การนำกรดเทเรฟทาลิกจากขวดพีอีทีที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่

นายเจษฎา เจนรักมาตุภูมิ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมี สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-637-319-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I18780714

RECLAMATION OF TEREPHTHALIC ACID FROM USED PET BOTTLES

Mr. Jessada Chenrukmatupoom

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry
Multidisciplinary Program of Petrochemistry and Polymer
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1997

ISBN 974-637-319-6

Thesis Title	RECLAMATION OF TEREPHTHALIC ACID FROM USED PET BOTTLES
By	Mr. Jessada Chenrukmatupoom
Department	Petrochemistry
Thesis Advisor	Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

..... Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis committee

..... Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

..... Member

(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

..... Member

(Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)

..... Member

(Assistant Professor Prapaipit Chamsuksai Ternai, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

เจษฎา เจนรักมาตุภูมิ : การนำกรดเทเรฟทาลิกจากขวดพีอีทีที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่
(RECLAMATION OF TEREPHTHALIC ACID FROM USED PET BOTTLES)
อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. โสภณ เริงสำราญ, 62 หน้า. ISBN 974-637-319-6

การนำกรดเทเรฟทาลิกจากขวดพีอีทีที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ทำได้โดยวิธีไฮโดรไลซิสในภาวะที่เป็นด่างและเป็นกลาง การศึกษาในภาวะที่เป็นด่างกระทำโดยแปรค่าปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยา สำหรับในภาวะที่เป็นกลางศึกษาโดยแปรค่าอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโครปีและคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนท์ จากการศึกษาพบว่าภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในภาวะที่เป็นด่างคือ ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อพีอีทีเท่ากับ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส และเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยา 1 นาที ในขณะที่การไฮโดรไลซิสในภาวะที่เป็นกลาง ภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาคือ อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที ปริมาณของกรดเทเรฟทาลิกที่ได้เท่ากับ 97.4 และ 96.5 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

ในกรณีที่มีพีวีซีผสมอยู่กับพีอีที พบว่า พีวีซีไม่มีผลกระทบต่อการนำกรดเทเรฟทาลิกกลับมาใช้ใหม่โดยวิธีทั้งสอง.

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ **ลายมือชื่อนิสิต** .....
สาขาวิชา ปิโตรเคมี **ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา** .....
ปีการศึกษา 2540 **ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม** –

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C785050 : MAJOR PETROCHEMISTRY
KEY WORD:
RECLAMATION / POLYETHYLENE TEREPHTHALATE / TEREPHTHALIC ACID
JESSADA CHENRUKMATUPOOM : RECLAMATION OF TEREPHTHALIC ACID FROM USED PET BOTTLES THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. SOPHON ROENGSUMRAN, Ph.D., 62 pp. ISBN 974-637-319-6

PET bottles were hydrolysed under either basic or neutral conditions to reclaim terephthalic acid. Studies in basic media were done by varying NaOH content, temperature and reaction time. Neutral conditions were studied by varying temperature and reaction time. Products were characterised by their FT-IR and ^{13}C-NMR spectra. The optimum conditions for basic media were found to be 50 %w/w (NaOH/PET) at 210°C for 1 minutes, whereas, in neutral condition, 270°C for 5 minutes was required. Terephthalic acid was obtained in 97.4 and 96.5 %yield, respectively.

In case of PVC mixed with PET, it was found that PVC did not affect either of the terephthalic acid reclaiming methods.

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGEMENTS

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

The author wishes to express deepest gratitude to his advisor, Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D., for being generous, understanding and encouraging throughout the course of this research. Special thanks are also offered to Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D. for his generous guidance and helpfulness.

In addition, he is grateful to Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D. , Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D. and Assistant Professor Prapaipit Chamsuksai Ternai, Ph.D., serving as chairman and members of his thesis committee, respectively, for their valuable comments. He thanks Dr. Roderick W. Bates for correction of the English.

He also thanks Chulalongkorn University and the National Science & Technology Development Agency (NSTDA) for financial support.

He appreciates the help with NMR and FT-IR experiments from the Chemistry Department, Chulalongkorn University.

The author would like to express his gratitude to his family for their support throughout his entire education. And thanks also due to everyone who has contributed suggestion and supporting during this research.

