

industria del PET – polietilentereftalato- [R.poliestere]

versione#B2 – Prof.A.Tonini www.andytonini.com



Resina Poliesteri lineare ad elevato grado di polimerizzazione ($M \rightarrow 10000$), **termoplastica**; **PROPRIETA'**: leggero, facilmente lavorabile e resistente agli agenti atmosferici; proprietà di barriera per i gas; riciclabile [vedi documento su riciclo polimeri]; ottime proprietà meccaniche, ottime proprietà elettriche e buone proprietà di resistenza chimica e ai solventi; caricato con fibre di vetro dà materiali **compositi** termoplastici con ottime proprietà meccaniche; manufatti realizzati con tecnologie che orientano il polimero in fase di trasformazione facilitano la sua cristallizzazione e quindi migliorano le sue prestazioni; è facilmente **lavorabile** per stampaggio a iniezione e soffiaggio o per estrusione quando è allo stato fuso. In particolare:

- quando viene riscaldato sopra i 72°C (T_g) passa dallo stato vetroso a gommoso, in cui la catena polimerica può essere stirata ed allineata in una direzione per dare fibre o in entrambe le direzioni per dare film e bottiglie.
- se il materiale fuso viene raffreddato rapidamente, mentre è mantenuto nello stato stirato, le catene rimangono bloccate con quel dato orientamento e, una volta orientato, il materiale è estremamente duro e possiede le proprietà tipiche delle bottiglie in PET.
- se il materiale, dopo lo stiramento, rimane a temperatura sopra i 72°C , cristallizza e inizia a diventare opaco, più rigido e meno flessibile. Questa forma è nota come **PET cristallino** o **cPET**, è in grado di resistere a più alte temperature ed è usato per vaschette e contenitori che possono resistere a temperature da forno.

PRODUZIONE: [R.glicoltereftaliche]

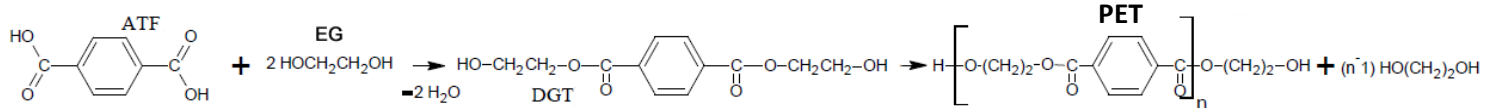
PET si ottiene per policondensazione di ac.tereftalico puro **ATF**(acido 1,4 benzendicarbossilico) con glicole etilenico **EG**, previa esterificazione a diglicol tereftalato **DGT**; [processi precedenti partono da estere dimetilico **DMT**+**EG**]. [questo processo è più conveniente: $v_{\text{REAZ}} >$; grado polim. $>$].

1. produzione dei monomeri:

l'acido tereftalico (**ATF**) si ottiene per ossidazione con aria del *p*-xilene; si può utilizzare anche l'estere dimetilico (**DMT**); il glicole etilenico (**EG**) si ottiene per idratazione dell'ossido di etilene, ottenuto per ossidazione selettiva dell'etilene;

2. esterificazione dell'acido o dell'estere con glicole \rightarrow **DGT** (diglicoltereftalato);

3. policondensazione catalitica [ossidoSb] ad alta temperatura e sotto vuoto per allontanare il glicole, \rightarrow **PET**;



Si opera in presenza di catalizzatori a base di ossido **antimonio** fino a raggiungere il grado di polimerizzazione voluto. Segue il raffreddamento del polimero fuso in base al successivo utilizzo.

Se il polimero è destinato alla produzione di bottiglie, il grado di polimerizzazione raggiunto allo stato fuso non è sufficiente, allora si continua, per un tempo adeguato, allo stato solido in reattori a letto fluido, in corrente di un gas inerte, a temperatura di poco inferiore a quella di fusione.

SCHEMA e DESCRIZIONE di PROCESSO:

D1: preparazione sospensione;

R1: esterificazione diretta sotto pressione $p=2,7 \div 5,5$ bar e $T=220^\circ \div 260^\circ\text{C}$, e produzione di acqua;+cat. sali acetati di Zn Mn Ca; \rightarrow oligomeri bassa MassaMol.

