

## واژه‌های کلیدی:

پلی اتیلن ترفتالات (PET)،  
بازیافت شیمیایی  
گلیکولیز  
بیس هیدروکسی اتیل  
ترفتالات (BHET)

# مروری بر تخریب و بازیافت شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات (PET) به روش گلیکولیز و بررسی عوامل موثر بر این فرایند

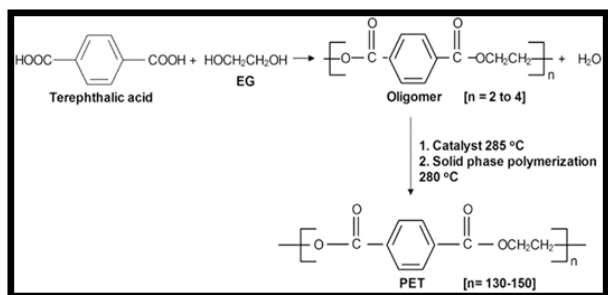
مهران داداش ضیائی، مهدی باریکانی\*، هنگامه هنرکار  
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

## چکیده ...

با توجه به کاربردهای متنوع و استفاده گسترده از پلی اتیلن ترفتالات (PET) در جهان و ضایعات حاصل از آن، بازیافت این ماده از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بازیافت پلی اتیلن ترفتالات به صورت شیمیایی به شش روش از جمله گلیکولیز، متانولیز، آب‌کافت، آمینولیز، الکلولیز و آمونولیز انجام می‌گیرد که در این تحقیق بازیافت شیمیایی به روش گلیکولیز بررسی می‌شود. از عوامل موثر بر بازیافت می‌توان نوع کاتالیزور، نوع گلیکول، دما و زمان را نام برد که از بین آن‌ها به عوامل مهم‌تر اشاره می‌شود. محصول اصلی این فرایند مونومر بیس هیدروکسیل اتیل ترفتالات (BHET) است. PET حاصل از گلیکولیز برای تولید فوم‌های پلی یورتان، پلی استر، پوشش‌های اکریلیک و رنگ‌های آب‌گریز و همچنین سنتز رزین‌های مختلف مانند اپوکسی، رزین پلی استر غیراشباع، آلکید یا رزین‌های فرمالدئید به کار می‌رود. در فرایند طراحی شده برای بازیافت شیمیایی PET، هدف اصلی، افزایش میزان عملکرد و خلوص مونومر حاصل شده، درعین حال کاهش زمان واکنش و انجام آن در شرایط مطلوب و ایده‌آل است.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:  
m.barikani@ippi.ac.ir

## ۱ مقدمه



شکل ۱ سازوکار سنتز پلی اتیلن ترفتالات [۳]

پلی اتیلن ترفتالات (Poly Ethylene Terephthalate) یا به اختصار PET معروف ترین و پرمصرف ترین پلی استر گرمانرم خطی بوده که در دهه اول سال ۱۹۴۰ ابداع شده است [۱]. مصرف این پلی استر در ابتدا به علت تقاضای زیاد در نساجی، فیلم های عکاسی، بسته بندی مواد غذایی و همچنین بازار بطری برای جایگزینی شیشه و سپس در سال های ۱۹۷۳-۱۹۸۰ به طور قابل توجهی در الیاف و رزین های قالب گیری شده افزایش یافت [۲]. پلی اتیلن ترفتالات از واکنش پلیمری شدن مرحله ای اسید ترفتالیک (Terephthalic acid) و اتیلن-گلیکول (Ethylene glycol) در دمای بالا (۲۵۰ درجه سانتی گراد) طی سه مرحله تولید پیش پلیمر، پلیمر شدن فاز مذاب و پلیمر شدن فاز جامد تهیه می شود (شکل ۱) [۳].

تولید سالیانه این پلی استر در دنیا در سال ۲۰۱۵ حدود ۲۷/۸ میلیون تن است که ۱/۵ میلیون تن آن به صنعت بسته بندی اختصاص دارد. در ایران اولین مصرف این پلی استر به عنوان بطری نوشابه های گازدار بود که به سرعت به دلیل عواملی مانند وزن، ایمنی حمل و نقل، و یک بار مصرف بودن جایگزین بطری های شیشه ای شد. در حال حاضر در شرکت پتروشیمی تندگویان به میزان ظرفیت سالانه حدود ۳۰۰ هزار تن PET از نوع بطری تولید می شود که رشد و توسعه آن را به عنوان مواد اولیه برای ساخت و بسته بندی مواد غذایی و آشامیدنی در پی داشته است. در ایران بیش از ۷۰ درصد محصول PET برای انواع بطری ها و بقیه به عنوان الیاف، انواع فیلم ها از جمله فیلم های رادیولوژی و بسته بندی مورد استفاده قرار می گیرد [۴].

PET از نظر زیستی خنثی بوده، مطالعه ای مبنی بر سمی بودن آن گزارش نشده است، بنابراین تهدید مستقیمی برای سلامتی انسان محسوب نمی شود. پلی اتیلن ترفتالات به طور ذاتی مشخصات پلاستیک های تخریب پذیر را دارد و در مدت دو سال به صورت مدفون ۳۰ درصد آن تجزیه می شود و در محیط تجزیه آن ۴۵۰ سال طول می کشد. با این وجود به علت ظرفیت بالای تولید و به علت کم بودن چگالی آن حجم زیادی از زباله را تشکیل می دهد.

در نهایت مهم ترین نکته این است که PET پلیمری قابل بازیافت و قابل استفاده در محیط زیست است که هنگام سوزاندن آن، گاز CO<sub>2</sub> و آب تولید می شود و

هیچگونه گاز سمی تولید نمی شود [۲۶-۵].

برای کاهش مقادیر بطری دور انداخته شده و یا بازیافت آن روش های متعددی از جمله مکانیکی، حرارتی، و شیمیایی ارائه شده است. محصولات به دست آمده از انواع روش های بازیافت بطری PET در تهیه موکت ها، بتن، عایق های حرارتی، قطعات خودرو، پوشش های آسفالت و موارد متعدد دیگری مصرف می شود ولی متأسفانه در مقایسه با مواد بازیافتی مهم از جمله کاغذ، شیشه و فلز به ترتیب با نرخ بازیافت ۳۴، ۲۲ و ۳۰ درصد، بطری های PET نرخ بسیار پایین ۳/۵ درصد را دارند.

## ۲ انواع روش های بازیافت PET

## ۲-۱ بازیافت نوع اول

به این روش In-plant یا اکستروژن دوباره گفته می شود. بازیافت نوع اول، قدیمی ترین روش بازیافت بوده، به بازیابی و استفاده مجدد از ضایعات PET شامل گرانول ها یا پرک های ناشی از مرحله تولید بطری در محل کارخانه اطلاق می شود. خواص این مواد ضایعاتی با خواص فیزیکی و مکانیکی محصول، چندان متفاوت نبوده، به سهولت و با هزینه اندک قابل جمع آوری و بازیافت است. تنها ایراد این نوع بازیافت این است که مواد ضایعاتی مرحله تولید می بایست عاری از آلودگی های ناشی از فرایند تولید و آلودگی های محیطی باشد. در صورتی که میزان آلودگی زیاد باشد که نتوان به طور مستقیم به چرخه تولید برگردانده شود، ضایعات از محل کارخانه خارج می شد و می بایست از روش های دیگر استفاده کرد.

