

December 2019

Influence of conditions for alcoholysis of secondary polyethylene terephthalate on the output of bis (hydroxyethyl) terephthalate

ABDUVOKHIDOV Iqboljon

Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, iqbol91@mail.ru

JURAYEV Asror

Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, asror_tcti@mail.ru

ALIMUKHAMEDOV Muzafar

Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, MGA1953@mail.ru

MAGRUPOV Farkhad

Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, farhad1944@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

 Part of the [Catalysis and Reaction Engineering Commons](#)

Recommended Citation

Iqboljon, ABDUVOKHIDOV; Asror, JURAYEV; Muzafar, ALIMUKHAMEDOV; and Farkhad, MAGRUPOV (2019) "Influence of conditions for alcoholysis of secondary polyethylene terephthalate on the output of bis (hydroxyethyl) terephthalate," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2019 : No. 4 , Article 29.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2019/iss4/29>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

INFLUENCE OF CONDITIONS FOR ALCOHOLYSIS OF SECONDARY POLYETHYLENE TEREPHTHALATE ON THE OUTPUT OF BIS (HYDROXYETHYL) TEREPHTHALATE

Iqboljon ABDUVOKHIDOV (iqbol91@mail.ru), Asror JURAYEV (asror_tcti@mail.ru), Muzafar ALIMUKHAMEDOV (MGA1953@mail.ru), Farkhad MAGRUPOV (farhad1944@mail.ru), Akhmadali KHUDOYBERDIYEV (axmadali.xudoyberdiyev.93@mail.ru) Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan

The paper presents the results of a study of the process of alcoholysis of secondary polyethylene terephthalate ethylene glycol (EG). The main attention is paid to determining the optimal conditions for the formation of bis-hydroxy ethylene terephthalate, since this product is an intermediate in the production of polyethylene terephthalate. At the same time, the effects of the duration of alcoholysis, the type and amount of catalyst on the yield of bis-hydroxy ethylene terephthalate (ratio of PET: EG = 1 mol elementary link 4 mol) were studied. Changing the duration of alcoholysis from 8 to 10 hours, the type and amount of catalyst (zinc acetate, tetrabutoxy titanium), methods of the isolation of bis-hydroxy ethylene terephthalate, it was possible to increase the yield of bis-hydroxy ethylene terephthalate from 64.4 to 70.1%.

The main physicochemical parameters of bis-hydroxy ethylene terephthalate are given, which are in good agreement with the data of other researchers.

Keywords: secondary polyethylene terephthalate, ethylene glycol, bis-hydroxyethylene terephthalate, alcoholysis, fractionation, increase in yield, yield, physicochemical parameters

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ АЛКОГОЛИЗА ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА НА ВЫХОД БИСГИДРОКСИЭТИЛ ТЕРЕФТАЛАТА

Икболжон Курбанали угли АБДУВОХИДОВ (iqbol91@mail.ru), Асрор Бахтиерович ДЖУРАЕВ (asror_tcti@mail.ru) Музаффар Ганиевич АЛИМУХАМЕДОВ (MGA1953@mail.ru), Фарход Асадуллаевич МАГРУПОВ (farhad1944@mail.ru), Ахмадали Итолмас угли ХУДОЙБЕРДИЕВ (axmadali.xudoyberdiyev.93@mail.ru) Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

В работе приведены результаты исследования процесса алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата (ВПЭТ) этиленгликолем (ЭГ). При этом основное внимание уделено определению оптимальных условий образования бисгидроксиэтилентерефталата, так как этот продукт является промежуточным при производстве полиэтилентерефталата. При этом изучены влияния продолжительности алкоголиза, вида и количества катализатора на выход бисгидроксиэтилентерефталата (соотношение ВПЭТ: ЭГ = 1 моль эл. звено:4 моль). Изменяя продолжительность алкоголиза от 8 до 10 часов, тип и количество катализатора (ацетат цинка, тетрабутоксититан), способы выделения бисгидроксиэтилентерефталата, удалось увеличить выход бисгидроксиэтилентерефталата от 64,4 до 70,1%.

Приведены основные физико-химические показатели бисгидроксиэтилентерефталата, которые хорошо согласуются с данными других исследователей.

