



یافتن فرآیند تخریب شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات با هدف کاهش انرژی (کاهش دما)

صدیقه شیربخت، مجید غیاث

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
m.ghiass@ippi.ac.ir*

چکیده

حجم عظیم ضایعات بطریهای از جنس پلی اتیلن ترفتالات مشکلات زیست محیطی بسیاری در کشور ایجاد نموده است. فرایند بازیافت شیمیایی این پلاستیک و تبدیل آن به مواد کوچکتر و قابل استفاده مجدد در فرایندهای شیمیایی ضمن حذف خطرات زیست محیطی آنها، میتواند بعنوان عامل بکارگیری نیروی انسانی زیاد و تبدیل تهدید زیست محیطی به فرصتهای شغلی و اقتصادی باشد. روش هیدرولیز قلیایی یک روش موثر برای بازیافت شیمیایی، تولید مواد با ارزش افزوده بالاتر و با توجیه اقتصادی خواهد بود.

کلید واژگان: پلی اتیلن ترفتالات (پت)، بازیافت شیمیایی، هیدرولیز، ترفتالیک اسید

۱- مقدمه

استفاده گسترده پلی اتیلن ترفتالات در محصولات یکبار مصرف بطریهای مایعات نوشیدنی و تجمع ضایعات آنها با توجه به مشکلات زیست محیطی، توجه و علاقه پژوهشگرانی را معطوف به ابداع روشهای متعدد بازیافت و ترغیب صنایع به این روشها نموده است. بخش عمده ی از محصول پت بازیافت شده بصورت مکانیکی بوده و برای تولید لیاف و محصولات پلی استری با کیفیت نه چندان نازلتر استفاده می شود. اصول توسعه پایدار ایجاب مینماید که بتوان روشهای بازیافت را استفاده نمود که منجر به تولید محصولات با ارزش افزوده بالاتر و ترجیحا قابل استفاده برای تولید مجدد پلی اتیلن ترفتالات از آنها استفاده نمود. ضایعات پت توسط فرایندهای مواد شیمیایی متعدد مانند هیدرولیز و گلیکولیز به الیگومرها و مونومرهای اولیه واپلیمریزه شوند که از این مواد میتوان در سنتز محصولات با ارزش افزوده بالاتر مانند پلی استر پلی ال، رزینهای پلی استر غیر اشباع، رزین اپوکسی، و آلکید رزین استفاده نمود. فرآیند بازیافت شیمیایی پت یا بطور کلی واکنشهای واپلیمریزاسیون استری مستلزم اعمال حرارت بالا (بیش از 200°C) و زمان بسیار طولانی بوده که هر دو این عوامل باعث افزایش هزینه های انرژی و عملیاتی در مقیاس صنعتی بوده که بنظر میرسد دلیل عمده فراگیر نشدن این فرایندها است و در واقع در اینحالت اقتصاد فرایند جذاب بنظر نمیرسد [۱-۳]. بنابراین یافتن مواد، کاتالیستها، و یا فرایندهای مناسب با هدف کاهش دما و البته کاهش زمان واکنش چالش مهمی خواهد بود. از آنجایی که پلی اتیلن ترفتالات پلاستیک بسیار مقاومی در برابر بسیاری از حلالها و اسیدها هست، یافتن مواد، شرایط، و فرایند مناسب برای بازیافت شیمیایی پت چندان ساده نخواهد بود. علاوه بر این از میان فرایندهای تخریب شیمیایی پت، فرایند هیدرولیز بویژه هیدرولیز قلیایی از اهمیت خاصی برخوردار است. در این فرایند محصول فرایند نمک قلیایی ترفتالیک اسید بوده که بعد از خنثی سازی بتوسط یک اسید، به ترفتالیک اسید تبدیل میشود که از این ترکیب میتوان برای تولید مجدد پت استفاده نمود. از آنجا که پت حلال مناسبی ندارد میبایست استفاده از حلالها یا مخلوط آنها و یا حلالهای دارای گروههای خاص میبایست در نظر گرفته



