

การนำกรดเทรฟทาลิกจากขวดฟือที่ที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่

นายเจษฎา เจนร์กมาตุภูมิ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมี สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-637-319-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**RECLAMATION OF TEREPHTHALIC ACID  
FROM USED PET BOTTLES**

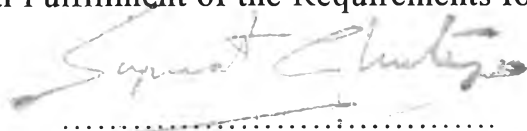
**Mr. Jessada Chenrukmatupoom**

**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.

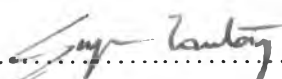
---

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**



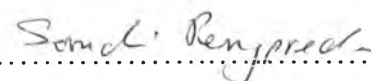
..... Chairman  
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)




..... 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.)


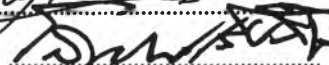
พิมพ์ต้นฉบับบทความวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

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

การนำกรดเทเรพทาลิกจากขวดพลาสติคที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ทำได้โดยวิธีไฮโดรไลซิสในภาวะที่เป็นต่าง และเป็นกลาง การศึกษาในภาวะที่เป็นต่างกระทำโดยแปรค่าปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยา สำหรับในภาวะที่เป็นกลางศึกษาโดยแปรค่าอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยา ผลลัพธ์ที่ได้สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีและคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ จากการศึกษาพบว่าภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในภาวะที่เป็นต่างคือ ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อพลาสติคเท่ากับ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส และเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยา 1 นาที ในขณะที่การไฮโดรไลซิสในภาวะที่เป็นกลาง ภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาคือ อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที ปริมาณของกรดเทเรพทาลิกที่ได้เท่ากับ 97.4 และ 96.5 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

ในกรณีที่มีพิวิชีผสมอยู่กับพลาสติค พบว่า พิวิชีไม่มีผลกระทบต่อกรนำกรดเทเรพทาลิกกลับมาใช้ใหม่โดยวิธีทั้งสอง.

ภาควิชา ..... สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์ .....  
สาขาวิชา ..... ปิโตรเคมี .....  
ปีการศึกษา ..... 2540 .....

ลายมือชื่อนิสิต .....  .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ..... - .....

## 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  $^{13}\text{C}$ -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..... สาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์.....

สาขาวิชา..... ปี โครเคมี.....

ปีการศึกษา..... 2540.....

ลายมือชื่อนิสิต..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

## ACKNOWLEDGEMENTS



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

	<i>Pages</i>
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)

	<i>Pages</i>
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 spectrum of terephthalic acid.....	59
A2 <sup>13</sup> 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

<i>Table</i>	<i>Pages</i>
1.1 Imported-exported polyethylene terephthalate 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

<i>Figure</i>	<i>Pages</i>
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 <i>p</i> -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)

<i>Figure</i>	<i>Pages</i>
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 <sup>13</sup> C-NMR spectrum of terephthalic acid.....	60
B PET depolymerization.....	61

## ABBREVIATIONS

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