Ключевые слова: вторичный полиэтилентерефталат, этиленгликоль, бисгидроксиэтилентерефталат, алкоголиз, фракционирование, выход, физико-химические показатели

IKKILAMCHI POLIETILENTEREFTALATNING ALKOGOLIZ SHAROITINI BISGIDRIKSIIETILENTEREFTALAT CHIQISHIGA TASIRI

Iqboljon Qurbanali o'g'li ABDUVOHIDOV (iqbol91@mail.ru), Asror Baxtiyorovich JO'RAYEV (asror_tcti@mail.ru), Muzafar Ganievich ALIMUXAMEDOV (MGA1953@mail.ru), Farxod Asadullaevich MAGRUPOV (farhad1944@mail.ru), Akhmadali Itolmas o'g'li XUDOYBERDIYEV (axmadali.xudoyberdiyev.93@mail.ru) Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

Ushbu ishda ikkilamchi polietilen tereftalat (IPET) etilen glikol (EG) bilan alkogoliz jarayonini o'rganish natijalari keltirilgan. Asosiy e'tibor bis-gidroksietilen tereftalat hosil bo'lishining maqbul sharoitlarini aniqlashga qaratiladi, chunki ushbu mahsulot polietilen tereftalat ishlab chiqarishda oraliq hisoblanadi. Shu bilan birga, alkogoliz davomiyligi, katalizatorning turi va miqdorining bis-gidroksietileneterftalat hosiliga ta'siri (IPET nisbati: EG = 1 mol ekvivalent: 4 mol.). Alkogolizning davomiyligini 8 soatdan 10 soatgacha o'zgartirish, katalizatorning turi va miqdori (rux asetat, tetrabutoksititan), bis-gidroksietilen tereftalatni chiqish unumi va usullari bilan bis-gidroksietilen tereftalatning hosilini 64,4 dan 70,1% gacha oshirish mumkin bo'ldi.

Bisgidroksietilen tereftalatning asosiy fizik-kimyoviy parametrlari keltirilgan, ular boshqa tadqiqotchilar ma'lumotlari bilan mos keladi.

Kalit so'zlar: ikkilamchi polietilentereftalat, etilenglikol, bisgidroksietilentereftalat, alkogoliz, fraksiyalarga ajratish, chiqish, fizikaviy-kimyoviy ko'rsatkichlar

Введение

Производство полиэтилентерефталата (ПЭТ) с 1970 года является наиболее развивающимся среди полимеров. Так производство ПЭТ в 2015 г. достигло 70 млн. тонн в год, из которых 49,3 млн. тонн используется для производства волокон и нитей, а 20,6 млн. тонн - упаковочных бутылок [1]. По прогнозам Европейской статической компании (The 23RDPIC Consulting Group European) если мировой рынок ПЭТ в 2015 г. составлял 36,13 млрд. доллар США, то в 2022 г. она достигнет 65,4 млрд. долларов. А это значит, что ежегодный рост производства ПЭТ составляет 8-9% [2]. Это означает, что в будущем ожидается накопление такого же количества отходов ПЭТ.

Только в Республике Узбекистан в 2018 г. было использовано 56,0 тыс. тонн ПЭТ бутылочного назначения, что только в 2018 г. образовались приблизительно 56,0 тыс. полиэтилентерефталатсодержащих отходов (ВПЭТ). На сегодняшний день известны следующие способы утилизации ВПЭТ: физический - получение волокон, нитей, изделий хозяйственного назначения и т.д. и химический гидролиз с получением терефталевой кислоты [3, 4], гидролизом с получением гидроксилсодержащих полиэфирполиолов [5, 6]. Из ВПЭТ получены, ненасыщенные полиэферы [7-9], алкидные смолы [10, 11]. В последние годы широко и интенсивно развивается исследование по получению из ВПЭТ бисгидроксиэтилентерефталата [12, 13].

Таблица 1

Материальный баланс продукта алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата этиленгликолем
 (Условия алкоголиза: соотношение ВПЭТ:ЭГ = 1:4 моль эл. звено/моль; температура 190 °С
 и продолжительность 8 ч)

Вход				Всего	Выход										Всего
ВПЭТ		ЭГ			1 фракция		2 фракция		3 фракция		Этиленгликоль		Кубовый остаток		
г	%	г	%		г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	
48	43,56	62,18	56,43	110,18	14,7	13,34	38,03	34,52	4,95	4,5	33,89	30,76	18,05	16,39	110,18

Алкоголиз – это процесс химической деструкции вторичного полиэтилентерефталата в присутствии спиртов различной функциональности и природы. На примере алкоголиза ВПЭТ этиленгликолем [14] показано, что конечным продуктом является бисгидроксиэтилтерефталат (БГТФ) и олигомеры различной молекулярной массы. Следует отметить, что для технологий «бутылка в бутылке» целью является синтез из продуктов алкоголиза первичного полиэтилентерефталата с соответствующими свойствами, что приводит к снижению себестоимости первичного полиэтилентерефталата (ПЭТ). Изложенное диктует необходимость проведения исследований по выявлению возможности повышения выхода БГТФ.