## ۲-۲ بازیافت نوع دوم

این نوع بازیافت، بازیافت مکانیکی نام دارد که در دهه

مولکول‌های کوچک ساختاری است.

### ۲-۳-۱ بازیافت به روش گلیکولیز

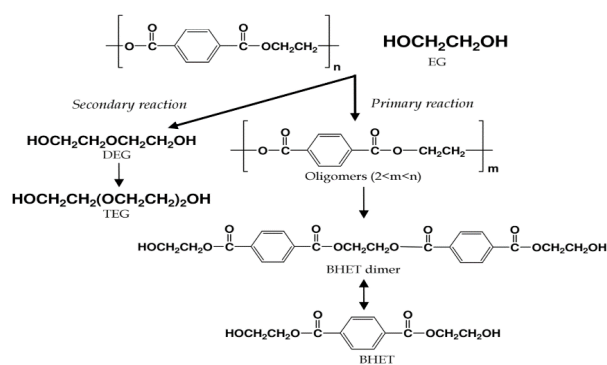
واکنش گلیکولیز، تخریب مولکولی پلیمر پلی اتیلن ترفتالات (PET) با استفاده از گلیکول‌ها است؛ به این صورت که اتصالات استرها شکسته می‌شوند و گروه‌های هیدروکسیل جایگزین آن‌ها در انتهای زنجیر می‌شوند که این فرایند در مجاورت کاتالیزورهای تبادل استری انجام می‌پذیرد (شکل ۲) [۶].



تنوع استفاده از مواد واکنش‌کننده، کاتالیزورهای مورد استفاده، دما و شرایط عملیاتی، منجر به تولید محصولات متنوع میانی و نهایی شده است که در این تحقیق انواع این کاتالیزورها و اثرات آن‌ها مورد بحث قرار خواهد گرفت [۷-۸].

مطالعات مربوط به سینتیک گلیکولیز PET نشان داده است که این فرایند بدون کاتالیزور بسیار آهسته است و کامل شدن واپلیمر شدن PET به BHET و دیگر الیگومرها امکان‌پذیر نیست، که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود [۱۸].

از طرفی نسبت اتیلن گلیکول به پلی اتیلن ترفتالات بر خواص نهایی محصول بسیار تأثیرگذار است. تحقیقات نشان داده که با افزایش نسبت اتیلن گلیکول به PET تعادل بین مونومر و الیگومر در واکنش، سریع‌تر اتفاق می‌افتد و محصول نهایی دارای درصد کمتری از الیگومر با جرم مولکولی بالا خواهد بود. اما نسبت بالای PET



شکل ۲ واکنش تخریب شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات به روش گلیکولیز [۶]

۷۰ میلادی به شکل صنعتی به کار برده شد. این نوع روش بازیافت، شامل جداسازی آلودگی‌های بطری در چرخه بعد از دور انداخته شدن به عنوان زباله تا رسیدن به مرحله تولید پرک یا گرانول بازیافت مکانیکی نامیده می‌شود. روش‌های مکانیکی به‌طور کلی شامل درجه‌بندی و جداسازی ضایعات، رفع آلودگی‌ها، کاهش اندازه و خرد کردن بطری‌ها، شستشو و خشک کردن، اکستروژن و شکل‌دهی مجدد است. هر چه میزان آلودگی و تنوع آن زیاد باشد فرایند بازیافت مکانیکی پیچیده‌تر و سخت‌تر و در نتیجه هزینه آن زیادتر خواهد بود. از مهم‌ترین نکات مربوط به روش‌های بازیافت مکانیکی، ناهمگن بودن ضایعات جامد و تغییر خصوصیات و کیفیت محصول بعد از هر بار استفاده یا هر بار بازیافت است. اعمال حرارت و تخریب ناشی از اکسیژن هوا باعث افت خواص و کیفیت محصول بازیافتی می‌شود. مشکل دیگر بازیافت مکانیکی، وجود رنگ یا سایه خاکستری در محصول به سبب وجود بطری‌های رنگی است.

### ۲-۳ بازیافت نوع سوم

این نوع بازیافت، شیمیایی نام دارد که در آن ساختار مولکولی و شیمیایی PET تغییر می‌کند. در بازیافت شیمیایی زنجیره پلیمری تحت فرایند بازیافت به واحدهای مونومر تجزیه می‌شود [۱]. معمولاً به کمک حلال، کاتالیزور، اعمال حرارت یا فشار، شکست مولکولی به صورت تجزیه کامل به واحدهای ساختاری یا تجزیه جزئی و تولید الیگومرها و دیگر مواد شیمیایی انجام می‌شود.

PET پلی‌استر حاوی گروه‌های عاملی است که به کمک موادی شامل گروه‌های هیدروکسیل مانند آب، الکل، گلیکول و آمین‌ها تجزیه می‌شود (گلیکولیز، آب‌کافت، آمینولیز، متانولیز). چون PET بر اثر واکنش‌های تراکمی یا استری شدن به دست می‌آید، به کمک واکنش‌های برگشت‌پذیر یا واپلیمر شدن به واحدهای ساختاری خود تجزیه می‌شود. مواد به دست آمده از این واکنش‌ها، جداسازی و خالص‌سازی شده، به عنوان مواد شیمیایی با ارزش افزوده و کیفیت بالا قابل استفاده در فرایندهای دیگر شیمیایی مورد مصرف قرار می‌گیرند [۶]. سازوکار بازیافت شیمیایی PET بر مبنای حمله گروه هسته‌دوست به پیوند کربونیل گروه استری، پروتون‌دار کردن آن، شکست زنجیر و تولید

ترکیب گلیکول می‌توان به محصولات خطی با دو گروه هیدروکسیل انتهایی یا محصولات با ساختار شبکه‌ای حاوی مقادیر بیشتری از دو گروه رسید. مزیت مهم استفاده از روش گلیکولیز، عدم استفاده از حلال‌ها و مواد اضافی و غیر مفید برای محیط‌زیست است.