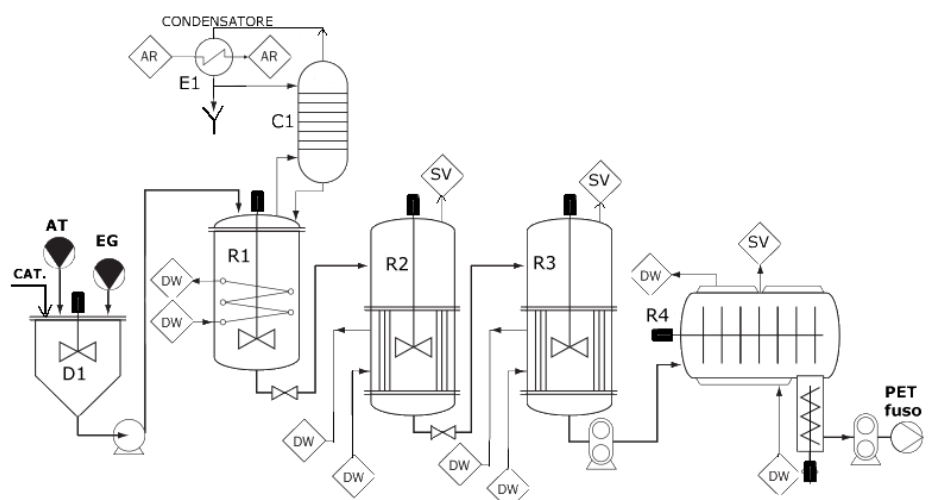
C1: colonna recupero glicole;

R2: esterificazione a p atm.;

R3: policondensazione, con rimozione eccesso di glicole sotto vuoto ($p=1\text{mbar}$) $T=300^\circ\text{C}$; $+$ cat.Sb triossido;

R4 mixer estrusore [DW fluido dowtherm]; $+$ eventuale

postpolimerizzazione in stato solido, $T=240^\circ\text{C}$ sotto vuoto con eliminazione EG, per avere μ [viscosità] elevata (uso bottiglie...);



APPLICAZIONI e USI:

- uso per produzione di fibre, film e bottiglie;
- **fibre poliestere:** Dacron, Trevira, Terital, Terilene; [abbigliamento, arredamento,... **vedi** altro docum.- polimeri tecnologici]
- produzione di **film** usati come supporto per pellicole fotografiche, lastre fotografiche per usi medici, nastri magnetici per la produzione di audio- e videocassette e anche per applicazioni in campo elettrico (condensatori).
- articoli **tecnici:** ingranaggi, cuscinetti, bulloni, viti, connettori.
- produzione di bottiglie e materiali per uso **alimentare**, causa ottime proprietà di barriera a gas e CO₂, e buone proprietà meccaniche e alla possibilità di utilizzare PET privo di additivi.
- polimero facilmente **riciclabile**: questa caratteristica permette l'impiego sia nei campi di applicazione suesposti sia per materiali come tubi, lastre per termoformatura, lastre materiale espanso, ecc.[vedi documento riciclo polimeri]



- PET RICICLATO: [vedi anche documento polimeri2 nel sito]

si degrada poco e con opportuni accorgimenti si ottiene un polimero di qualità che costa il 50/70% in meno del polimero vergine. Trova applicazione nello stampaggio di componenti per le auto e come fibra tessile, fibre per imbottiture, maglioni e indumenti in pile, moquette, interni per auto o lastre per imballaggi; guaine per impermeabilizzazione costituite da tessuto non-tessuto di PET + bitume;



- RICICLAGGIO DI BOTTIGLIE PET → FIOCCHI/SCAGLIE/FIBRE

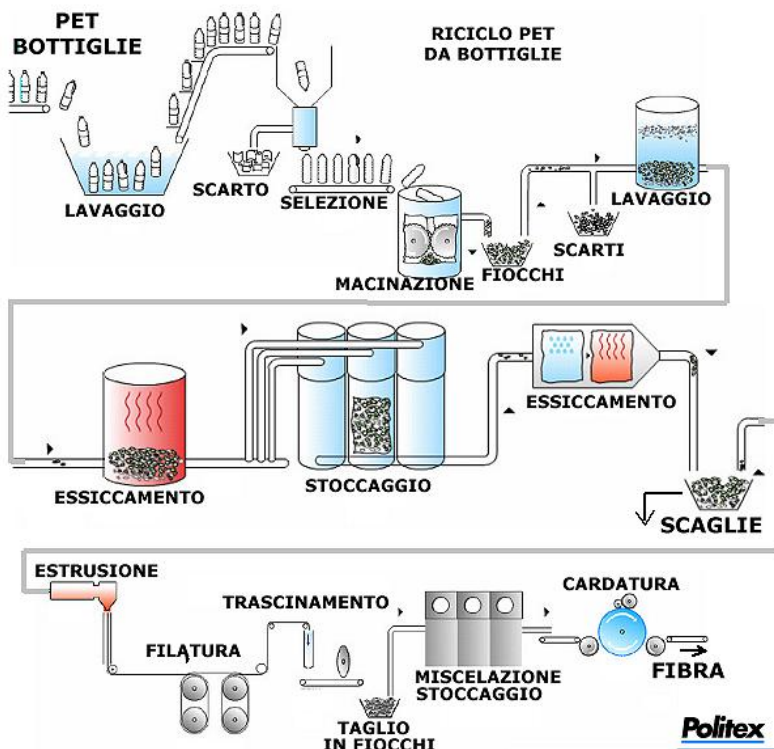
balle di bottiglie



scaglie di PET



fibra di PET



(rielaborazione da Prof. G. Guerra Univ.Salerno)

