

بررسی تاثیرات کاتالیست های مختلف (استات ها)

در تخریب شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات

مرتضی حاجیان و نصرت محمد نژاد

گروه شیمی دانشگاه اصفهان

m.hajian@sci.ui.ac.ir

چکیده

ضایعات بطری های نوشابه تهیه شده از پلی اتیلن ترفتالات (PET) پس از یک سری عملیات فیزیکی شامل جمع آوری، شستشو، خشک کردن و خرد کردن، به وسیله اتیلن گلایکول در حضور کاتالیست های مختلف مثل استات های روی، منگنز، کبالت و سرب در نقطه جوش اتیلن گلایکول (198 °C)، تحت فشار اتمسفری گاز ازت در مدت حداکثر 8 ساعت به ترکیبات ساده ای تبدیل شدند. ماهیت ترکیبات حاصل، عمدتاً با پایه هیدروکسی ترفتالات (BHET) بود که توسط روش شیمیایی و نیز به روش های دستگاهی با IR و DSC,DTG مشخص شد.

Investigation Effects of Different Catalysts and Ethylene Glycol (EG) on Chemical Degradation of Poly (Ethylene Terephthalate) (PET)

Chemistry Department of Isfahan University, Isfahan, Iran

M. Hajian and N. Mohammad Nejad

m.hajian@sci.ui.ac.ir

ABSTRACT

PET wastes from post consumer bottles can be chemically degraded into some compounds such as oligomers and some monomers such as bishydroxy ethyl terephthalate (BHET) by some catalysts (Zn, Co, Pb and Mn acetates) in ethylene glycol at 189 °C under N₂ atmospheric pressure. The compounds obtained in the chemical depolymerization can be used as

plasticizers in paint, fibbers, rubbers and plastic industries. One of the most important compound obtained in this process is BHET which can be used as a monomer for production of some special polyester grades, epoxy resins, polycarbonate and polyurethanes. Characteristic properties of the products were studied by some instrumental techniques such as IR, TGA and DSC.

جامد ضایعاتی شهری وجود داشته باشد [۱ و ۲]. پت از جمله پلاستیک هایی است که به علت مقاومت زیاد آن در مقابل عوامل تخریب کننده در طبیعت، نه تنها در چرخه دگرگونی و نابودی قرار نگرفته بلکه می تواند به مرور زمان باعث

مقدمه

تولید و مصرف روز افزون پت در موارد گوناگون از قبیل تولید بطری های نوشابه، صنایع بسته بندی و فیلم های رادیولوژی سبب می شود که حجم قابل توجهی از آنها در مواد

راندمان کم انجام شده است. البته گرچه مدت زیادی است که در کشورهای صنعتی بر روی روشهای مختلف بازیافت ضایعات مختلف مخصوصا پلاستیک ها و به ویژه PET سرمایه گذاری شده است. در ایران مدت کوتاهی است که تحقیقات گسترده ای در مورد بازیافت فیزیکی آن انجام گرفته است. در این کار پژوهشی، بازیافت PET توسط اتیلن گلاپکول به عنوان حلال در مجاورت بعضی کاتالیست ها از جمله استات های فلزی مثل استات روی، منگنز، سرب، و کبالت در مجاورت گاز ازت در 198°C انجام شد و ماهیت و کمیت مواد حاصل به روش شیمیایی و نیز به روشهای دستگاهی مثل IR, TGA و DSC مشخص شد.

کار عملی

دستگاه ها و وسایل مورد استفاده

- دستگاه همزن الکتریکی کوچک LABACO مدل RUHRE EZR₃ دور متغیر از ۴۰۰ الی ۱۲۰۰ دور در دقیقه.
- بالن سه دهانه یک لیتری مجهز به همزن الکتریکی، مبرد و متصل به کپسول گاز ازت.
- گرمکن الکتریکی مجهز به ترموستات.
- ترازوی دیجیتالی تا دقت یک هزارم.
- ترمومتر تا 300°C .
- دستگاه طیف سنج IR مدل Shimadzu - 345.
- دستگاه های آنالیزور حرارتی TG/ DTG، شرکت سازنده Metler مدل TG 50
- DSC - مدل Shimadzu - 400.
- آسیاب خردکن تکه های بطری ها نوشابه به ابعاد متوسط ۴-۲ میلیمتر.
- دستگاه تعیین نقطه ذوب مدل Stuart- Scientific-SMP₂