## ۲-۴ باز یافت نوع چهارم

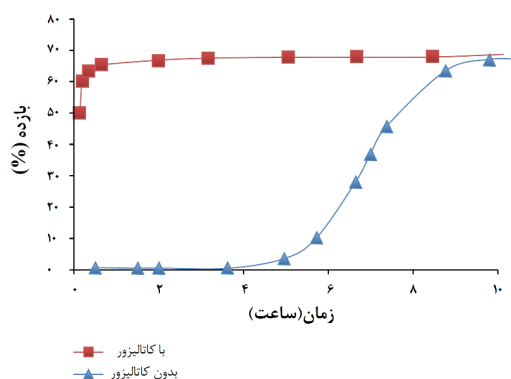
این نوع باز یافت شامل بازیابی انرژی محتوای محصولات PET و انواع مواد پلیمری به روش سوزاندن است. هنگامی که جمع‌آوری، مرتب‌سازی، و جداسازی پلاستیک‌ها به هیچ وجه صرفه اقتصادی نداشته یا ضایعات، حاوی مواد شیمیایی سمی و آلودگی‌های میکروبی بوده که نگرانی آن‌ها خطرناک باشد، بهترین راه مدیریت زباله‌ها سوزاندن آن‌ها و تبدیل انرژی شیمیایی محتوی آن‌ها به انرژی حرارتی است. این روش‌ها البته از نظر سلامتی بخاطر ایجاد گازهای سمی و از نظر زیست‌محیطی به دلیل انتشار گازهای گلخانه‌ای چندان توصیه نشده، مورد قبول نیستند.

از میان روش‌های بازیافت، روش نوع سوم یا شیمیایی نسبت به سایر روش‌ها قابل قبول‌تر است؛ علاوه بر این مطابق با اصول توسعه پایدار به مفهوم برآورد نیازهای نسل حاضر، بدون آسیب‌رسانی به منابع تأمین‌کننده نیازهای نسل آینده است. این نوع فرایند شیمیایی منجر به تولید مواد خام اغلب منومرها می‌شود که ماده اولیه تولید پلیمر است و از این نظر هزینه جدیدی بر محیط‌زیست تحمیل نمی‌شود و نیاز به تخصیص منابع جدید برای تولید پلیمر نیست. در این مقاله بیشترین تمرکز بر روش بازیافت شیمیایی گلیکولیز خواهد بود.

## ۳ عوامل موثر بر میزان تخریب

### ۳-۱ ترکیب گلیکول

نوع و مقدار استفاده از گلیکول در این روش تأثیر قابل توجهی بر خواص محصولات نهایی دارد. گلیکول‌های مورد استفاده در این روش شامل اتیلن گلیکول (EG)، نئوپنتیل گلیکول (NPG)، پروپیلن گلیکول (PG) و دی‌اتیلن گلیکول (DEG) یا مخلوطی از این گلیکول‌ها است [۱۷]. استفاده از این ترکیبات باعث قرار گرفتن دو، سه یا چهار گروه هیدروکسیل انتهایی در ساختار مولکولی ترکیب نهایی می‌شود. اما متداول‌ترین و

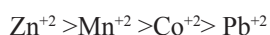


شکل ۳ اثر کاتالیزور در واکنش گلیکولیز [۱۸]

به اتیلن گلیکول برای دستیابی به الیگومرهایی با وزن مولکولی بالا مناسب است که البته مشکلاتی در امر اختلاط ایجاد می‌شود. برای رفع این مشکل از حلال زایلن استفاده می‌کنند که این حلال، اتیلن گلیکول و PET را حتی در دماهای بالا در خود حل نمی‌کند ولی محصول گلیکولیز، بیس هیدروکسی اتیل ترفتالات (Bis(2-hydroxyethyl) terephthalate) در آن حل می‌شود، لذا با انتقال محصولات از فاز واکنش، واکنش از تعادل خارج می‌شود و بیشتر پیش می‌رود. از طرفی جداسازی محصولات واکنش با استفاده از زایلن خیلی آسان‌تر هم خواهد بود. یکی از مشکلات این روش این است که به دلیل واپیمر شدن جزئی واکنش، امکان حذف مواد رنگ‌زا وجود ندارد و برای استفاده مجدد از محصولات در تولید پلی اتیلن ترفتالات باید در اختلاط اولیه از مواد خالص استفاده شود. در غیر این صورت پلی اتیلن ترفتالات شفافیت لازم را نخواهد داشت. بنابراین، تلاش‌های زیادی به منظور افزایش سرعت و عملکرد برای دستیابی به مونومر BHET با ایجاد کاتالیزورهای بسیار کارآمد و سایر روش‌ها و بهینه‌سازی شرایط واکنش مانند (دمای آزمایش، زمان، نسبت PET/EG، نسبت کاتالیزور/PET) بررسی شده است [۹].

محصول به دست آمده از فرایند گلیکولیز حاوی گروه‌های هیدروکسیل انتهایی است. این محصول می‌تواند به صورت مستقیم یا با واکنش با ترکیبات دیگر، تولید محصولات مورد نیاز برای صنایع مختلف مانند پلی‌یورتان، رزین‌های پلی‌استر غیراشباع، رزین‌های اپوکسی یا رزین‌های الکید استفاده شوند. علاوه بر این با استفاده و تنظیم تعداد گروه‌های هیدروکسیل در

BHET و سپس تولید پلی استر پلی ال از PET استفاده شد. نمک استات فلزات دیگر از جمله منگنز، کبالت و سرب نیز استفاده شده است و نتایج نشان می دهد که استات روی بیشترین بازده تولید را از خود نشان می دهد [۱۹]. مقایسه میزان فعالیت کاتالیزورهای فلزی به این شکل است.



مطالعات سینتیک نیز برای بررسی رفتار سینتیکی واکنش گلیکولیز در دماها و بازده های مختلف انجام شده است.

باتوجه به شکل های ۵ و ۶ مشاهده می شود با افزایش دما، میزان تبدیل PET افزایش می یابد. به عنوان مثال، با افزایش درجه حرارت از ۱۶۵ تا ۱۸۰ درجه سانتی گراد بازده تولید افزایش یافته، در دمای ۱۸۰ بهترین نتیجه به دست می آید و پس از این دما روند پایدار بر اساس شکل ۵ قابل مشاهده است. این نشان می دهد که پس از دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد تغییر زیادی در واکنش رخ نمی دهد [۱۸].

لوپز فونسکا و همکارانش [۲۰] با توجه به مشکلات کاتالیزور استات فلزی، از جمله سمیت، عدم تجزیه پذیری و غیرانتخابی بودن محصول نهایی (مونومر، دیمر و تریمر) و مشکل جداسازی با روش های معمول، مطالعه خود را بر روی اثرات چهار کاتالیزور سازگار با محیط زیست انجام دادند. این کاتالیزورها

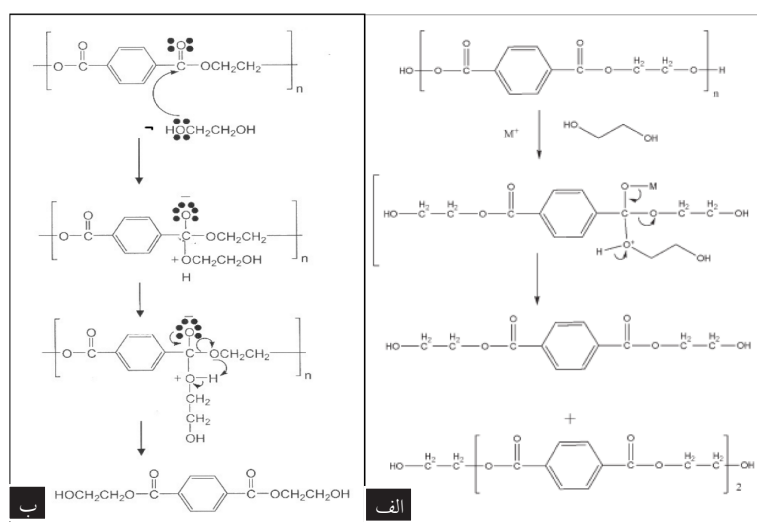
باصرفه ترین گلیکول، اتیلن گلیکول است که بهترین عملکرد را دارد و دی اتیلن گلیکول از همه ضعیف تر است. لازم به ذکر است که مهم ترین عامل موثر در گلیکولیز PET، نسبت گلیکول/PET است.

