

Solvolýza PETP

***Název předmětu: Chemie polymerů - laboratorní
cvičení***

Číslo úlohy: 2/2015 jaro

Autor

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

Datum

13. března 2015

1. Obsah

1.	Obsah.....	1
2.	Souhrn	1
3.	Úvod.....	1
4.	Teoretická část.....	2
5.	Experimentální část.....	2
5.1	Použité materiály.....	2
5.2	Zařízení.....	3
5.3	Vyrobené vzorky	3
5.3.1	Sledování vlivu velikosti částic PETP na výtěžek kyseliny tereftalové.....	3
5.3.2	Doplňující úloha 1	3
5.3.3	Doplňující úloha 2.....	3
5.3.4	Doplňující úloha 3.....	3
5.3.5	Doplňující úloha 4.....	3
6.	Literatura	3
7.	Zkratky	4
8.	Přílohy.....	4

2. Souhrn

Návod obsahuje podklady pro bezpečné provedení úlohy – Solvolýza PETP amylalkoholem za bazické katalýzy. Úloha je převzata z literatury 3 – skript UTB Zlín. Úloha byla předem vyzkoušena v roce 2014.

Bezpečnostní a materiálové listy byly studentům vloženy do studijních materiálů v předstihu jako samostatné dokumenty.

Laboratorní úlohu je nutno provádět v dobře táhnoucí digestoři, protože ač je proces prováděn pod zpětným chladičem, je při izolaci produktu nebezpečná expozice etylenglykolem.

3. Úvod

Pod pojmem PETP (často používána zkratka PET) rozumíme polykondenzační produkt kyseliny tereftalové (dvě karboxylové skupiny – COOH) v poloze para (1,4) a ethylenglykolu. PETP je v současnosti nejrozšířenějším textilním vláknem, již před cca. 10 lety přestihnul bavlnu. Od roku 1974 je PETP používán i k výrobě lahví (USA), od cca. roku 1990 i v tuzemsku. Polykondenzace je reakcí rovnovážnou a proto můžeme pomocí koncentrací složek (skupiny – COOH a – OH skupin) pohybovat se stavem systému v obou směrech. My budeme k solvolýze používat amylalkohol, buď směs izomerů nebo n-pentanol.

4. Teoretická část

Prvním krokem transesterifikace amylalkoholem spojená s rozštěpením hlavního řetězce. Krokem druhým je zmýdelnění tohoto esteru a vytvoření draselné soli kyseliny tereftalové. Tato sůl je rozpustná ve vodě. Přídavkem HCl ji převedeme na kyselinu tereftalovou, která je

naopak ve vodě nerozpustná. **Kyselina tereftalová je výsledným produktem prováděného procesu.**

Tento postup nazýváme chemickou recyklací PETP a tato patří do skupiny materiálových recyklací.

Solubility of Terephthalic Acid g/100g Solvent:

Solvent 25°C

Methanol 0.1

Water 0.0019

Acetic Acid 0.035

Formic Acid 0.5

Sulphuric Acid 2

Dimethyl formamide 6.

Dimethyl sulfoxide 20

Protože drť PETP je v amylalkoholu nerozpustná, je reakce v **počátečním stádiu** reakcí **HETEROGENNÍ**. Po částečné solvolýze jsou již oligomerní části PETP rozpustné či alespoň zbobtnalé a reakce **postupně přechází na reakci HOMOGENNÍ**. Počáteční stádium solvolýzy (její rychlost reakce) tedy závisí na velikosti částic PETP.

5. Experimentální část

5.1 Použité materiály

PRÁŠKOVÝ PETP PŘÍRODNÍ

Mletý prvotní PETP

PRÁŠKOVÝ PETP ZELENÝ ODPADNÍ

Odpad z fyzikální recyklace PETP.

PETP PRANÁ DRŤ ZELENÁ ODPADNÍ

Odpad hrubozrnný z fyzikální recyklace PETP.

PETP PRANÁ DRŤ ZELENÁ

Produkt obchodní z fyzikální recyklace PETP.