Исходя из сказанного в данной работе нами проведены исследования по изучению влияния условий проведения алкоголиза на выход бис(гидроксиэтил)терефталата.

Объекты и методы исследования

Использованное сырьё. Этиленгликоль производства России, сперва очищали вакуум перегонкой при интервале температур 110-115 °С и остаточном давлении 0,90-0,97 кгс/см². Перегнаный продукт имел показатель преломления $n_D = 1,4338$, 1,4340, 1,4345; Вторичный ПЭТ - бывшие использованные баклажки из напитков, температура плавления – 240-250 °С, плотность – 1,284-1,296 г/см³. Ацетат цинка по ГОСТ 5823-78.

Синтез бис(гидроксиэтил)терефталата осуществляли по методике приведенной работе [14].

Алкоголиз проводили в четырехгорлой колбе, снабженной смесителем, термометром, капилляром для ввода инертного газа-азота. В колбу загружали промытые и высушенные частицы (0,3-0,5 мм) ВПЭТ (использованные баклажки из под напитков) (48г) и ЭГ 62,18г (соотношение ВПЭТ:ЭГ = 1:4 моль. эл. звено/моль).

Далее включали мешалку и постоянно пропускали через реакционную массу высушенный азот, поднимали температуру реакционной среды в течении 20-25 мин. до (190±5) °С. При этой температуре реакционную массу выдерживали (8-10) часов. Затем

отключали обогрев и охлаждали реакционную массу до комнатной температуры. Далее в колбу добавляли 250 мл дистиллированной воды, нагревали массу до 90 °С и при интенсивном перемешивании выдерживали в течении 25-30 мин. Затем смесь фильтровали в горячем виде (85-90 °С) и остаток на фильтре обозначили как 1 фракцию. После этого фильтрат охлаждали до комнатной температуры и опять фильтровали, остаток на фильтре обозначили как 2 фракцию. Далее фильтрат оставляли в холодильнике при 2-3 °С в течение суток и фильтровали, остаток на фильтре обозначили как 3 фракцию. Все выделенные фракции сушили в вакуум-шкафу при температуре 55-65 °С и остаточном давлении 0,095-0,097 МПа до постоянной массы. У высушенных фракций изучали физико-химические свойства.

Фильтрат подвергали вакуум перегонке и выделяли непрореагировавший этиленгликоль, а в колбе оставалось некоторое количество олигомера (кубовый остаток).

У полученных продуктов определяли: содержание гидроксильных групп – ГОСТ 25261-82, температуру плавления – [15], средне-числовую молекулярную массу – [16]. Результаты дифференциальной сканирующей (ДСК) снимали на прибор “Perkin Elmar”

Результаты и их обсуждение

Результаты фракционирования продукта алкоголиза, полученного после 8 ч. алкоголиза приведены в табл.1.

Из данных таблицы 1 видно, что количество 1 фракции составило 13,34%. 2 фракции – 34,29%, 3 фракции – 4,5%. Выход свободного мономера – этиленгликоля – 30,76%, кубового остатка – 16,39%.

Эти данные показывают, что 1 фракция по значению температуры плавления существенно отличается от аналогичных показателей 2 фракции. Следует отметить, что 2 и 3 фракции имеют очень близкие значения температуры плавления и молекулярной массы 112 °С, 281 и 111 °С, 242 соответственно, что позволяет объединить их в одну фракцию.

На ДСК кривых (рис. 1) объединенной второй и третьей фракций имеется эндотермический пик при 110,15 °С. Молекулярная мас-

