП-1,2 – компрессоры; Н-1,2,3,4,5,6,7,8,9 – насосы; Р-1,2,3 – реакторы; СШ-1 – сушильный аппарат; Т-1 – теплообменник; Х-1,2,3 – холодильник-конденсатор; Ф – фильтр

**Рисунок 1.** Принципиальная технологическая схема процесса получения терефталевой кислоты из вторичного полиэтилентерефталата

Для поддержания температуры процесса, в силу экзотермичности целевой реакции, реактор Р-1 снабжен рубашкой, в который подается водяной пар с давлением 2,4 МПа.

Из реактора Р-1 смесь подается на фильтр Ф-1, где происходит отделение непрореагировавшего ПЭТФ от раствора. Раствор после Ф-1 охлаждается в холодильнике Х-2 до температуры 30 °С и отправляется на получение терефталевой кислоты в реактор Р-2, в котором при температуре не более 60 °С и давлении 101,3 кПа происходит выделение ТФК из терефталата натрия под действием серной кислотой, которая подается насосом Н-3 из емкости Е-2.

Смесь продуктов реакции из реактора Р-2 насосом Н-4 откачивается в вакуумный барабанный фильтр БФ-1, где происходит отделение терефталевой кислоты от жидкой части смеси. Далее ТФК поступает на просушку в сушилку СШ-1, куда компрессором КП-1 подается воздух. Просушенная ТФК выводится с установки в качестве готового продукта.

Отделенный раствор из БФ-1 поступает в реактор Р-3, где происходит нейтрализация непрореагировавшей серной кислоты содой, которая поступает в реактор насосом Н-5 из емкости Е-2. В результате образуется углекислый газ, сбрасываемый в атмосферу, и сульфат натрия.

Раствор из реактора Р-3 насосом Н-6 поступает в межтрубное пространство выпаривателя-кристаллизатора ВК-1, в трубное пространство которого подается водяной пар. Полученный сульфат натрия выводится с установки в качестве побочного продукта.

Образовавшаяся смесь воды и этиленгликоля подается в отпарную колонну К-1. Сверху колонны выводятся водяные пары, которые конденсируются в холодильнике Х-3. Водный конденсат поступает в емкость Е-4, из которой насосом Н-8 откачивается в канализацию сточных вод. С низа колонны К-1 насосом Н-7 откачивается этиленгликоль, часть которого, подогреваясь в теплообменнике Т-1 водяным паром, возвращается в куб колонны К-1 в качестве орошения, другая часть



поступает в реактор Р-1. Балансовое количество ЭГ выводится с установки.

Для оценки экономической целесообразности производства терефталевой кислоты из вторичного полиэтилентерефталата был проведен ориентировочный расчет технико-экономических показателей.

По результатам расчета выявлено, что:

- капитальные затраты данного проекта составят 38,4 млн руб.;
- прибыль составит около 320 млн руб.;
- срок окупаемости проекта составит около 2,5 года.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сказать, производство целесообразно не только технологически, но и экономически.

### **Вывод**

В настоящее время в России не развита отрасль получения терефталевой кислоты из вторичного полиэтилентерефталата. Разработка и внедрение данной технологии поможет решить проблему загрязнения окружающей среды и экономии ресурсов. Исследования подтвердили, что используя рециклинг, можно получать материалы с характеристиками, близкими к характеристикам первичного исходного материала. Стабильность поступления, свободная доступность и большой объем отходов ПЭТФ делают его вторичную переработку вполне рентабельной.

### **Список используемых источников**

1. Петов Н.А. Полимерные отходы: оценка образования и пути переработки // Твердые бытовые отходы. 2008. № 8 (26). С. 46-49.
2. Лихачева Н.А., Лунева Н.А., Рыжикова И.А. Разработка технологии получения диоктилтерефталатового пластификатора на основе отходов нефтехимии // Интеграция науки и образования в вузах нефтегазового профиля – 2016: матер. междунар. науч.-методич. конф. Уфа: УГНТУ, 2016. С. 153-156.

3. Ишалина О.В., Лакеев С.Н., Миннигулов Р.З. Анализ методов переработки отходов полиэтилентерефталата // Промышленное производство и использование эластомеров. 2015. № 3. С. 39-48.

4. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика. СПб.: Научные основы и технологии, 2012. 640 с.

5. Paszun D., Szychaj T. Chemical Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate) // Industrial and Engineering Chemistry Research. 1997. Vol. 36. No. 4. P. 1373-1383.

### References

1. Petov N.A. Polimernye otkhody: otsenka obrazovaniya i puti pererabotki [Polymer Waste: Assessment of Formation and Ways of Processing]. *Tverdye bytovye otkhody – Municipal Solid Waste*, 2008, No. 8 (26), pp. 46-49. [in Russian].

2. Likhacheva N.A., Luneva N.A., Ryzhikova I.A. Razrabotka tekhnologii polucheniya dioktiltereftalatovogo plastifikatora na osnove otkhodov neftekhimii [Development of Technology for Dioctyl Terephthalate Plasticizer Based on Petrochemical Waste]. *Materialy mezhdunarodnoi nauchno-metodicheskoi konferentsii «Integratsiya nauki i obrazovaniya v vuzakh neftegazovogo profilya – 2016»* [Materials of the International Scientific-Methodical Conference «Integration of Science and Education in Universities of Oil and Gas Profile – 2016»]. Ufa, UGNTU Publ., 2016, pp. 153-156. [in Russian].

3. Ishalina O.V., Lakeev S.N., Minnigulov R.Z. Analiz metodov pererabotki otkhodov polietilentereftalata [Analysis Methods of Recycling Polyethylene Terephthalate]. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov – Industrial Production and Use Elastomers*, 2015, No. 3, pp. 39-48. [in Russian].

4. Shaiers Dzh. *Retsikling plastmass: nauka, tekhnologii, praktika* [Plastics Recycling: Science, Technology, Practice]. Saint-Petersburg, Nauchnye osnovy i tekhnologii Publ., 2012. 640 p. [in Russian].

5. Paszun D., Sychaj T. Chemical Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1997, Vol. 36, No. 4, pp. 1373-1383.

### **Сведения об авторах**

#### **About the authors**

Лихачева Наталья Анатольевна, канд. хим. наук, доцент кафедры химико-технологических процессов, УГНТУ, филиал, г. Салават, Российская Федерация

Natalia A. Likhacheva, Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor of Chemical and Technological Processes Department, USPTU, Branch, Salavat, Russian Federation

e-mail: likhacheva\_n@mail.ru

Белякова Вероника Николаевна, магистрант кафедры химико-технологических процессов, УГНТУ, филиал, г. Салават, Российская Федерация

Veronika N. Belyakova, Undergraduate Student of Chemical and Technological Processes Department, USPTU, Branch, Salavat, Russian Federation

e-mail: prostvera@mail.ru

Прозорова Ольга Борисовна, канд. техн. наук, доцент кафедры химико-технологических процессов, УГНТУ, филиал, г. Салават, Российская Федерация

Olga B. Prozorova, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of Chemical and Technological Processes Department, USPTU, Branch, Salavat, Russian Federation

e-mail: obprozorova2011@mail.ru