شود. در این پژوهش تعدادی حلال با هدف کاهش زمان واکنش تخریب و تسهیل فرایند به معنای کاهش دما در نظر گرفته شده است [۲]. از آنجا که فرایند هیدرولیز قلیایی مورد نظر بوده، نیاز به ترکیب قلیایی مناسب و ترجیحا سدیم هیدروکسید بوده، و برای در دسترس بودن یون سدیم نیاز به یک حلال قطبی بوده که ترجیحا از متانول استفاده میشود. علاوه بر این حلال متانول بهمراه اتیلن گلیکول ایجاد شده محمول مناسبی برای حل شدن و یا تشکیل یک مخلوط کلونیدی از نمک سدیم ترفتالات خواهد بود.

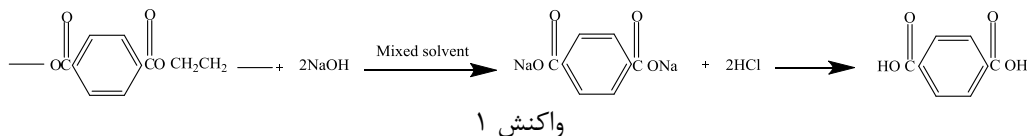
۲- بخش تجربی

مواد مورد استفاده: پت بصورت پرک از واحدهای پرک کننده خریداری شد. سدیم هیدروکسید، کلریدریک اسید و کلیه حلالهای مورد استفاده از نوع آزمایشگاهی تهیه گردید.

روش کار: در یک ویال آزمایشگاهی به حجم کلی حجم ۵۰ میلی لیتر، مقدار ۰/۷۵ گرم سدیم هیدروکسید را به مقدار ۱۰ میلی لیتر متانول افزوده و با استفاده از مگنت حل گردید. در یک ظرف دیگر یک گرم پت پرک با ابعاد کوچکتر از ۵ میلیمتر به ۱۰ میلی لیتر حلال مورد نظر افزوده شده و بعد از ۱۰ دقیقه این مخلوط به ویال حاوی مخلوط سود و متانول افزوده میشود. سپس ویال حاوی کلیه مواد بمدت یک ساعت در دمای آب °C ۷۰ قرار داده میشود. بعد از این مدت در صورت انجام موفقیت آمیز واکنش تخریب، مخلوط واکنش بصورت کلونیدی سفید رنگ تبدیل میشود. با افزودن آب انتظار میرود که مخلوط واکنش شفاف شود که به معنی حل شدن دی سدیم ترفتالات است. مخلوط واکنش صاف شده تا پت واکنش نکرده جدا و توزین شود. سپس مخلوط صاف شده با کلریدریک اسید یکدهم نرمال تا نقطه خنثی شدت تیترا شده و ترفتالیک اسید تولید شده رسوب مینماید. رسوب جدا شده با متانول شسته شده و بعد از خشک شدن توزین شده و مقدار تخریب اندازه گیری و گزارش میشود. آزمونها: برای شناسایی محصول از آزمون طیف سنجی مادون قرمز استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ واکنش فرایند هیدرولیز قلیایی را در محیط متانول و حلال، تولید دی سدیم ترفتالات، خنثی سازی، و تولید ترفتالیک اسید نشان میدهد. منظور از مخلوط حلال مخلوط متانول و حلال مورد نظر است. سدیم هیدروکسید بصورت اضافی در این محیط بصورت یونی باعث گسسته شدن پیوند بین اتم اکسیژن در گروه کربوکسیل متصل به فنیل و گروه متیل شده و اتم سدیم جانشین آن میشود. محصول واکنش نمک دی سدیم ترفتالات محلول در آب بهمراه اتیلن گلیکول است. مخلوط با اسید واکنش نموده و محصول ترفتالیک اسید رسوب مینماید.