مشکلات زیست محیطی شود [۳، ۴، ۵، ۶]. از طرف دیگر توجه به بازگردانی و بازیافت آن از لحاظ اقتصادی می تواند بسیار قابل توجه و ارزشمند باشد، زیرا می توان در اثر بازیافت شیمیایی این پلیمر، ترکیبات قابل استفاده ای همچون پایه هیدروکسی اتیل ترفتالات (BHET) (به عنوان منومر بعضی از رزین های صنعتی) و دیگر ترکیبات به عنوان مواد نرم کننده در صنایع الیاف، رنگ، رزین، پلاستیک و لاستیک استفاده کرد.

در سال ۱۹۶۰ برای اولین بار، پلی اتیلن ترفتالات برای تهیه بطری های نوشابه به کار برده شد [۳]. در سال ۱۹۷۷ به روش شیمیایی مبادرت به بازیافت آن گردید [۴ و ۵]. در سال ۱۹۸۲ پوس تازری و در سال ۱۹۸۶ چن از بازیافت پت، اسید ترفتالیک تهیه کردند [۷ و ۶].

ماندوری و میدا از هیدرولیز پت به وسیله بعضی از گلاپکول ها موفق به تهیه موادی شدند که از طریق واکنش های تراکمی توانستند پلی استر هایی با راندمان قابل توجهی به دست آورند [۸ و ۹].

در سال ۱۹۹۲ کامپانلی و در سال ۱۹۹۴ یوشیوکا در ژاپن توانستند پت را از طریق هیدرولیز اسیدی به وسیله اسید سولفوریک به ماده اولیه آن تبدیل کنند [۱۰]. در سال ۲۰۰۰ یک ژاپنی به نام تورس باتفاق همکارانش توانست با استفاده از پلی هیدریک فنل خواص فیزیکی ضایعات پت را بهبود بخشد [۱۱].

به طور کلی، بازیافت شیمیایی پت بیشتر از بازیافت فیزیکی آن از جنبه های گوناگون مورد توجه است زیرا که از مواد حاصل از بازیافت شیمیایی آن، هم می توان موادی در حد مواد نرم کننده قابل مصرف در صنایع پلاستیک، لاستیک و الیاف نساجی تهیه کرد و هم می توان آن را تاحد مواد اولیه (منومرها) بازیافت شیمیایی کرد [۱۲ و ۱۳]. بازیافت شیمیایی پت با روشهای مختلف در حد آزمایشگاهی توسط بخار آب، سود، اسید سولفوریک، متانول و نیز توسط بعضی گلاپکول ها با

شد. راندمان واکنش های تخریبی به وسیله گلايکول و همچنین نوع مواد حاصل از گلايکولیز PET به صورت زیر به

مواد مورد استفاده

ضایعات PET از جنس بطری های نوشابه ، اتیلن گلايکول ، تراکلو اتان، فنل، بنزن، PET اسیم برمید، استون(مرک) و پتاس (معمولی).

کاتالیست ها: استات های روی، سرب ، منگنز، کبالت، (مرک).

دست آمد.

ج- محاسبه راندمان آزمایش

پس از اتمام آزمایش (از ۳ تا ۸ ساعت) محتویات بالن تا دمای معمولی سرد شده و بر روی آن مقدار ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد. اضافی اتیلن گلايکول و کاتالیست در آب حل شده و رسوب تشکیل شده به وسیله عمل صاف کردن از قسمت محلول جدا کرده و به یک بشر منتقل شده و بر روی آن ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد. محتویات بشر در حال بهم زدن تا جوشیدن کامل حرارت داده شد، سپس آن را صاف کرده و محلول زیر صافی را در آب یخ قرار داده تا رسوب مجددا تشکیل شود. پس از مدت زمان کافی حدود ۲۴ ساعت، رسوب حاصل صاف شده و در آون دارای خلاء در دمای ۴۰°C تا ثابت ماندن وزن خشک شد. رسوب حاصل پس از انجام هر آزمایش وزن شده و راندمان گلايکولیز به دست آمد:

$$\text{راندمان واکنش} = 100 \times (25 / \text{وزن رسوب})$$

نتایج حاصل از هر نمونه آزمایش برای کاتالیست های مختلف نقطه ذوب رسوب حاصل ۱۱۰-۱۰۹°C به دست آمد.