PETP DRŤ Z PŘEDLISKŮ MODRÁ

Produkt obchodní z fyzikální recyklace PETP (drcení vadných předlisků)

Velikost částic se zvyšuje zhruba (nejsou to částice stejného tvaru – geometrie) v tomto pořadí:

PRAŠKOVÝ PETP PŘÍRODNÍ \approx PRAŠKOVÝ PETP ZELENÝ ODPADNÍ < PETP PRANÁ DRŤ ZELENÁ ODPADNÍ < PETP PRANÁ DRŤ ZELENÁ < PETP DRŤ Z PŘEDLISKŮ MODRÁ

5.2 Zařízení

Podle návodu v příloze.

5.3 Vyrobené vzorky

5.3.1 Sledování vlivu velikosti částic PETP na výtěžek kyseliny tereftalové

1. PETP DRŤ Z PŘEDLISKŮ MODRÁ
2. PETP PRANÁ DRŤ ZELENÁ
3. ~~PANÁ DRŤ ZELENÁ ODPADNÍ~~
4. ~~PRAŠKOVÝ PETP ZELENÝ ODPADNÍ~~
5. ~~PRAŠKOVÝ PETP PŘÍRODNÍ~~

5.3.2 Doplnující úloha 1

- Kyselinu tereftalovou po vysušení zatavíme do skleněné kapiláry a stanovíme bod tání. Podle literatury by to mělo být 300 °C. Udělá jeden z týmů a pošle to všem ostatním týmům. Volně stanovit nelze, protože kyselina tereftalová sublimuje.

5.3.3 Doplnující úloha 2

- Kyselinu tereftalovou po vysušení zpracujeme tak, abychom mohli udělat IFČ (FTIR) spektrum. Toto srovnáme s literaturou. Udělá jeden z týmů a pošle to všem ostatním týmům.

5.3.4 Doplnující úloha 3

- Jeden z týmů shromáždí datové dvojice **druh PETP – výtěžek kyseliny tereftalové** a pošle to všem ostatním týmům.

5.3.5 Doplnující úloha 4

- Všichni zodpovědí otázky 1 – 6 dle přílohy
- Všichni napíší izomery pentanolu

6. Literatura

1. J. Mleziva, J. Šňupárek: POLYMERY – výroba, struktura, vlastnosti a použití
2. J. Mleziva: POLYESTERY
3. I. Kuřitka, P. Slobodan, N. Saha: RECYKLACE A ZNEŠKODŇOVÁNÍ TUHÝCH ODPADŮ. Skripta UTB Zlín, 2006.

7. Zkratky

PETP - polyethylentereftalát

8. Přílohy

Scan ze skript UTB Zlín, úloha č. 4 SOLVOLÝZA PET, str. 33 – 37

4. Solvolýza PET

Úkol:

S pomocí bazicky katalyzované alkoholýzy/hydrolýzy polyethylentereftalátu (PET) získáte surovou kyselinu tereftalovou (TPA). Stanovte výtěžek kyseliny a posuďte možnosti recyklace vedlejších produktů procesu.

Úvod:

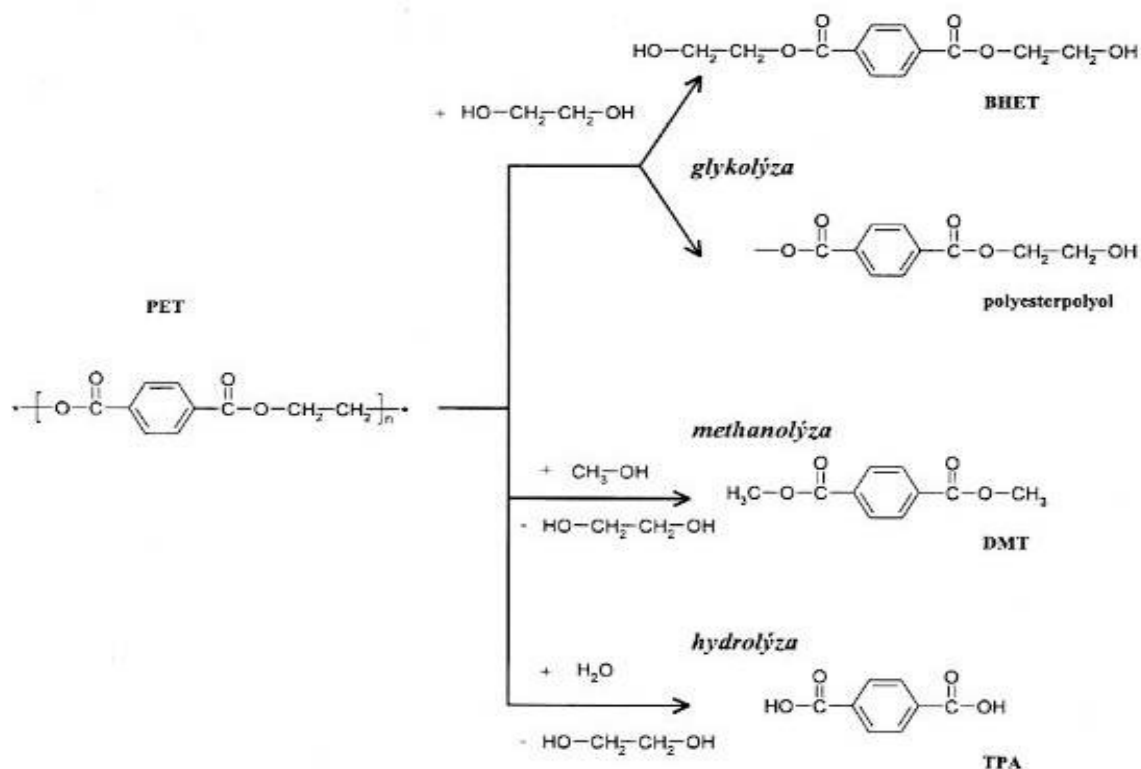
Mnoho plastových výrobků, zejména plastových obalů, má krátkou dobu životnosti a je po použití znehodnoceno. PET obaly zaujímají mezi těmito produkty zvláštní místo. Jednak je tento materiál možné po recyklaci druhotně použít pro výrobu hodnotnějších a trvanlivějších výrobků, než jsou obaly, tedy textilních vláken a z nich látek, za druhé běží o nejrozšířenější materiál pro výrobu nevratných lahví – obalů na nápoje. Ve srovnání se sklem jako tradičním materiálem pro výrobu lahví tento problém zvláště vyniká. Tenkostěnné PET lahve jistě nejsou vratným obalem v tom smyslu, že by se po vymytí daly opětovně naplnit nápojem, mohou však být více nebo méně racionálně recyklovány.

Současné české pojetí PET lahví jako jednorázových obalů vede k nadměrné produkci PET obalového odpadu, který je sbírán podobně jako ostatní tříděný odpad, což má za následek malou výtěžnost (návrtnost) procesu a ekonomické ztráty pro spotřebitele, který poprvé platí náklady na obal při koupi výrobku a podruhé platí za odvoz a likvidaci odpadu. Přitom je PET odpad po vytřídění zpeněžován. Vykoupený PET materiál se poté ponejvíce realizuje na zahraničních trzích (prudce se rozvíjející čínská ekonomika). Takto nastavená politika hospodaření s PET materiálem vede jak k finančním ztrátám, tak ke ztrátám energie, která se musí věnovat na třídění a čištění PET odpadu. Zčásti je odpad zpracováván tříděním, mokrým praním, regranulací a vstřikováním na nové předlisky pro PET lahve i v tuzemsku. Část PET odpadu také končí ve spalovnách nebo na skládkách jako složka komunálního odpadu nebo neroztřiditelného, či silně znečištěného, plastového odpadu. Připomeňme, že ke třídění odpadu má v takovém systému spotřebitel pouze morální motivaci.