### ۲-۳ کاتالیزور

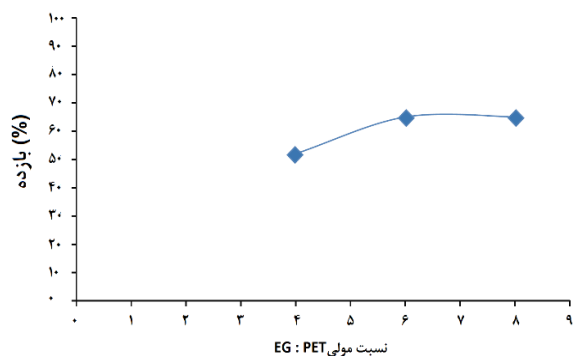
از آنجا که فرایند گلیکولیز، واکنش استری شدن تبادلی یا واپلیم شدن تراکمی است، وجود کاتالیزور باعث تسریع در پیشرفت واکنش می شود. بنابراین هر نوع کاتالیزور مناسب برای واکنش استری شدن، برای فرایند گلیکولیز PET مناسب بوده، به طور نظری می تواند مورد مصرف قرار گیرد (شکل ۴). انواع مختلف کاتالیزور برای ایجاد تغییر و تأثیر در متغیرها و شرایط متغیرهای عملیاتی و کاهش اولیگومرهای آن، کاهش فشار، کاهش زمان عملیاتی و BHET ارائه شده است. افزایش بازده تولید محصول اصلی با استفاده از کاتالیزورهای دوست دار محیط زیست، قابل مصرف و غیرسمی و با هدف کاهش هزینه های عملیاتی انجام می گیرد. مهم ترین دیدگاه ها و مشخصات ارزیابی و استفاده از کاتالیزورهای ارائه شده در فرایند گلیکولیز به شکل زیر است.

### ۱-۲-۳ کاتالیزورهای فلزی

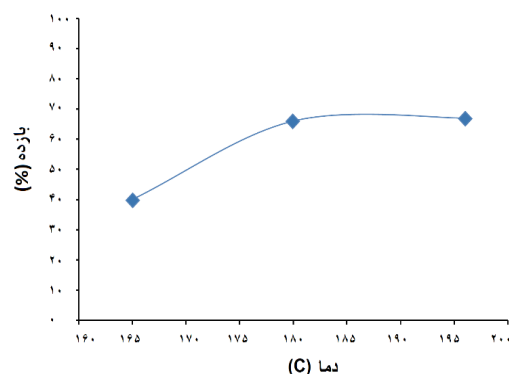
قدیمی ترین کاتالیزورهای مورد استفاده در فرایند گلیکولیز، نمک استات فلزات واسطه است [۱۰]. نخستین کاتالیزور، استات روی بوده که برای تولید



شکل ۴ الف) واکنش بدون کاتالیزور ب) واکنش همراه کاتالیزور [۶]



شکل ۶ تأثیر میزان نسبت مولی EG: PET [۱۸]



شکل ۵ تأثیر دما در واکنش [۱۸]

گرچه در ابتدا پیشرفت محسوس در بازده تولید BHET نسبت به کاتالیزورهای متداول نشان ندادند، دوست‌دار محیط‌زیست هستند. کاتالیزورهای اکسیدهای فلزی برای کاهش زمان فرایند گلیکولیز و افزایش بازده تولید و همچنین برای افزایش کارایی، کاتالیزور پایه نانوذرات سیلیکا به کار می‌روند [۱۲]. فلزات دیگری مانند روی، منگنز و سدیم که بر روی نانوذرات سیلیکا نشانده شده به‌عنوان کاتالیزور در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  و فشار تا  $10\text{ atm}$  با نسبت ده برابر مولی اتیلن گلیکول نسبت به PET و یک درصد کاتالیزور با بازده مناسب گزارش شده است [۲۷-۱۳].

### ۳-۲-۳ کاتالیزورهای قابل بازیافت- مایعات یونی

در سال ۲۰۰۹ برای اولین بار وانگ و همکارانش از مایعات یونی به‌عنوان کاتالیزور برای گلیکولیز PET، استفاده کردند [۱۶]. به‌علت ویژگی‌های منحصر به فرد مایعات یونی، مانند قدرت حلالیت برای ترکیبات آلی و معدنی، پایداری گرمایی، غیرفرار بودن، پایداری الکتروشیمیایی و اشتعال‌پذیری کم، تمایل پژوهشگران به استفاده از مایعات یونی افزایش پیدا کرد [۲۸-۱۴]. مزیت اصلی مایعات یونی نسبت به کاتالیزورهای معمول مانند استات‌های فلزی این است که خالص‌سازی محصولات گلیکولیز ساده‌تر است. در بعضی موارد صددرصد تبدیل PET با استفاده از کاتالیزورهای مایع یونی در مدت زمان ۸ ساعت و در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  گزارش شده است.

بهترین عملکرد را در میان کاتالیزورهای این گروه،  $(1\text{Butyl-3-methylimidazolium bromide } ([\text{bmim}] \text{ Br}))$  دارد. اخیراً از مایعات یونی مغناطیسی حاوی آهن برای

شامل کربنات سدیم، بی‌کربنات سدیم، سولفات سدیم و سولفات پتاسیم بودند و نتایج به‌دست آمده را با کاتالیزور روی استات مقایسه کردند. در این کار اثرات دما، زمان، نسبت مولی گلیکولیز با PET، نوع کاتالیزور و مقدار آن مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ویژگی‌های PET مورد آزمایش از قبیل شفافیت، رنگ و چند لایه بودنش در روند بازیافت بررسی شد. واکنش در غیاب کاتالیزور با نرخ خیلی کندی پیشرفت کرد و در حدود ۸ ساعت طول کشید. همین شرایط در مجاورت کاتالیزور در کمتر از یک ساعت ( $0/33$  ساعت) انجام شد و بازدهی در حدود ۷۰ درصد به‌دست آمد. اگر زمان واکنش طولانی شود، به‌علت تولید آب و افزایش غلظت BHET، بازده واکنش کاهش می‌یابد. همچنین لویز و همکاران، تغییر دما و اثر آن بر بازده محصول را نیز مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با کاهش دما از ۱۹۶ به ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد، بازده واکنش از ۷۰ به ۶۷ درصد کاهش می‌یابد. علاوه بر این در دمای ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد روند کاهش بازده ادامه داشت و تا ۳۴ درصد مولی رسید. در نهایت بهترین شرایط دمایی ۱۹۶ درجه سانتی‌گراد و نسبت مولی PET به اتیلن گلیکول (۷/۶ : ۱) و کاتالیزور روی استات حاصل شد [۲۰].