جدول (۱) انواع حلالهای مورد استفاده در این پژوهش را بهمراه درصد تخریب هر مورد نشان میدهد. در مورد بعضی حلالها مانند تتراکلرو اتان و تترا کلرو اتیلن میزان تخریب بالا است. در مورد بعضی از ترکیبات دیگر انحلال جزئی رخ داده ولی تخریبی مشاهده نمیشود. درصد تخریب در مورد حلالهای کلر دار دارای گروه های آلی دیگر و هیدروژن بالا بوده است. حلالهای اسیدی اصولا تاثیری بر ساختار پت ندارد. در مورد حلالهای کلر دار بنظر میرسد وجود کلر باعث تضعیف پیوند بین کربن گروه متیلن و اکسیژن گروه کربوکسیل متصل به گروه فنیل گردیده و جانشینی اتم سدیم را تسهیل مینماید. مسلما یافتن حلال مناسب علاوه بر کاهش



درصد تخریب	حلال	درصد تخریب	حلال
۵	دی کلرو متان	بدون تغییر	تترا کلرید کربن
۵	دی برمواتان	۶۵,۴	تتراکلرواتان
۲	تتراهیدروفوران	۴۵,۷	تتراکلرو اتیلن
۴/۳	فورفوریل الکل	بدون تغییر	تری کلرو متان
انحلال جزئی	مونو کلرو استیک اسید	تورم در حلال	تری کلرو اتان
انحلال جزئی	تری کلرو استیک اسید	جذب حلال	تری کلرو اتیلن
انحلال/تخریب جزئی	پروپیونیک اسید	تخریب جزئی	دی کلرو بنزن

جدول ۱ حلالهای بکار رفته در هیدرولیز قلیایی پت و درصد تخریب پت

زمان تخریب و دمای واکنش تابع عوامل متعددی از جمله نقطه جوش، در دسترس بودن، و قابلیت جداسازی آن از مخلوط چهار جزئی حلال-متانول-آب-اتیلن گلیکول بوده تا بتوان علاوه بر جدا نمودن محصول جانبی اتیلن گلیکول، حلال را مجدداً به سیستم فرایند برگرداند. با وجود اینکه حلالهایی مانند ارتو کرزول توانایی انحلال کامل پت را دارند ولی پت در این حلالها قابلیت واکنش و تخریب از خود نشان نداده است.

۴- نتیجه گیری

فرایند تبدیل ضایعات پت به محصول با ارزش افزوده بالاتر مانند ترفتالیک اسید و با هدف تبدیل ضایعات به محصولات با ارزش افزوده بالاتر مورد بررسی قرار گرفت و داده های موجود میتواند برای استفاده در زمینه تولید صنعتی و سرمایه گذاری در این بخش مورد استفاده قرار گیرد. ذرات پت بازیافت شده در مجاورت سدیم هیدروکسید، متانول، و یک حلال مناسب بعنوان بستر واکنش مورد آزمایش قرار گرفته است. حلال مناسب با توجه به شرایط واکنش، راندمان تخریب و تولید محصول و ملاحظات اقتصادی و بازیابی آن میبایست انتخاب گردد.

مراجع

- [1] Kumar, S., and Guria, S., (2005), Alkaline Hydrolysis of Waste Poly(Ethylene Terephthalate): A Modified Shrinking Core Model, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 42, 237-251.
- [2] Choi, H. M., (2007), Hygroscopic Poly(ethylene terephthalate) by Nonaqueous Alkaline Glycolysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 7891-7895.
- [3] Singh, S., Sharma, S., and Kansal, S. K., (2018), Recycling of Waste Poly(ethylene terephthalate) Bottles by Alkaline Hydrolysis and Recovery of Pure Nanospindle-Shaped Terephthalic Acid, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18, 5804-5809.
- [4] Mishra, S., and Goje, S. A., (2015), Chemical Recycling, Kinetics, and Thermodynamics of Alkaline Depolymerization of Waste Poly (Ethylene Terephthalate) (PET), *Polymer Reaction Engineering*, 11:4, 963-987.