CONTENTS

Pages

ABSTRACT IN THAI..... iv
ABSTRACT IN ENGLISH..... v
ACKNOWLEDGMENTS..... vi
CONTENTS..... vii
LIST OF TABLES..... ix
LIST OF FIGURES..... x
ABBREVIATIONS..... xii
CHAPTER I : INTRODUCTION..... 1
Objective and Scope of the Research..... 4
CHAPTER II : THEORETICAL CONSIDERATION..... 5
2.1 Overview of municipal plastic wastes..... 5
2.1.1 Municipal Solid Wastes (MSW)..... 5
2.1.2 Plastic Code..... 7
2.1.3. Type of Plastic Waste..... 8
2.1.4 Separation of Plastic Waste..... 9
2.1.5 Plastic Recycling..... 17
2.2 Chemical Recycling..... 18
2.2.1 Chemical and Thermal Depolymerization..... 19
2.2.2 Pyrolytic Liquefaction and Gasification..... 20
2.3 Material Profiles..... 22
2.3.1 Polyethylene terephthalate (PET)..... 22
2.3.2 Terephthalic acid and Dimethyl terephthalate. 24
2.4 Previous works..... 27

CONTENTS (Continued)

Pages

CHAPTER III : EXPERIMENT 30

3.1 Materials 30

3.2 Apparatus and Instruments 31

3.3 Procedures 34

3.3.1 Saponification method for reclamation of terephthalic acid 34

3.3.2 Neutral hydrolysis method for reclamation of terephthalic acid 35

3.3.3 Terephthalic acid reclamation from mixed polyethylene terephthalate and polyvinyl chloride 36

3.3.4 Product characterisation 36

CHAPTER IV : RESULTS AND DISCUSSIONS 38

CHAPTER V : CONCLUSION 52

REFERENCES 54

APPENDICES 58

A1 FT-IR spcectrum of terephthalic acid 59

A2 ^{13}C-NMR spectrum of terephthalic acid 60

B Calculation of theoretical weight of terephthalic acid from the PET depolymerization 61

VITA 62

LIST OF TABLES

Table *Pages*

1.1 Imported-exported polyethylene terephalate in primary form..... 3

1.2 Imported terephthalic acid between 1992 and 1996..... 3

1.3 Imported dimethyl terephthalate between 1992 and 1996..... 3

4.1 % yield of PTA in saponification with various NaOH contents.... 39

4.2 % yield of PTA in saponification with various temperatures..... 40

4.3 % yield of PTA in saponification with various reaction times..... 41

4.4 % yield of PTA in saponification with various reaction time (economic aspects)..... 42

4.5 % yield of PTA in neutral hydrolysis with various temperatures....44

4.6 % yield of PTA in neutral hydrolysis with various reaction times..45

4.7 % yield of PTA in neutral hydrolysis and saponification when mixed PVC and PET was used..... 49

4.8 acid number in mg KOH/g of terephthalic acid..... 51

5.1 Comparison of saponification and neutral hydrolysis methods..... 52

LIST OF FIGURES

Figure		*Pages*
1.1	Materials generated in MSW by weight	1
2.1	Plastic materials in post-consumer waste	6
2.2	Product categories of post-consumer waste	7
2.3	Plastics recycling by number	7
2.4	The densities of 5 most frequent bulk plastics	10
2.5	Theoretical four-stage sink-float scheme for separating waste plastics mixture	10
2.6	Electrostatic separation process	11
2.7	Triboelectric charging sequence	12
2.8	Three main detector systems are used in typical separation and sorting setups	15
2.9	Typical automated sorting system for plastic bottles and optical scanning devices	15
2.10	Alternative depolymerization routes	18
2.11	Manufacture of polyethylene terephthalate	22
2.12	Chemical structures of terephthalic acid and derivatives	24
2.13	Catalytic, liquid-phase oxidation of *p*-xylene to terephthalic acid by the Amoco Process	26
3.1	Reactor with heater removed	31
3.2	Reactor fitting	32
3.3	DIN microprocessor-based auto-tuning control	33
4.1	The saponification of PET	38
4.2	% yield of PTA vs NaOH content	39
4.3	% yield of PTA vs temperature	40

LIST OF FIGURES (Continued)

Figure		*Pages*
4.4	% yield of PTA vs reaction time	41
4.5	% yield of PTA vs reaction time (economic aspects)	42
4.6	Neutral hydrolysis of PET	44
4.7	Temperature versus reaction time	45
4.8	Schematic diagram for reclaiming PTA in continuous process	47
A1	FT-IR spectrum of terephthalic acid	59
A2	^{13}C-NMR spectrum of terephthalic acid	60
B	PET depolymerization	61

ABBEVIATIONS

PET	=	Polyethylene terephthalate
PVC	=	Polyvinyl chloride
PE	=	Polyethylene
PP	=	Polypropylene
PS	=	Polystyrene
HDPE	=	High density polyethylene
TPA	=	Terephthalic acid
PTA	=	Purified terephthalic acid
DMT	=	Dimethyl terephthalate
MSW	=	Municipal solid waste