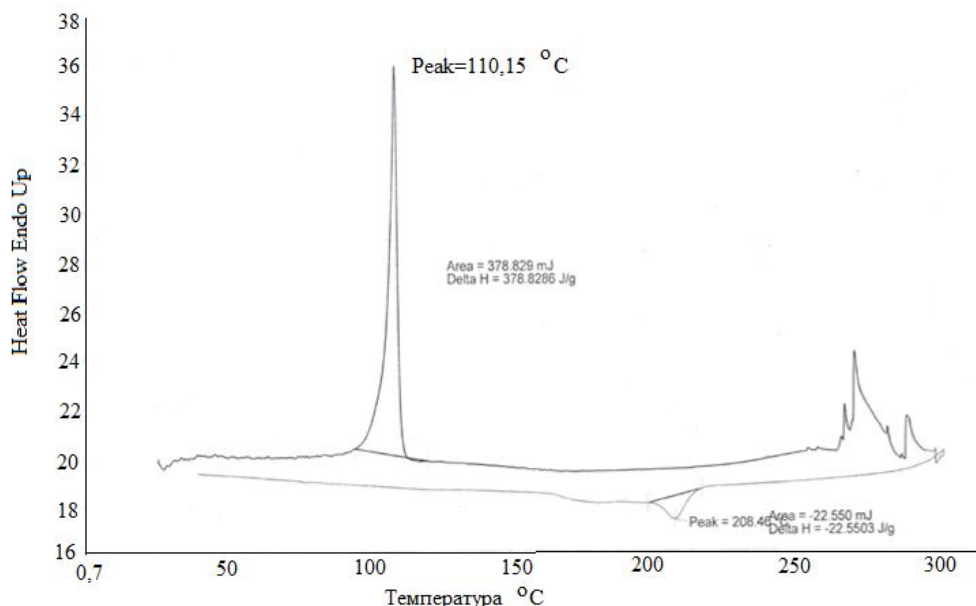


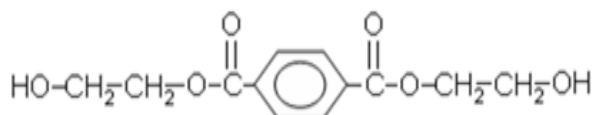
Рисунок 1. Анализ ДСК полученного БГТФ.

са этой фракции, определенная криоскопией равна 254-256.

Согласно литературным данным (результаты ДСК анализа) БГТФ характеризуется температурой начала и конца плавления соответственно 106 и 109 °С соответственно [14].

Теоретический расчет молекулярной массы, исходя из нижеприведенной формулы БГТФ, дает

значение 254.



Рассчитанное значение очень близко к значениям молекулярной массы второй и третьей фракций.

Физико-химические свойства, высушенных в вакууме фракций, приведены в таблице 2.

По данным литературы [14] при алкоголизе ВПЭТ с этиленгликолем при их соотношении 1:4 моль/моль образуется бисгидроксиэтилентерефталат с температурами плавления $t_{\text{нач}}=106$ °С и $t_{\text{кон}}=109$ °С и молекулярной массой 254-256 соответственно. В связи с этим 2 и 3 фракции можно назвать бисгидроксиэтилентерефталатом. При этом выход основного продукта – БГТФ составил 64,4%.

Следовательно, можно заключить, что вторая и третья фракции являются БГТФ. Если

Таблица 2
Физико-химические свойства выделенных фракций из продуктов алкоголиза ВПЭТ, полученных алкоголизом в течение 8 часов

Наименование	Температура плавления, °С	Молекулярная масса
Фракция 1	164	580,5
Фракция 2	112	281
Фракция 3	111	242
Смесь фракций 2 и 3	110,15	254-256

Таблица 3

Влияние условий синтеза на выход и свойства БГТФ

Продолжительность алкоголиза, час	Количество катализатора, %	Физико-химические свойства						Количество кубового остатка, %	Выход БГТФ, %
		Среднечисловая молекулярная масса			Температура плавления, °С				
		1 фракция	2 фракция	3 фракция	1 фракция	2 фракция	3 фракция		
	Ацетат цинка								
8	0,5	580	280	225	164	112	110	7,26	64,4
10	0,5	893	261	232	164	112	109	5,48	67,5
10	0,7	730	250	236	164	111	110	5,91	67,5
10	1,0	780	253	228	169	109.5	108	5,93	67,5
	Тетрабутоксид титан								
8	0,5	731	240		166	110		4,48	67,6
10	0,5	745	245		165	112		4,71	70,0
10	0,5				168-170	108-110		4,61	70,1



1- ФРАКЦИЯ ДИМЕР. ТРИМЕР



2 и 3 ФРАКЦИИ БГТФ

Рисунок 2. Фракции продуктов алкоголиза ВПЭТ.

после 8 часов алкоголиза ВПЭТ этиленгликолем, выход БГТФ составил 64,4%, то увеличение продолжительности алкоголиза до 10 часов и повышение концентрации катализатора ацетата цинка до 1% привело к возрастанию выхода до 67,5%.

Другим способом повышения выхода БГТФ является изменение вида катализатора. Так проведение реакции ВПЭТ и ЭГ в присутствии 0,5% катализатора тетрабутоксититана показало, что при продолжительности алкоголиза 8 ч. если выход БГТФ составляет 67,6%, то увеличение продолжительности алкоголиза до 10 ч. приводит к возрастанию выхода БГТФ до 70,1 (табл. 3).