واکنش های تخریب شیمیایی PET

مهمترین واکنش های تخریبی PET را به صورت زیر می توان نشان داد:

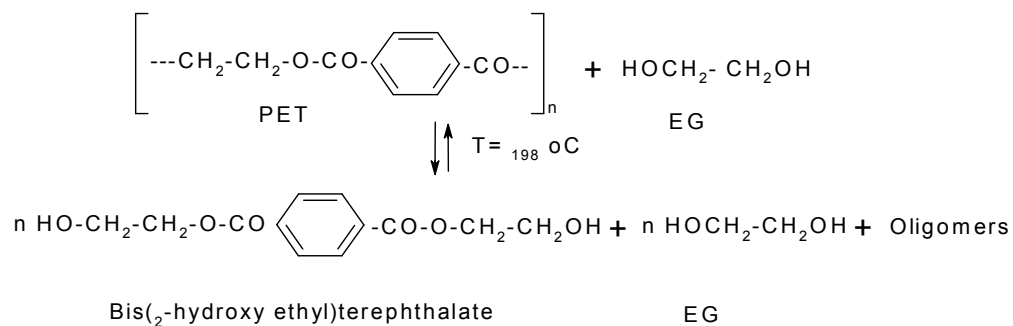
مراحل آزمایش

الف - آماده کردن نمونه های PET

در این مرحله که بیشتر شامل عملیات فیزیکی بود برای مدتی حدود ۳۰ دقیقه چند بطری یک لیتری نوشابه خانواده به منظور جداشدن برچسب های کاغذی آنها در یک تشتک آب معمولی قرار داده شد و پس از جداکردن برچسب های آن، بطری ها با کارد به صورت چند تکه کوچک بریده شد و در دمای ۴۰°C الی ۵۰ خشک شد و سپس در دمای معمولی به وسیله خردکن به صورت تکه های بسیار ریز به ابعاد تقریبی ۲ الی ۴ میلیمتری در آمد .