SCHEMA A BLOCCHI IMPIANTO DI SELEZIONE PER RIUTILIZZO DEL PET



APPENDICI: -----

A1 – PROPRIETA' caratteristiche del PET:

La resistenza meccanica del PET cristallino e orientato è tra le più elevate dei termoplastici. Il carico di rottura può superare i 2500 Kg/cm2 (solo 560 Kg/cm2 se non orientato) con allungamenti a rottura dal 12 al 130%.

La densità va da 1,33 g/cm3 per l'amorfo a 1,45 g/cm3 per il cristallizzato.

Il punto di fusione va dai 256°C dei tipi commerciali più comuni per usi tessili ai 271°C dei tipi ad alta cristallinità.

PUNTO DI FUSIONE 256°C - 271°C alta cristallinità

TRANSIZIONE VETROSA TG = 70°C amorfo - DENSITA' 1,33 g/cm3 amorfo - 1,45 g/cm3 100% cristallizzato

CARICO DI ROTTURA da 560 Kg/cm2 amorfo non orientato a 2500 Kg/cm2 cristallino orientato

MODULO DI ELASTICITA' amorfo 2.100 ÷ 2.400 MPu par. cristallino 2.800 ÷ 3.100 MPu

Altre caratteristiche molto importanti dal punto di vista degli imballaggi alimentari, comprese le bottiglie, sono :

-Permeabilità alla CO2 : circa 100cc al giorno per m2 di film con spessore di 50 µm a 23°C.

Permeabilità al vapore acqueo circa 3,5 g al giorno per m2 di film con spessore di 50 µm a 20°C.

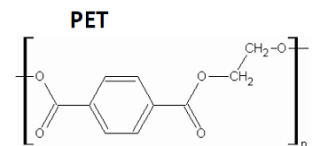
Il PET cristallizza lentamente, salvo nell'intervallo da 120°C a 220°C con il massimo intorno a 190°C.

Nello stato amorfo il PET rammollisce al di sopra di 70°C, tale soglia, è detta temp.transizione vetrosa.

Inoltre il PET deve essere essiccato a valori di umidità molto bassi (< 0,005%) per ridurre al minimo il processo di degradazione del peso molecolare dovuto all'idrolisi del legame estereo. Alla temperatura di fusione, ogni molecola di acqua presente nel polimero spezza un legame estere, dimezzando così (mediamente) il peso molecolare della molecola.

CRISTALLINITA': AMORFO = TRASPARENTE - CRISTALLINO = BIANCO OPACO

- trasparenza e stabilità cromatica
- Elevata resistenza agli urti e forza tensile
- Buona resistenza chimica
- Peso contenuto
- Struttura flessibile
- Riciclabile
- Eccezionale stabilità dimensionale
- Resistenza al calore e all'invecchiamento termico
- Eccellenti proprietà antiusura



A2 – BIO-PET

Da impiego di risorse **rinnovabili** si ottengono polimeri tradizionali:

policondensazione di polietilen tereftalato e glicole etilenico → **PET** polietilentereftalato;

le bottiglie in **Bio-PET30** -denominate Plant Bottle-, con PET derivato parzialmente da risorse rinnovabili, sono costituite dal 70% da acido tereftalico [derivato da petrolio] e dal 30% da **glicole etilenico** [prodotto da **etanolo** di fermentazione di materiale vegetale]; per il 20 % sono biobased (ovvero il 20 % del carbonio presente in questo materiale deriva da risorse rinnovabili) mentre il 30% della sua massa deriva da risorse rinnovabili. Si ha risparmio di risorse fossili e riduzione di emissioni di anidride carbonica.

Le bottiglie possono essere facilmente riciclate e raccolte insieme alle altre bottiglie in PET. Per ottenere bottiglie di PET da biomassa al 100% è necessario produrre anche l'acido tereftalico da fonti rinnovabili. Esistono alcuni esempi di processi chimici che sintetizzano acido tereftalico a partire da p-xilene, ottenuto a sua volta dalla biomassa. Per alternativa al PET derivato al 100% da biomassa, c'è interesse per il polietilene furonato (PEF), poliesteri totalmente ricavato da fonti rinnovabili e può avere le stesse applicazioni del PET, ma avendo proprietà migliori, può essere anche utilizzato nell'imballaggio per il cibo.