Следует отметить, что в случае использования тетрабутоксититана в процедуру очистки БГТФ ввели изменение, а именно после выделения 1-ой фракции фильтрат концентрировали путем перегонки 70% воды при вакууме.

Затем раствор выдерживали при 0 ± 2 °С в течение суток. При этом в осадок выпадали сразу 2 и 3 фракции.

Заклучение

Изучено влияние условий проведения алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата этиленгликолем.

Разработана модифицированная методика выделения бисгидросиэтилтерефталата. Изменяя продолжительность алкоголиза от 8 до 10 часов, тип и количество катализатора (ацетат цинка, тетрабутоксититан), способы выделения бисгидроксиэтилентерефталата, удалось увеличить выход бисгидроксиэтилентерефталата от 64,4 до 70,1%.

Определены основные физико-химические показатели синтезированного бисгидроксиэтилентерефталата, которые хорошо согласуются с данными других исследователей.

REFERENCES

- Masardi N., G.S.I. PETmarket Overview. CREON, Moscow. Available at: <http://arpet.ru/material/4824>. (accessed 18.02.2015).
- Angel B. Polyester Fibres. *The 23RD PCI Consulting Group European Polyester Industry Conference*, 3 October, Berlin. Available at: <https://www.plastics.ru/pdf/journal/2015/12/PET.pdf>. (01.02.2016).
- Cata A., Miclău M., Ienăscu I., Ursu D., Tanasie C., Stefanut M.N. Chemical recycling of polyethylene terephthalate (PET) waste using sub- and supercritical water. *Rev. Roum. Chim.*, 2015, vol. 60, no. 5-6, pp. 579-585.
- Iroshek YA. *Sposob khimicheskoy reutilizatsii otrabotannogo polietilenterefalata* [Method for chemical recycling of spent polyethylene terephthalate]. Patent RU, no. 2263658, 001.
- Lopez-Forseca R., Ganzales-Marcos M.P., Gonzales-Velasco J.R., Gutierrez Ortiz J.I. A kinetic study of the depolymerization of poly(ethylene terephthalate) by phase transfer catalyzed alkaline hydrolysis. *J. Chem. Technol and Biotechnol*, 2009, vol. 84, no. 1, pp. 92-99.
- Mancini C.D., Noqueira A.R., Rahgel E.C., Da Cruz N.C. Solid-state hydrolysis of postconsumer polyethylene terephthalate after plasma treatment. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, vol. 127, 3, pp. 1989-1996.
- Ostrysz R., Penczek P., Nazitjho L. Sposob wytwarzania poliestroli. Patent PL, no. 176615, 1994.
- Sunain Katoch. Kinetics study of Unsaturated Polyester synthesized from waste PET. *Asian Journal of advanced basis sciences*, 2013, no. 1, pp. 87-92.
- Juraev A.B., Adilov R.I., Nizomov T.A., Alimuxamedov M.G., Magrupov F.A., Synthesis and Research of unsaturated Polyethers on the Basis of Secondary Polyethylene Terephthalate. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2014, no. 4, pp. 41-44.
- Kostenko I.N., Chenikov I.V. Modifikatsiya alkidov vtorichnym polietilenterefalatom [Alkyd modification with secondary polyethylene terephthalate. Paints and varnishes and their application]. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye*, 2010, no. 4, pp. 42-45.
- Tseytin G.M. i dr. Sposob polucheniya alkidnykh oligomerov i alkidnyy lak, soderzhashchiy alkidnyy oligomer [A method of obtaining alkyd oligomers and alkyd varnish containing alkyd oligomer]. Patent RU, 2285705, 2004.
- Chen F., Wang G., Shi C., Zhang Y., Zhang L., Li W., Yang F. Kinetics of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) under microwave irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, vol. 127, no. 4, pp. 2809-2815.
- Joshi Sapna. Study on Depolymerization of Waste PET scrap (Polyethylene terephthalate) in to monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate). Institute of technology, Nirma University, 08-10 desember, 2011. pp.1-2.
- Baliga Satish, Wongwing T. Depolymerization of PET resirkulizirovannogo from used plastic bottles for drinks. *J. Polym. Sci. A*, 1989, vol. 27, no. 6, pp. 2071-2082.
- Makhsudov Y.I. *Polimer materiallarini sinashga oid praktikum* [Practice of testing polymer materials]. Toshkent, Ukutuvchi Publ., 1884. 196 p.
- Kabanova V.A. *Praktikum po vysokomolekulyanym soyedineniyam* [Workshop on high-molecular compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 224 p.