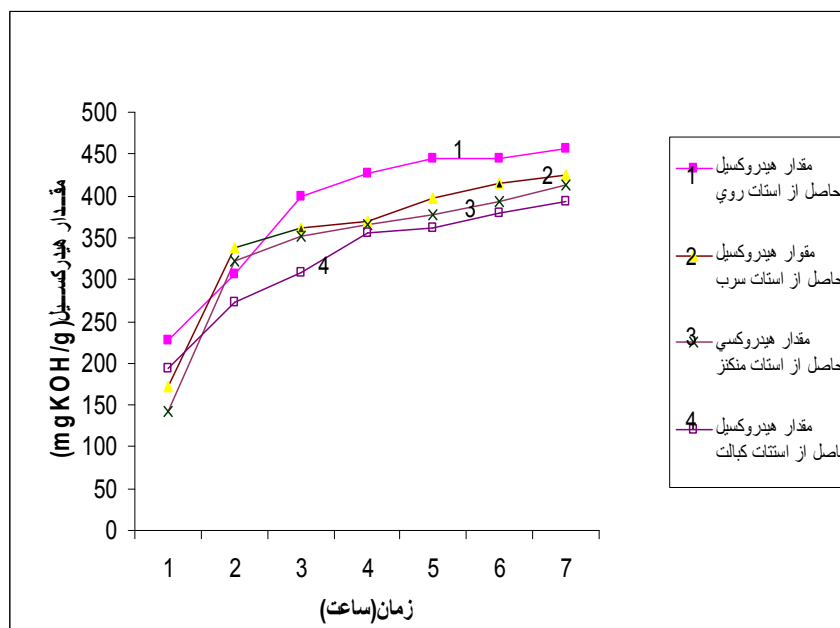
ب- گلايکولیز

در این مرحله مقدار ۲۵ گرم نمونه خرد شده PET در یک بالن سه دهانه مجهز به همزن، کندانسور و گاز ازت ریخته شد و بر روی آن در هر نمونه آزمایش (۱۰ آزمایش) مقادیر مختلفی از اتیلن گلايکول (از نسبت مولی ۰/۳۳ تا ۰/۱۱ مولی ، یعنی از ۲۰ میلی لیتر تا ۶۵ میلی لیتر) اضافه شد. سپس، بر روی آنها مقدار ۰/۱۲۵ گرم یا ۰/۵ درصد وزنی (نسبت به وزن PET) استات های مذکور جداگانه اضافه شد. در تمام آزمایشها، بالن تا نقطه جوش اتیلن گلايکول (۱۹۸ °C) به مدت زمان های گوناگون از ۵ تا ۸ ساعت تحت گاز ازت حرارت داده

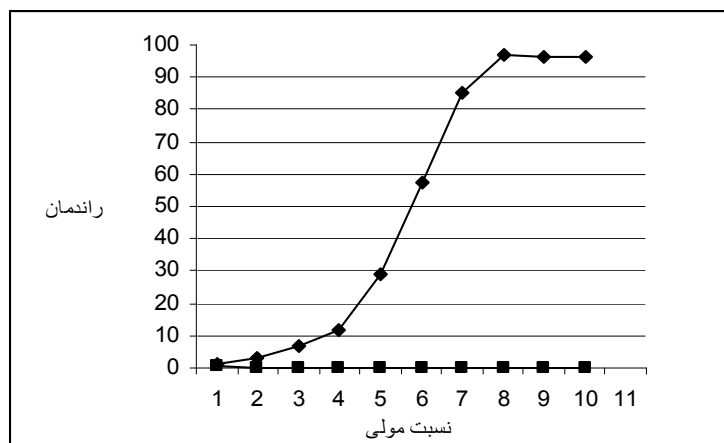


جدول ۱- تغییرات مقدار هیدروکسل تشکیل شده توسط استات های مختلف نسبت به زمان

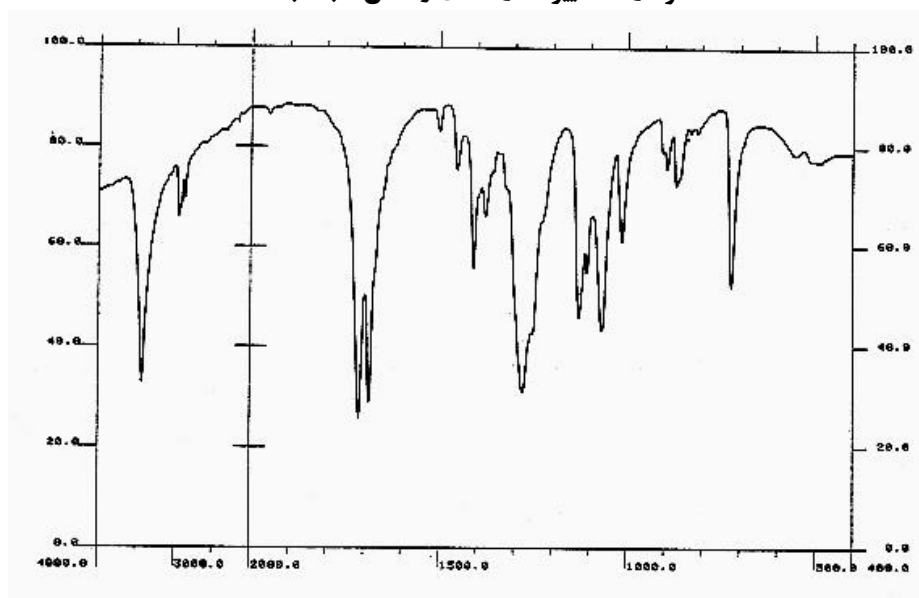
زمان نمونه برداری (ساعت)	۲	۳	۴	۵	۶	۷	
مقدار هیدروکسل حاصل از استات روی	۲۲۷	۳۰۶	۴۰۰	۴۲۷	۴۴۴	۴۴۴	۴۵۶
مقدار هیدروکسل حاصل از استات سرب	۱۷۲	۳۳۸	۳۶۲	۳۷۰	۳۹۷	۴۱۶	۴۲۵
مقدار هیدروکسی حاصل از استات منکنز	۱۴۲	۳۲۳	۳۵۲	۳۶۵	۳۷۷	۳۹۴	۴۱۳
مقدار هیدروکسل حاصل از استات کبالت	۱۹۳	۲۷۳	۳۰۸	۳۵۵	۳۶۱	۳۸۰	۳۹۴