### ۳-۲-۲ نانو کاتالیزورها

ژئولیت‌ها (Zeolite) به‌عنوان کاتالیزور و به‌علت سطح زیاد خلل و فرج ریز در بسیاری از واکنش‌ها استفاده شده است. (ژئولیت ماده معدنی منظمی است که عمدتاً از آلومینوسیلیکات تشکیل شده و کاربرد تجاری عمده آن در صنایع به‌عنوان جاذب سطحی است.) این کاتالیزورها

جدول ۱ اثر کاتالیزور مایعات یونی بر فرایند گلیکولیز [۱۷]

نمونه	مایع یونی	دما (درجه سانتی گراد)	PET %
۱	—	۱۸۰	۱/۱۰
۲	[bmim]H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	۱۷۵	۹/۶
۳	[bmim]HSO <sub>4</sub>	۱۷۰	۰/۵
۴	[3a-C <sub>3</sub> P(C <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ][GLY]	۱۸۰	۱۰۰
۵	[3a-C <sub>3</sub> P(C <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ][ALa]	۱۸۰	۱۰۰
۶	[bmim]CL	۱۸۰	۷/۴۴
۷	[bmim]Br	۱۸۰	۷/۹۸

طبق جدول ۲، پلی اتیلن ترفتالات (PET) در غیاب کاتالیزور و در مجاورت اتیلن گلیکول تخریب می شود که احتمالاً به دلیل اثر بخشی حلال اتیلن گلیکول در فرایند گلیکولیز است. همانطور که مشاهده می شود، با افزایش مقدار Br به عنوان کاتالیزور از ۱ تا ۴ گرم، درصد تبدیل PET افزایش می یابد و از ۴۴/۷ درصد به ۷۰/۱ درصد رشد می کند. همچنین بررسی ترکیب در مقدار مختلف کاتالیزورها نشان می دهد که با افزایش مقدار کاتالیزورها مقدار BHET افزایش می یابد اما مقادیر الیگومر و دایمر در مقابل کاهش می یابد و این روند پس از استفاده از ۴ گرم کاتالیزور، تغییر قابل توجهی نمی کند [۱۷].

گلیکولیز استفاده شده که عملکرد آن ها نسبت به روش های متداول قابل مقایسه است [۱۶].

### ۳-۲-۱ تأثیر نوع کاتالیزور و مقدار آن در گلیکولیز پلی اتیلن ترفتالات

طبق جدول ۱ برم (Br) بیشترین اثر را برای واکنش در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد دارد. جالب است که در ۱۸۰ درجه سانتی گراد، واکنش را حدود ۹۸/۷ درصد بهبود می دهد که کاملاً قابل توجه است. این روند نشان می دهد که با افزایش دما، تأثیر مایعات یونی بیشتر قابل لمس است و در دماهای بالا هم کارایی مطلوب را دارند [۱۷].

جدول ۲ تأثیر مقدار و میزان کاتالیزور در فرایند [۱۷]

مقدار کاتالیزور (گرم)	میزان تبدیل PET %	مقدار مونومر BHET %	درصد وزنی ترکیب اجزا		
			الیگومر	دایمر	مونومر BHET
۰/۰	۱/۱۰	۸/۱	۸/۱	۴/۲۵	۸/۷۲
۰/۱	۷/۴۴	۷/۵۳	۴/۷۲	۷/۵	۹/۲۱
۰/۲	۱/۵۴	۰/۶۳	۶/۷۶	۹/۴	۵/۱۸
۰/۳	۹/۶۶	۹/۵۹	۱/۷۵	۴/۴	۵/۲۰
۰/۴	۱/۷۰	۴/۵۹	۰/۷۸	۹/۱	۱/۲۰

## ۲-۳-۲-۳ اثر زمان و دما

تأثیر دما و زمان گلیکولیز در توزیع محصول در شکل ۸ و ۷ نمایش داده شده است. این نمودارها نشان می‌دهند که با افزایش زمان گلیکولیز، تبدیل PET به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. اگر زمان واکنش تا ۱۰ ساعت افزایش یابد، تبدیل گلیکولیز می‌تواند نزدیک به ۱۰۰ درصد باشد. همچنین قابل مشاهده است که حداکثر زمان رسیدن به بیشینه مقدار BHET، ۶ ساعت است. همچنین در شکل ۸ مشاهده می‌کنیم که با افزایش زمان واکنش، درصد وزن BHET در محصولات نهایی ابتدا افزایش می‌یابد و پس از آن کاهش می‌یابد. در حالی که مقدار دایمر و الیگومرها ابتدا کاهش می‌یابد و سپس به مقدار ثابت می‌رسد [۱۷].

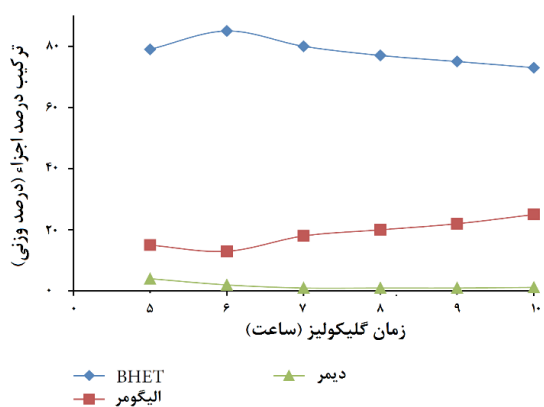
بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در طی فرایند تخریب پلی اتیلن ترفتالات (PET) ابتدا واپلیمر شدن صورت گرفته، بعد از آن، الیگومرها در مجاورت اتیلن گلیکول به دایمر و سپس مونومر BHET تبدیل می‌شوند.

شکل ۹ نشان می‌دهد که نسبت مونومر BHET در محصولات با افزایش دمای واکنش افزایش می‌یابد ولی با افزایش دمای گلیکولیز میزان الیگومرها کاهش می‌یابد. بنابراین، درجه حرارت بالا برای تشکیل مونومر BHET سودمند است. پس دمای گلیکولیز عامل مهمی است [۱۷].