Jiný typ systému hospodaření s vratnými obaly nahlíží na PET lahve jako na vratné obaly, i když po jejich vrácení pomocí RVM (return vending machine) jsou tyto lahve rozsekány a slisovány do balíků PET materiálu, který je poté suchou nebo mokrou cestou fyzikálně recyklován. Jedná se tedy spíše o vratný obalový materiál. Výhodou je plná

automatizace systému RVM, který provádí úplné roztřídění vrácených lahví podle druhu (barvy a tvaru obalu) materiálu (a/nebo také podle původního obsahu, s vyloučením lahví znečištěných, nebo původně obsahujících nežádoucí obsah – ocet, saponáty, čisticí prostředky, oleje). Výhodou je i automatické zpracování vrácených lahví do slisovaných balíků, které snižuje skladovaný a přepravovaný objem. Systém zálohování lahví tedy přináší nejkvalitnější druhotnou surovinu zároveň s největší mírou návratnosti (Švédsko více než 90%), obojí díky finanční motivaci spotřebitele. Podstatné je i umístění RVM přirozeně v místech distribuce původních výrobků, kdy pro sběr materiálu je využita tatáž optimalizovaná logistická síť jako k distribuci.

Kromě zmíněných fyzikálních metod je možné některé polymery depolymerizovat, získat monomer (nebo oligomer, je-li třeba), který lze přečistit a repolymerizovat. Jednou z metod recyklace PET je tedy získávání jejich výchozích monomerů postupem opačným k polykondenzaci – solvolýzou. V úvahu připadají: hydrolýza za superkritických podmínek, kyselce nebo bazicky katalyzovaná hydrolýza, methanolýza, glykolýza, atd. Konečným produktem solvolýzy PET mohou být podle způsobu přípravy oligomery, bis(hydroxyethyl)tereftalát (BHET), dimethyltereftalát (DMT), kyselina tereftalová (TPA) a ethylenglykol.



Obr. 8 Různé způsoby solvolýzy PET.

V laboratorním cvičení je použita dvoustupňová bazicky katalyzovaná solvolýza – nejprve je PET podroben amylalkoholyze a poté je tereftalát hydrolyzován. Sled chemických reakcí (viz. doplňující otázky) lze vykombinovat z přehledného schématu používaných metod chemické recyklace PET na obrázku č. 8.

Pomůcky:

Předvážky, odměrný válec, 100 ml baňka s plochým dnem a zábrusem, zpětný chladič, magnetické míchadlo s ohřevem, Büchnerova nálevka, odsávací baňka, promývací baňka, filtrační papír, dělicí nálevka, 125 ml Erlenmayerova baňka, 50 ml kádinka, ledová lázeň (miska, led, voda), exsikátor, pH papírky, Petriho miska, krystalizační miska, nebo kádinka, skleněná tyčinka, špachtle, lžička.

Chemikálie:

Destilovaná voda, n-amylalkohol p.a. (35 ml), KOH p.a. (4,4 g), PET - váš vzorek (5,0 g), HCl 10hm% (teoretická potřeba cca 2,8 g HCl), aceton

Bezpečnost práce:

Po dobu experimentu používejte ochranné brýle, při práci s kyselinami a zásadami rukavice.

Postup práce:

Příprava vzorku PET – aby se ušetřil čas v laboratoři, použijete vzorek PET předem namletý ve střížném mlýnu, dvoulitrová láhev by měla stačit na 5 g PET, které jsou zapotřebí pro tento pokus.

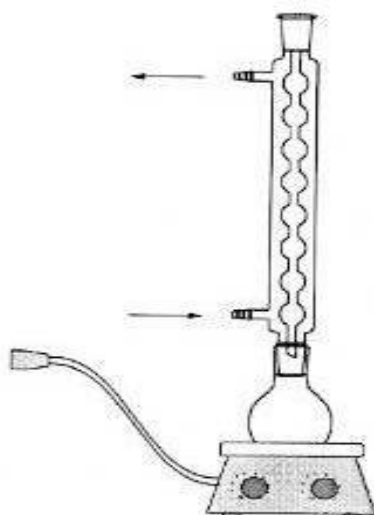
Postup solvolýzy:

1. Do 100 ml baňky s plochým dnem dejte 35 ml pentan-1-olu (nebo směsi izomerů pentanolu), 5,0 g PET (ekvivalentních 0,052 mol esteru) a 4,4 g KOH (0,079 mol). Sestavte aparaturu (viz obrázek č. 9) se zpětným chladičem, vodu a ohřev zapněte až po kontrole aparatury vyučujícím. Zahřívejte pod refluxem na magnetické míchače za neustálého míchání. (PET se v rozpouštědle nerozpouští.)

2. Zanedlouho obdržíte hustou bílou směs; pokud by se již nedala míchat, můžete přidat více rozpouštědla – než tak učiníte, předem upozorněte vyučujícího. Pokračujte v refluxu po dobu 1,5 hod. Po ukončení ohřevu nechte reakční směs zchladnout na laboratorní teplotu. Přidejte do reakční směsi 25 ml destilované vody a míchejte (z počátku intenzivně) až do rozpuštění bílé soli – tereftalátu draselného. Reakční směs se rozpadá na dvě fáze – vodnou a alkoholovou, proto míchání po určité době zpomalte, aby se fáze od sebe mohly separovat. Sledujte, která fáze se obohatí o barvivo pocházející ze vzorku.
3. Nezareagované kousky výchozího PET materiálu oddělte pomocí plastového sítka. Zde zachytíte také míchadlo. Nezareagovaný materiál opláchněte destilovanou vodou, poté acetonem, nechte volně vyschnout v digestoři, uschovejte a po vyschnutí zvažte. Fáze reakční směsi oddělte v dělicí nálevce. Vodnou fázi z dělicí nálevky odpusťte do 125 ml Erlenmayerovy baňky a alkoholovou fázi v děličce promyjte dalšími 25 ml destilované vody. Oba extrakty slučte.
4. Pomalu za stálého míchání přidávejte k vodnému extraktu zředěnou kyselinu chlorovodíkovou, až do jeho okyselení (odhadněte spotřebu roztoku kyseliny a kontrolu pH provádějte pomocí pH papírků v konečné fázi okyselení). Pokud se HCl přidává příliš rychle, kyselina tereftalová vypadává z roztoku ve formě velmi jemných krystalů, které zpomalují průběh následující filtrace. V průběhu přidávání HCl sledujeme vývin reakčního tepla, proto roztok během neutralizace a okyselení případně chlaďte. Po okyselení roztok vychlaďte v ledové lázni.
5. Na Büchnerově nálevce odsajte ze směsi matečný louh a získanou kyselinu tereftalovou můžete promýt několika ml studené destilované vody okyselené několika kapkami zředěné HCl. Pro ulehčení sušení produktu promyjte produkt dvakrát 10 ml acetonu.
6. Produkt dle možností sušte v peci s ventilací při teplotě max. 100°C, pak nechte volně doschnout v exsikátoru.
7. V následující hodině získaný produkt zvažte, stanovte výtěžek vzhledem

k původní navázce a vzhledem k zareagovanému množství PETP.

8. Podle možností produkt charakterizujte FTIR.



Obr. 9 Aparatura se zpětným chladičem.

Doplňující otázky:

1. Kde v experimentálním procesu dochází ke ztrátám snižujícím výtěžnost? Jak by se daly tyto ztráty ovlivnit?
2. Jaké je složení alkoholové fáze a jaké je složení matečného louhu po filtraci vodné fáze? Jak by se daly jejich složky oddělit a využít?
3. Jaké jiné metody solvolýzy PET se používají? Jaké jsou produkty?
4. Jaké jsou výhody a nevýhody technologií produkujících bis(hydroxyethyl)tereftalát a dimethyltereftalát? Jaké jsou výhody a nevýhody použití těchto recyklovaných monomerů?
5. Jaké jiné metody recyklace PET se používají?
6. Lze solvolýzou (ammonolýzou) recyklovat i jiné plasty?