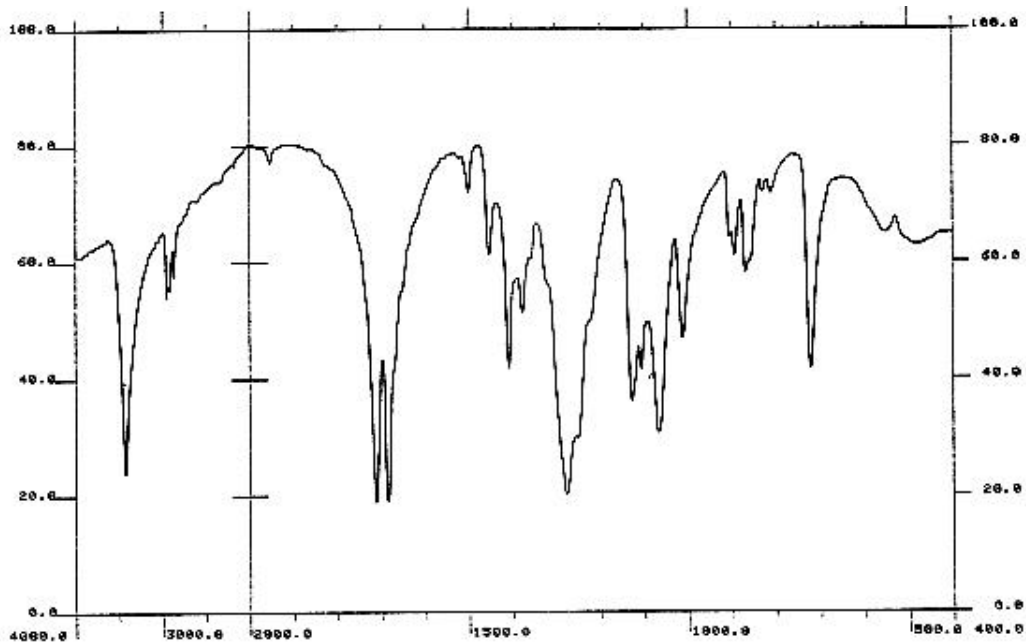
نمودار ۱- منحنی های تغییرات مقادیر هیدروکسل تولید شده توسط کاتالیست های مختلف نسبت به زمان



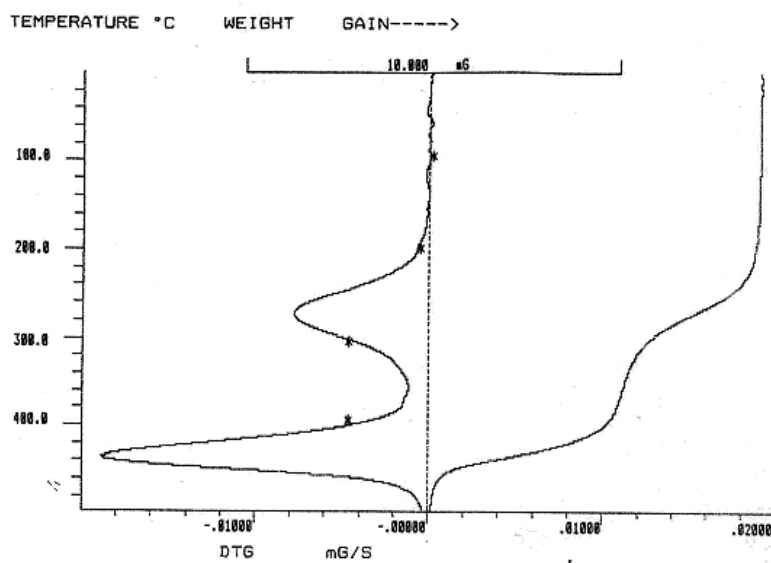
نمودار ۲- تغییرات راندمان واکنش نسبت به EG / PET