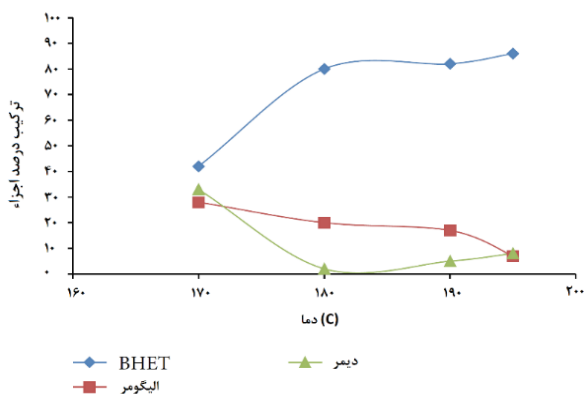
به طور خلاصه، استفاده از مایعات یونی به عنوان کاتالیزور، اثر مثبتی بر واکنش گلیکولیز PET دارد. در بین سایر مایعات یونی مثل  $\text{H}_2\text{PO}_4$ ،  $\text{HSO}_4$ ،  $\text{Cl}$  و برم (Br) بهترین کارایی را در ۱۸۰ درجه سانتی گراد دارد. اگرچه برخی از مایعات یونی، باعث افزایش درصد تبدیل PET در مقایسه با Br می‌شوند، اما با توجه به شرایط دما و زمان واکنش، Br بهتر و مناسب‌تر است.

## ۴-۲-۳ آنزیم‌ها

آنزیم‌ها نوع دیگری از کاتالیزورها هستند که دارای خواص زیستی و زیست تخریب پذیر هستند و دارای مزایای بهتری نسبت به هموع‌های شیمیایی خود هستند. مزایای استفاده از این کاتالیزورها، انجام واکنش تحت شرایط ملایم با حداقل انرژی و بدون نیاز به تجهیزات گران قیمت است [۲۱]. آنزیم‌هایی که قابلیت تجزیه زیستی PET را دارند شامل انواع مختلفی از قارچ‌ها و باکتری‌ها هستند [۲۲]. آنزیم‌هایی که برای تخریب PET مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، [۱۲] Cutinase، Lipase، [۱۸] Esterase بودند (استراز آنزیم هیدرولازی است که استرها را طی واکنش شیمیایی آب کافت به الکل و اسید می‌شکند. Lipase هم توانایی آب کافت استرها را دارد) [۱۹، ۲۴]. میزان تخریب PET با استفاده از Cutinase به وسیله Fusarium Solani Pisi اندازه گرفته می‌شود. تجزیه استر با Lipase به وسیله Candida Antarctica و با استفاده از HPLC برگشت پذیر انجام

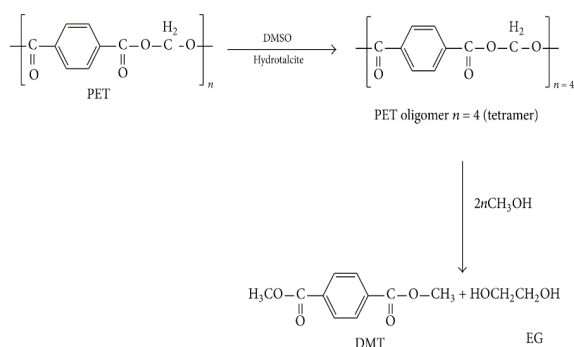


شکل ۸ تأثیر زمان گلیکولیز در تخریب PET با استفاده از مایعات یونی [۱۷]



شکل ۷ تأثیر دما در فرایند گلیکولیز با استفاده از کاتالیزورهای مایعات یونی [۱۷]





شکل ۱۰ سازوکار واکنش تخریب به وسیله هیدروتالکیت [۳۲]

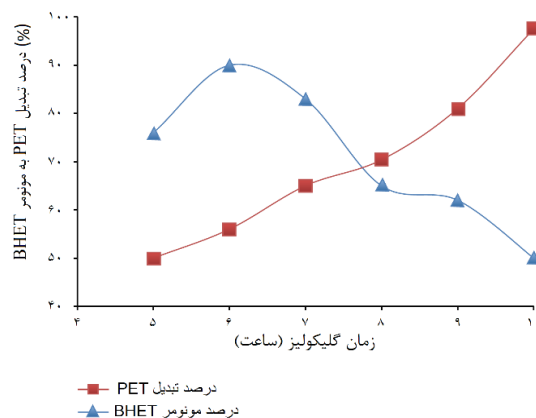
بیشتر هیدروتالکیت‌های سنتز شده بر پایه منیزیم-آلمینیوم هستند که از روش هم‌رسوبی سنتز شده‌اند. اعمال برخی اصلاحات و تغییر ساختار باعث افزایش فعالیت این مواد می‌شود که این تغییرات می‌تواند تغییر یون‌ها، اشباع شدن با عناصر فلزی و اصلاح آن‌ها به وسیله اسیدها باشد [۳۱].

در شکل ۱۰ سازوکار تخریب PET توسط نمونه‌ای از این هیدروتالکیت‌ها نمایش داده شده است.

#### ۴ بررسی عوامل دیگر بر روی میزان تخریب (دما، فشار، زمان)

تأثیر متغیرهای مختلف مانند دما، فشار و زمان در بسیاری از فعالیت‌های پژوهشی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۰]. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما، زمان و غلظت کاتالیزور، بازده یا میزان تخریب افزایش می‌یابد و با توجه به تحقیقات انجام شده اثر دما بر عملکرد واکنش نسبت به اثر کاتالیزور بیشتر است. این مطلب در شکل ۱۱ قابل مشاهده است.

محصولات به دست آمده از فرایند گلیکولیز PET در صورتی که به صورت خالص BHET باشد می‌تواند به عنوان ماده اولیه تولید نوع بطری و یاف، مصرف شده، یا با افزودن ترکیبات دی‌اسید منجر به تولید پلی‌استر پلی‌ال شود. علاوه بر این محصول ناخالص فرایند می‌تواند به‌طور مستقیم و با افزودن مواد مناسب در واکنش مرحله دوم بعد از گلیکولیز برای تولید رزین‌های پلی‌استر پلی‌ال، رزین‌های پلی‌استر غیراشباع، رزین‌های اپوکسی، الکید و پلی‌یورتان مورد استفاده قرار گیرد.



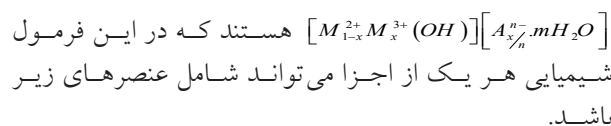
شکل ۹ تأثیر زمان واکنش تبدیل PET به محصول BHET با استفاده از مایعات یونی [۱۷]

می‌گیرد [۲۴] اما کارایی واکنش تخریب با استفاده از این آنزیم (Lipase) کم است و براساس تحقیقات نزدیک به ۱۵ درصد است [۱۲]. برای حل این مشکل، محققان دیگر مثل Ribitsch نشان دادند که میزان تخریب را می‌توان با افزایش آب‌گریزی ترکیب بالا برد. مانند ترکیبات آب‌گریز (HFB4 و HFB7) که می‌توانند خواص فیزیکی و شیمیایی سطوح آنزیم را تغییر دهند که این امر موجب افزایش میزان تخریب خواهد شد [۲۵-۲۹].