PRODUZIONE GLICOLE ETILENICO DA ZUCCHERI



A3 - ANNOTAZIONI SU RESINE POLIESTERE:

N.B.: la maggior parte delle bottiglie per l'acqua in commercio nei supermercati è in PET, che ha un valore inferiore al PE (polietilene) con cui è formato il tappo (per questo motivo si sono diffuse raccolte di tappi per varie associazioni benefiche).

► **R. poliestere rinforzate [EG+AT]:** aumento di robustezza, flessibilità e rigidità con raggiunta di **additivi rinforzi** quali fibre di vetro o di carbonio: uso nell'edilizia, per condotte, paratie, serramenti, casseforme, vetrate, pannelli decorativi; nella nautica (poliestere rinforzate); parti di autobus, furgoni, macchine agricole, roulotte, carrozze ferroviarie.

► **R. poliestere in fili:** posseggono un'ottima tenacità e resilienza, elevata resistenza a abrasione, pieghe, calore, elevato modulo di elasticità, minima ripresa di umidità e buona resistenza agli agenti chimici e fisici. Questo permette di dare buona resistenza all'usura, una stabilità dimensionale (non si restringono) e facile ripresa della gualcitura anche dopo i lavaggi (no stiro).

A4 - INNOVAZIONE CATALIZZATORI

- ditta SIRTEK

La nuova **tecnologia catalitica al titanio** [Titanio tetrabutossido,...] per la produzione industriale di **poliestere polietilentereftalato (PET)** si sta affermando in tutto il mondo, perché i produttori e i trasformatori di PET stanno cercando di eliminare l'uso di un metallo pesante come l'ossido di antimonio.

Questa tecnologia è stata sviluppata da **Catalytic Technologies Ltd (CTL)**, una società fondata alla fine del 2010 nel Teesside nel Regno Unito. Alla data attuale la società ha investito oltre un milione di sterline in ricerca e sviluppo e nel 2013 ha lanciato la sua piattaforma tecnologica UP, in corso di brevetto, che presenta prestazioni senza confronti con qualunque altro catalizzatore per PET. UP è una piattaforma tecnologica che permette a CTL di produrre catalizzatori, con una composizione esclusiva, eliminando le indesiderate reazioni collaterali di questo processo. Oltre a permettere l'eliminazione dell'ossido di antimonio, il nuovo catalizzatore offre una serie di altri vantaggi. Tra questi, l'alta stabilità termica del polimero, migliore brillantezza e trasparenza, grazie ad un minore contenuto di impurità, una significativa riduzione netta dell'energia richiesta per il complesso del processo di produzione di imballaggi plastici e, elemento ancora più importante, bottiglie più leggere, senza comprometterne la resistenza. L'esclusiva piattaforma tecnologica UP della società è attualmente in fase di adozione su impianti di scala industriale in Asia e sono in corso ulteriori prove commerciali e test su impianti pilota in tutto il mondo. Il successo si deve in parte alla decisione di investire in una prova del catalizzatore su un impianto pilota in continuo basato sul rivoluzionario impianto pilota 2R-MTR di Uhde Inventa-Fischer. La prova ha permesso la realizzazione di test significativi del nuovo catalizzatore UP di CTL da parte di indipendenti esperti nel processo di produzione del poliestere PET, per dimostrare i vantaggi di questa tecnologia catalitica, rispetto a quella all'antimonio finora utilizzata.

I nuovi prodotti CTL mirano ai mercati principali, soprattutto a quello della resina e dei fogli di PET ad alta viscosità intrinseca, utilizzati per la produzione di bottiglie ed imballaggi plastici. Il loro utilizzo corrisponde attualmente a oltre 30 milioni di tonnellate all'anno.

[<http://www.sirtek.net/index.php/it/component/zoo/item/tecnologia-catalica-per-il-pet.html>]

- CHIMICA E SOCIETA' - Claudio della Volpe -

..... In effetti negli ultimi anni si sono introdotti catalizzatori a base di titanio nella produzione di PET; questo è ampiamente documentato in letteratura;

si veda per esempio qui, [<http://www.jmprotech.com/site.asp?siteid=1280&pageid=1442&newsid=214>] una conferenza internazionale del 2006, quindi oltre 10 anni fa, in cui i catalizzatori a base di titanio sono proposti come alternativa al più inquinante antimonio. I vantaggi rispetto all'antimonio sono dati anche dai risultati tecnici, come la trasparenza del polimero finale, la cessione ridotta di monomero e così via.