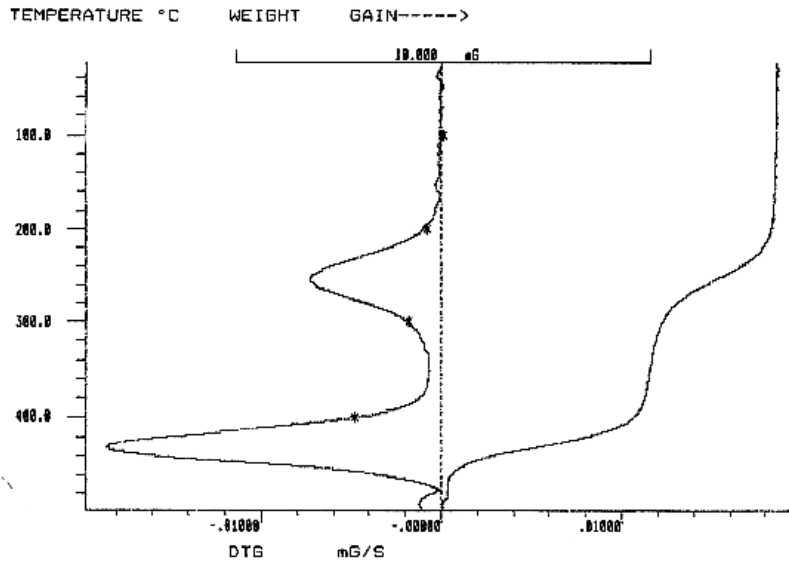
نمودار ۳- طیف IR مربوط به رسوب BHET تشکیل شده در حلال EG و کاتالیزور استات روی



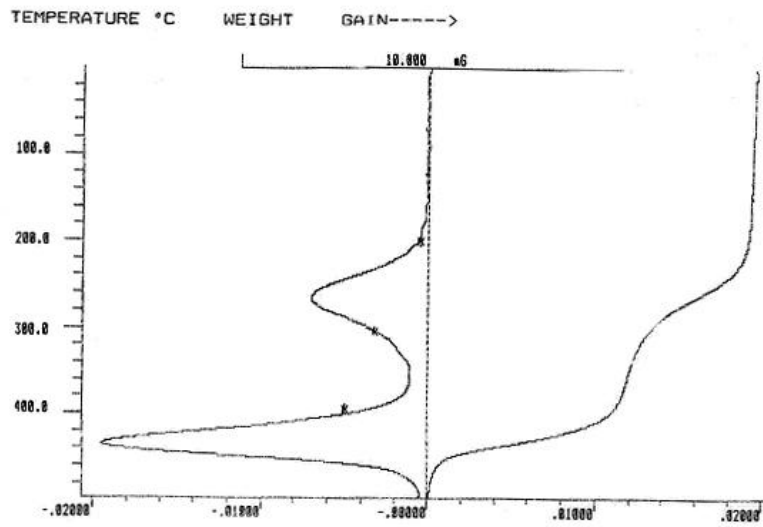
نمودار ۴- طیف IR ترکیب شاهد BHET در حلال EG