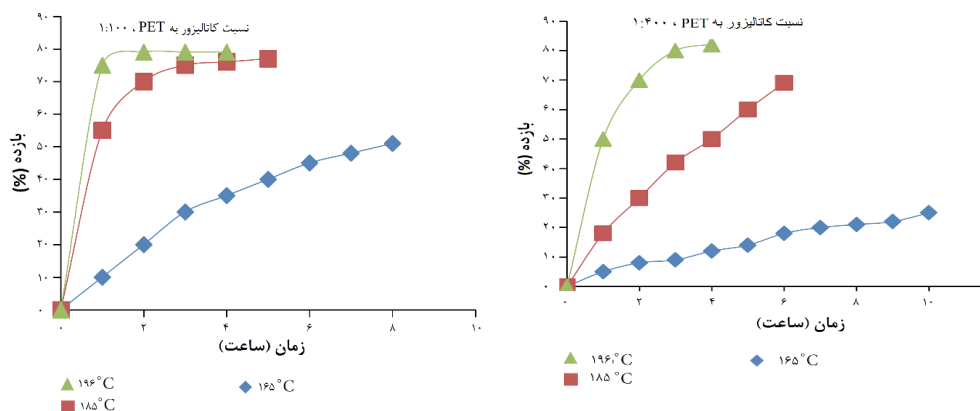
#### ۳-۲-۵ هیدروتالکیت‌ها

استفاده از مواد نانو در صنعت پلیمر، روشی نوین و جدید است که مزایای خاص خود را در تولید مواد شیمیایی دارد. یکی از این مواد، نانورس است. نانورس‌ها در سه دسته مونت‌موریلونیت، اکتاسیلیکات و هیدروتالکیت‌ها هستند [۳۰].

هیدروتالکیت‌ها که در فرایند تخریب PET استفاده می‌شوند، دولایه‌ای‌های هیدروکسید شده‌ای هستند که به وسیله روش‌های سنتزی هم‌رسوبی، سنتز هیدروترمال، تابش ماکروویو، تعویض یونی، روش سل-ژل، روش سنتز فوری و کاهش حرارتی سنتز می‌شوند. این مواد نانو دارای فرمول شیمیایی کلی



آنیون: A:  $M^{2+}$ : Mg, Ni, Zn, Cu  $M^{3+}$ : Al, Cr, Mn, Co, Fe



شکل ۱۱ تأثیر دما، زمان و غلظت کاتالیزور در فرایند گلیکولیز [۲۰]

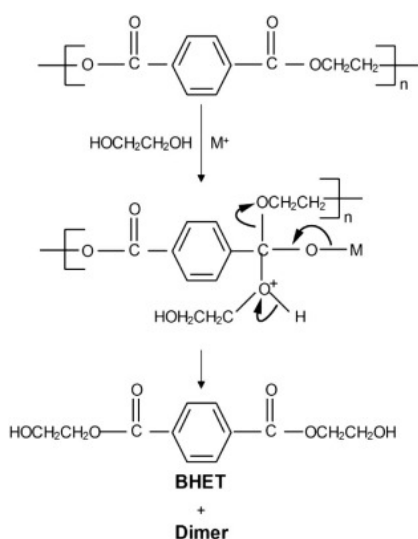
دیگر زمان شروع واکنش نسبت به مایعات یونی و هیدروتالکیت‌ها بیشتر می‌شود؛ همچنین مقدار استفاده از روی استات به عنوان کاتالیزور نمک فلزی در مقایسه با کاتالیزورهای دیگر مانند Br به عنوان کاتالیزورهای مایع یونی و هیدروتالکیت‌ها بیشتر است. بنابراین نه تنها زمان بیشتری برای شروع واکنش لازم است، بلکه محیط واکنش به دمای بالاتر نیاز دارد؛ همچنین خلوص محصول نهایی کمتر از سایر کاتالیزورهای آزمایش شده است.

بدون شک، واکنش بازیابی روی استات کمی دشوار است و هزینه زیادی را می‌طلبد. تخریب به وسیله

سازوکار شیمیایی بازیافت PET به صورت واپلیمر شدن یا گسیختن زنجیر پلیمری به کمک کاتالیزور تبادل استری (Trans-Esterification Catalyst) به این صورت است که پیوند استری شکسته شده، گروه‌های هیدروکسیل جایگزین می‌شوند (شکل ۱۲). بر اساس شکل زیر گروه R متعلق به ترکیب گلیکول جایگزین گروه اتیلنی می‌شود. نکته مهم در فرایند گلیکولیز PET این است که محصول فرعی فرایند، اتیلن گلیکول است که هم به عنوان ماده اولیه تولید PET می‌تواند مصرف شود و هم به طور مستقیم به عنوان محصول به فروش برسد. در صورت استفاده از هر ترکیب گلیکول به عنوان ماده اولیه و به عنوان ترکیب گلیکول کننده PET (از جمله اتیلن گلیکول)، محصول فرعی واکنش، اتیلن گلیکول خواهد بود [۱].

## ۵ نتیجه گیری

پس از کشف پلی اتیلن ترفتالات در سال ۱۹۴۰ و استفاده گسترده از این گرمانرم، بازیافت شیمیایی آن از سال ۱۹۵۰ شروع شد و تاکنون مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده است. روی استات اولین کاتالیزور مورد استفاده در این زمینه بود و بعدها انواع دیگر کاتالیزورها بر اساس بالا بردن میزان بازده مونومر BHET، کاهش زمان واکنش و قابل بازیافت بودن کاتالیزور و سازگار بودن آن با محیط زیست مورد استفاده قرار گرفت. می‌توان نتیجه گرفت که اولاً استفاده از نمک‌های فلزی به عنوان کاتالیزور در بازیافت PET باعث واکنش خوب و نتایج قابل قبول می‌شود اما از سوی



شکل ۱۲ سازوکار شیمیایی تخریب PET [۲۰]

از هیدروتالکیت‌ها به عنوان جدیدترین کاتالیزور در بازیافت PET به عبارت است از: سرعت واکنش نسبت به نمک‌های فلزی و مایعات یونی بیشتر است. همچنین محیط واکنش نیاز به محدوده دمایی پایین‌تر دارد و واکنش بازیابی هیدروتالکیت‌ها به راحتی انجام می‌شود و هیدروتالکیت‌ها کاتالیزورهای قابل بازیافت در درصدهای بالا هستند و همچنین خلوص محصولات نهایی در محدوده کامل و قابل قبول است.