La concentrazione di titanio nella massa del materiale da catalizzare è dell'ordine delle decine di ppm, ossia parti per milione (mg per chilogrammo di polimero) e dunque è ragionevole immaginare che una cessione di questo catalizzatore possa arrivare a concentrazioni dell'ordine dei ppb, mille volte inferiore, nel contatto con la soluzione acidula di bevanda o comunque con una soluzione acquosa (microgrammi per litro). Non c'è dunque alcun mistero nella presenza di ppb di titanio nelle bibite date, che sono concentrazioni largamente inferiori a quelle ritenute potenzialmente pericolose. (Ovviamente l'esatto rapporto dipenderà dalla storia della bottiglia, potrebbe essere anche 1:100 o perfino 1:10 se la storia dell'immagazzinamento lo consente).

E' da dire che il titanio è usato anche per un altro scopo molto diverso ed è usato direttamente in alcune bibite come "clouding agent" ossia come agente di "oscuramento" per rendere per esempio le bibite di succhi di frutta più simili a quelle naturali;

[<https://ilblogdellasci.wordpress.com/tag/catalizzatori/>]



Il **PET** (polietilene tereftalato) ha trovato forte applicazione nella **produzione** delle **bottiglie**, non solo per l'acqua minerale ma anche per le bibite, succhi di frutta, latte, ecc. I contenitori in PET presentano numerosi vantaggi rispetto al PVC: sono leggeri, economici, discretamente inerti e impermeabili ai gas.

Questi sono i motivi che hanno il PET la plastica maggiormente utilizzata nel confezionamento dell'acqua minerale e delle bibite in genere.

Gli oggetti in plastica fanno parte della nostra quotidianità, hanno portato innegabili vantaggi sul piano pratico legati all'economicità, la praticità e la resistenza, **benefici che sono andati però a carico dell'ambiente**.

Anche il PET non è esente da controindicazioni ambientali, la sua produzione richiede infatti utilizzo di molta **acqua** e **petrolio**, inoltre gli oggetti a fine vita vanno correttamente smaltiti in quanto **non biodegradabili**.

Ogni anno **l'imbottigliamento delle acque minerali** richiede la produzione di un quantitativo enorme di nuova **plastica**, che viene immessa nell'ambiente.

Per produrre 1kg di PET (con cui possono essere prodotte circa 25 bottiglie da 1,5 litri) sono richiesti oltre 17 litri di acqua + 2 kg petrolio.

Il PET è un materiale resistente e con una vita media stimata intorno ai 1000 anni può, in pratica, essere considerato **non biodegradabile**; per questo motivo è molto importante **smaltire** la plastica, ed in particolare il PET di cui si fa un notevole uso quotidiano attraverso le bottiglie, negli appositi cassonetti dedicati alla raccolta differenziata.

Il **PET, in teoria, è riciclabile al 100%**, quindi se **correttamente smaltito** può essere trasformato da rifiuto a risorsa.

Il problema è che secondo recenti statistiche in Italia si ricicla il 25% di tutta la plastica raccolta, mentre la media europea di riciclo della plastica è pari al 33% (con alcune eccellenze nei paesi scandinavi che sono prossimi all'80% di riciclo); ancora peggio si fa negli Stati Uniti, dove il riciclo della plastica si ferma al 17%.

Il decreto ministeriale DM 18 maggio 2010, n.113 riguardante la disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili destinati a venire a contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale, limitatamente alle bottiglie in PET, prevede l'utilizzo sino al 50% di **PET riciclato (R-PET)** per produrre nuove bottiglie di plastica.

Quest'opportunità non viene però ancora adeguatamente sfruttata dagli stabilimenti di imbottigliamento che, per la quasi totalità, utilizzano PET vergine per la produzione delle bottiglie.

Solo alcuni produttori hanno recentemente sperimentato il PET riciclato e sono entrate in produzione anche **plastiche vegetali** a ridotto impatto ambientale, ma sono rarità nel panorama nazionale.

Il contenimento dell'**impatto ambientale** da materiale plastico si realizza quindi attraverso un duplice approccio, regola peraltro valida per qualsiasi prodotto commerciale: **riduzione degli imballi** da parte dei produttori e **corretto smaltimento** da parte dei consumatori. Inoltre, quando possibile, cercare valide alternative alla plastica nella vita di tutti i giorni.

[<https://www.culligan.it/limpatto-ambientale-della-plastica-la-produzione-lo-smaltimento/>]