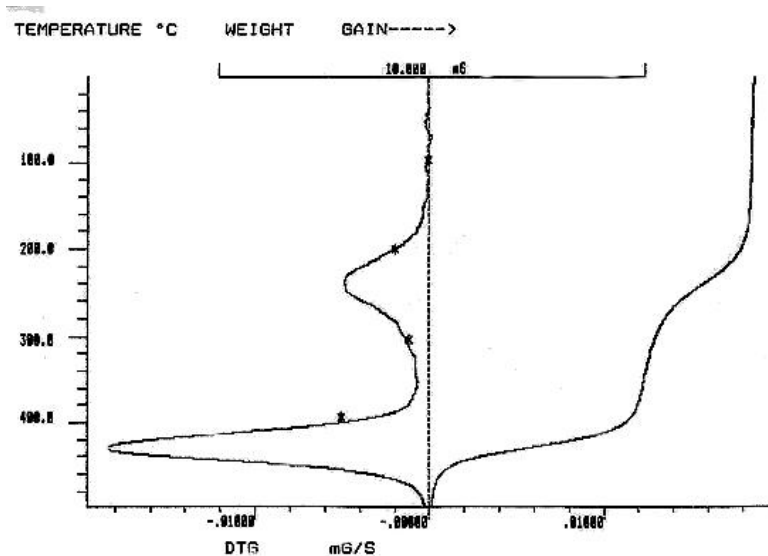
نمودار ۵- منحنی آنالیز حرارتی وزن سنجی تفاضلی (DTG) و (TG) مربوط به رسوب BHET در EG و کاتالیزور استات روی



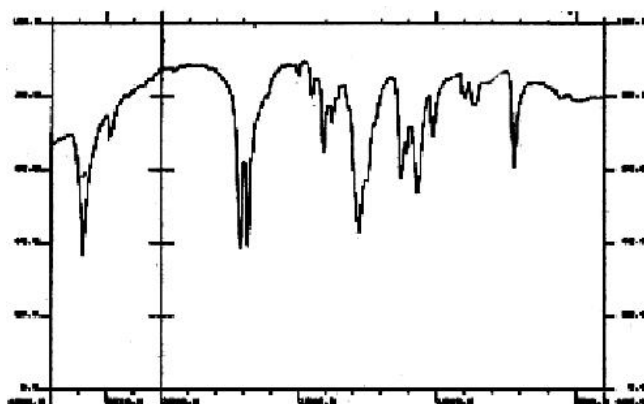
نمودار ۶- منحنی آنالیز حرارتی وزن سنجی تفاضلی (DTG) و (TG)
ترکیب BHET (شاهد) در EG و کاتالیزور استات سرب



نمودار ۷- منحنی آنالیز حرارتی وزن سنجی تفاضلی (DTG) و (TG)
مربوط به رسوب سرب BHET در EG و کاتالیزور استات منگنز



نمودار ۸- منحنی آنالیز حرارتی وزن سنجی تفاضلی (DTG) و (TG) مربوط به رسوب سرب BHET در EG و کاتالیزور استات کبالت



نمودار ۹- طیف مادن قرمز BHET به عنوان طیف شاهد

بحث و نتیجه گیری

زمان واکنش، باعث پیشرفت واکنش های تخریب مولکول های PET شده و باعث کوتاه شدن زنجیر های پلیمر (Chain Scission) می شود (جدول ۱). این حالات با تعیین مقدار هیدروکسیل در نمودار ۱ نشان داده شده است.

نتایج حاصل از آزمایشهای مربوط به گلایکولیز PET نشان می دهد که اولاً افزایش غلظت کاتالیست ها و هم افزایش

باشد که به علت مزدوج شدن با حلقه آروماتیک به طول موجهای پائین تر منتقل شده است. پیک ناحیه 1300 cm^{-1} - 1100 مربوط به گروه های C-O می باشد. در این ناحیه پیک قوی و پهن نشان دهنده گروه عملی اتری می باشد. نمودار ۴ طیف IR، مربوط به ترکیب BHET به عنوان ترکیب شاهد نشان داده شده است. شباهت بسیار زیاد این دو طیف ماهیت ترکیب حاصل از تخریب شیمیایی پت را ثابت کرد. از بررسی طیف های حرارتی DTG و DSC، نقطه ذوب BHET به دست آمد. در طیف های مربوط به DTG و TG نشان داده می شود که فقط برای رسوب BHET در صورت داشتن دایمر نقطه ذوب در محدوده دمایی $175-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ به دست می آید و ترکیب BHET نقطه ذوب $(109-110\text{ }^{\circ}\text{C})$ را نشان می دهد (نمودار ۵ و ۶).