مایعات یونی، با استفاده از Br نتیجه مطلوبی به ارمغان می‌آورد که شروع سریع واکنش و همچنین خلوص محصول نهایی است، اما Br ماده‌ای حساس به حرارت است و امکان دارد که در دمای بالا تخریب شده محصولات جانبی بیشتری تولید شود؛ بنابراین بازیافت با Br انجام نمی‌شود. همچنین در کاتالیزورهای مایعات یونی به دلیل زیان‌های موجود در کلر و برم، راکتور باید زیستی باشد تا از آسیب‌های آن تا حد امکان جلوگیری شود. در نهایت نتایج استفاده

## مراجع

- Shukla S., Harad A. M., "Glycolysis of Polyethylene Terephthalate Waste Fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 513-517, **2005**.
- Rogers M.E., Long T.E., Turner S.R., "Synthetic Methods in Step-Growth Polymers", John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey, **2003**.
- Sinha V., Patel M.R., Patel J.V., "PET Waste Management by Chemical Recycling: A Review", *Journal of Polymers and the Environment*, 18, 8-25, **2010**.
- Sadeghi G., Sayaf M., "From PET Waste to Novel Polyurethanes", *Material Recycling-Trends and Perspectives*, 16, 15 – 50, **2012**.
- Carta D., Cao G., Angeli, C. D., "Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) by Hydrolysis and Glycolysis", *Environmental Science And Pollution Research*, 10, 390-394, **2003**.
- Bartolome L., Imran M., Cho B. G., Al-Masry W. A., Kim D. H., "Recent Developments in the Chemical Recycling of PET", *Material Recycling-Trends and Perspectives*, 2, 65–84, **2012**.
- Chen J.W., Chen L.W., "The Glycolysis of Poly (ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 35-40, **1999**.
- Jayakannan M., Ramakrishnan S., "Effect of Branching on the Crystallization Kinetics of Poly (Ethylene Terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 59-66, **1999**.
- Abdelaal M. Y., Sobahi T. R., Makki M. S. I., "Chemical Transformation of PET Waste Through Glycolysis", *Construction and Building Materials*, 25, 3267–3271, **2011**.
- Zhu M., Li Z., Wang Q., Zhou X., Lu X., "Characterization of Solid Acid Catalysts and Their Reactivity in the Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate)", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 11659–11666, **2012**.
- Mahdi F., Abbas H. and Khan A.A., "Flexural Shear and Bond Strength of Polymer Concrete Utilizing Recycled Resin Obtained from Post Consumer PET Bottles", *Construction and Building Materials*, 44, 798-811, **2013**.
- Fakirov. S., *Handbook of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends and Composites*, John Wiley & Sons, New York, **2002**.
- Lin C.C., "Recycling Technology of Poly(Ethylene Terephthalate) Materials", *Macromolecular Symposium*, 135, 129-135, **1998**.
- Dupont J., de Souza R.F., Suarez P.A., "Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis", *Chemical Reviews*, 102, 3667-3692, **2002**.
- Ghaemy M., Mossaddegh K., "Depolymerisation of Poly (Ethylene Terephthalate) Fibre Wastes Using Ethylene Glycol", *Polymer Degradation and Stability*, 90, 570-576, **2005**.
- Wang H., Li Z., Liu Y., Zhang X. and Zhang S., "Degradation of poly (ethylene terephthalate) using ionic liquids", *Green Chemistry*, 11, 1568-1575, **2009**.
- Wang H., Liu Y., Zhang Z. Li, X., Zhang S., Zhang Y., "Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Catalyzed by Ionic Liquids", *European Polymer Journal*, 45, 1535–1544, **2009**.
- López-Fonseca R., Duque-Ingunza I., Rivas B., Arnaiz S., Gutiérrez-Ortiz J. I., "Chemical Recycling of Post-consumer PET Wastes by Glycolysis in the Presence of Metal Salts", *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1022–1028, **2010**.
- Imran M., Kim D. H., Al-Masry W. A. Mahmood A., Hassan A. Haider S., Ramay S.M., "Manganese-Cobalt- and Zinc-based Mixed-Oxide Spinels as Novel Catalysts for the Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) Via Glycolysis", *Polymer Degradation and Stability*, 98, 904–915, **2013**.
- López-Fonseca R., Duque-Ingunza I., De Rivas B., Flores-Giraldo L., Gutiérrez-Ortiz J. I., "Kinetics of Catalytic Glycolysis of PET Wastes with Sodium Carbonate", *Chemical Engineering Journal*, 168, 312–320, **2011**.
- Fischer-Colbrie G., Heumann S., Liebming S., Almansa E., Cavaco-Paulo A., and Guebitz G. M., "New Enzymes with Potential for PET Surface Modification", *Biocatalysis and Bio-transformation*, 22, 341–346, **2004**.
- Ronkvist A. M., Xie W., Lu W., Gross R. A., "Cutinase-catalyzed Hydrolysis of Poly (ethylene terephthalate)", *Macromolecules*, 42, 5128–5138, **2009**.
- Oeser T., Wei R., Baumgarten T., Billig S., Föllner C., Zimmermann W., "High level Expression of a Hydrophobic Poly(ethylene terephthalate)-hydrolyzing Carboxylesterase from *Thermobifida Fusca* KW3 in *Escherichia Coli* BL21(DE3)", *Journal of Biotechnology*, 146, 100–104, **2010**.
- Vertommen M. A. M. E., Nierstrasz V. A., Veer M. V. D., Warmoeskerken M. M. C. G., "Enzymatic Surface Modification of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Biotechnolo-*

- gy, 120, 376–386, **2005**.
25. Ribitsch D., Yebra A. O., Zitzenbacher S., “Fusion of Binding Domains to Thermobifida Cellulosilytica Cutinase to Tune Sorption Characteristics and Enhancing PET Hydrolysis”, *Biomacromolecules*, 14, 1769–1776, **2013**.
26. Mishra S., Goje A. S., “Chemical Recycling, Kinetics, and Thermodynamics of Alkaline Depolymerization of Waste Poly (Ethylene Terephthalate) (PET)”, *Polymer Reaction Engineering*, 11, 963-987, **2003**.
27. Shukla, S. R., Vikrant Palekar, and Navnath Pingale, “Zeolite Catalyzed Glycolysis of Poly (ethylene terephthalate) Bottle Waste.”, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 1501-506, **2008**.
28. Matsumoto H., “Highly Conductive Room Temperature Molten Salts Based on Small Trimethylalkylammonium Cations and Bis (trifluoromethylsulfonyl) Imide”, *Chemistry Letters*, 29, 922-923, **2000**.
29. Ribitsch D., Herrero Acero E., Przylucka A., “Enhanced Cutinase-catalyzed Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate by Covalent fusion to Hydrophobins”, *Applied and Environment Microbiology*, 81, 3586–3592, **2015**.
30. Xue H., Wang F., Li G., Liu P., Bai Y., Wang K., “Synthesis Method and its Influence Factors of Hydrotalcite-like Compounds”, *Advances in Materials Research*, 690–693, 351–354, **2013**.
31. Khoonkari, M., Haghighi A.H., Sefidbakht Y., Shekoohi K., Ghaderian A., “Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts.”, *International Journal of Polymer Science*, 2015, 150-161, **2015**.
32. Sharma V., Parashar P., Srivastava P., Kumar S., Agarwal D. D., Richharia N., “Recycling of Waste PET-bottles Using Dimethyl Sulfoxide and Hydrotalcite Catalyst”, *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 1513–1519, **2013**.