تشکر و قدردانی

از مدیریت محترم سازمان باز یافت مواد جامد اصفهان و نیز از سازمان صنایع و معادن استان اصفهان به خاطر حمایت مالی در انجام این پروژه قدردانی می شود.

همان گونه که مشاهده می شود از کاتالیست های مذکور، استات روی با کمترین مقدار، بیشترین راندمان را (مقدار هیدروکسیل) نسبت به کاتالیست های دیگر ارائه داده است. بر طبق نتایج حاصل، سرعت واکنش های تخریب PET در دمای نقطه جوش اتیلن گلاکول ($189\text{ }^{\circ}\text{C}$) و فشار اتمسفر، به نسبت مولی PET/EG دارد (نمودار ۱)، به طوری که با افزایش نسبت مولی تا ۰/۲، راندمان واکنش افزایش بسیار ضعیف داشته ولی از این نسبت تا ۰/۱۵، سرعت واکنش به طور قابل توجهی افزایش می یابد. علت این افزایش را بایستی مربوط به افزایش سطح واکنش پذیری مولکول های PET دانست، اما این حالت تا نسبت مولی حدود ۰/۱۵ موثر می باشد.

از بررسی طیف IR (نمودار ۳) رسوب BHET به دست آمده نشان داده شده است که پیک های ایجاد شده در نواحی 3400 cm^{-1} مربوط به گروه الکلی و در نواحی

$2800-3100\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه های C-H آلیفاتیک و آروماتیک است. همچنین پیک های ایجاد شده در ناحیه $1710-1730\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه های کربونیل می

منابع

- ۱- فاضلی. فواد، "بسته بندی خانواده پلی اتیلن ترفتالات"، مجله پلاستیک، جلد ۱۱، شماره ۶، ص ۱۰۴-۹۳، مرداد، ۱۳۷۵
- ۲- ارومیه ای. عبدالرسول، "باز یافت پلاستیکی"، مجله شیمی و توسعه، شماره اول، ۸۰-۵۸، اردیبهشت ۱۳۷۹.
- [3] Lund, H.F, The Mc Graw Hill Recycling Hand book, Mc Graw Hill , NY, 1993, Chap14.
- [4] Pusztaszeri, S. F. "Method for Recovery of Terephthalic acid from Polyester Scrap" US Pat 1982 , 4355175.
- [5] Billmeyer, F. W. Textbook of polymer Science, John Wiley and Sons; NY, 1984.
- [6] Yoshioka, T; Sato, T.; Okuwaki, A. "Hydrolysis of Waste PET by Sulforic Acid at 150°C for a Chemical Recycling" J. Appl. Polym. Sci . 1994, 52, 1353-1355.
- [7] Chen, J.Y.; Ou, C. F.; Hu, Y. C.; Lin, C.C "De Polymerization of Poly (ethylene – terephthalate) Resin Under Pressure" J. Appl . Polym . Sci. 1991, 42, 1501-1507

- [8] Mandori, J.W. "Depolymerization of Condensation Polymers" U.S. Pat. 1986, 4605762.
- [9] Vaida, U.R. and Nadkarni, V.M.; Unsaturated Polyesters from PET Waste: Kinetics of Polycondensation " , J. Appl. Polym. Sci 1987, 34, 235-245.
- [10] Campanelli, J. R.; Kamal, M. R. ; Cooper, D.G. " A Kinetic Study of the Hydrolytic Degradation of Polyethylene Terephthalate at High Temperature " J. Appl. Polym. Sci. 1993, 48, 443-451.
- [11] Torres, J.; Robin, J.; Boutevin, B. " Study of Thermal and Mechanical Properties Recycled Poly (ethylene terephthalate)" *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 2075-2080.
- [12] Than, V.H.; Guyot, A.; Nguyen, T.P.; and Moline, P. "Thermal Degradation Studies of Terephthalate Polyester" ; *Polym. Deg. Stab.*; 1995. 49, 331-447.
- [13] Urbanski, J.; Czerwinski, W.; and Janika, K. in *Handbook of Analysis of Synthetic polymers and Plastics*, Ellis Harwood, Chichester, U.K., 1977, chap. 8.