

Kinetic Studies of Poly(ethylene terephthalate) Aminolysis Process without Catalyst

Sedighah Ghorbantabar, Majid Ghiass*, Hossein Bouhendi, and Nakisa Yaghobi

Faculty of Petrochemicals, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112,
Tehran, Iran

Received: 6 April 2020, accepted: 5 October 2020

ABSTRACT

Hypothesis: Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) bottle waste and production of value-added materials are the most appropriate ways in accordance with the principles of sustainable development and environmental protection. To design and build industrial-scale recycling plants, kinetic data and the relationship between reaction rate and material concentration and temperature and, most importantly, the degradation reaction constant are required.

Methods: Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) was performed using more than five times the stoichiometric amount of monoethanolamine and without any catalyst. The product was characterized using the conventional polymer characterization methods such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric (TGA), and the elemental analysis. The aminolysis reaction was carried out at three temperatures of 120, 140, and 160°C and the kinetics of the aminolysis reaction and its relationship with temperature were determined by sampling and weighing the residual or unreacted amount of PET at consecutive times.

Findings: Complete chemical degradation or aminolysis of poly(ethylene terephthalate) and its conversion to bis(hydroxyethyl) terephthalamide (BHETA) were performed in the presence of an excessive amount of monoethanolamine. The assumption of the first-order degree kinetics regime was used and its accuracy was confirmed by calculation error values. Experiments were performed at three temperatures to determine the rate of PET aminolysis reaction with respect to reaction temperature. Degradation of aminolysis under heating conditions using a jacket system for the reactor showed less activation energy than heating conditions with microwave radiation.

Keywords:

poly(ethylene terephthalate),
aminolysis,
chemical recycling,
kinetics,
first-order reaction

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.ghiass@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Ghorbantabar S., Ghiass M., Bouhendi H., and Yaghobi N., Kinetic Studies of Polyethylene Terephthalate Aminolysis Process without Catalyst, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 435-443, 2021.

مطالعه سینتیک فرایند آمین کافت پلی(اتیلن ترفتالات) بدون استفاده از کاتالیزگر

صدیقه قربان تبار، مجید غیاث*، حسین بوهندی، نکیسا یعقوبی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده پتروشیمی، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۹/۱/۱۸، پذیرش: ۱۳۹۹/۷/۱۴

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و سوم، شماره ۵،

صفحه ۴۳۳-۴۳۵، ۱۳۹۹

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1765

چکیده

فرضیه: بازیافت شیمیایی ضایعات بطری پلی(اتیلن ترفتالات) و تولید مواد با ارزش افزوده، مناسب‌ترین روش مطابق با اصول توسعه پایدار حفظ محیط زیست است. برای طراحی و ساخت واحدهای بازیافت در مقیاس صنعتی، به کسب داده‌های سینتیکی و ارتباط سرعت واکنش با غلظت مواد و دما و مهم‌تر از همه ثابت واکنش تخریب نیاز است. داده‌های سینتیکی به دست آمده برای طراحی در مقیاس بزرگ صنعتی، کنترل فرایند و مهم‌تر از همه ارزیابی اقتصادی می‌تواند به کار گرفته شود. برای مناسب بودن نتایج در مقیاس صنعتی از تمام مواد مصرفی در صنعت استفاده شد. روش‌ها: بازیافت شیمیایی پلی(اتیلن ترفتالات) با وجود بیش از پنج برابر مقدار استوکیومتری مونواتانول آمین و بدون کاتالیزگر بیرونی انجام شد. محصول بیس(هیدروکسی اتیل) ترفتالامید از آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، گرماسنجی تفاضلی پویشی (DSC)، گرماوزن‌سنجی (TGA) و تجزیه عنصری برای شناسایی محصول استفاده شد. واکنش تخریب آمین کافت در سه دمای ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰°C انجام شد و با نمونه برداری در زمان‌های متوالی و توزین مقدار باقی مانده یا تخریب شده پلی(اتیلن ترفتالات) در زمان‌های مختلف، ثابت‌های سینتیک واکنش آمین کافت و ارتباط آن با دما مشخص شد.

یافته‌ها: تخریب شیمیایی کامل یا آمین کافت پلی(اتیلن ترفتالات) و تبدیل آن به بیس(هیدروکسی اتیل) ترفتالامید (BHETA) در مجاورت مقدار زیادی مونواتانول آمین انجام شد. فرض الگوی سینتیک درجه یک استفاده شده و صحت آن با مقدار خطای محاسبات تأیید شد. با انجام آزمایش‌ها در سه دما، ثابت سرعت واکنش آمین کافت پلی(اتیلن ترفتالات) و ارتباط آن با دما مشخص شد. انرژی فعال‌سازی واکنش آمین کافت مقدار ۹۴/۳۹ kJ/mol به دست آمد. تخریب آمین کافت در شرایط گرمادهی با استفاده از سامانه ژاکت برای راکتور، انرژی فعال‌سازی کمتری را در شرایط گرمادهی با تابش پرتو مایکروویو (درشت‌موج) نشان داد.

واژه‌های کلیدی

پلی(اتیلن ترفتالات)،

آمین کافت،

بازیافت شیمیایی،

سینتیک،

واکنش درجه یک

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.ghiass@ippi.ac.ir

مقدمه

پلی(اتیلن ترفتالات) (PET) از پرمصرفترین پلاستیک‌های گرمانرم در جهان و ایران است. خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، مقاومت شیمیایی، رنگ‌پذیری و گرمایی PET، آن را برای نگهداری بسیاری از مایعات از آب آشامیدنی تا داروهای مایع مناسب کرده است. تولید جهانی پلی(اتیلن ترفتالات) در ۲۰۱۴ بیش از ۴۰ میلیون تن بوده و پیش‌بینی می‌شود، در ۲۰۲۰ این مقدار به بیش از ۷۰ میلیون برسد. در ۲۰۱۶ بیش از ۴۸۰ میلیارد بطری در دنیا تولید شده است و پیش‌بینی می‌شود، در ۲۰۲۰ این تعداد به ۵۸۰ میلیارد افزایش یابد [۱]. در ایران در مجتمع پتروشیمی تندگویان ۸۰۰ هزار تن در سال انواع محصولات پلی(اتیلن ترفتالات) تولید می‌شود که نزدیک به نیمی از آن برای تولید انواع بطری‌های نوشیدنی استفاده می‌شود که اغلب محصولات یک‌بار مصرف است [۲]. تنها در استان تهران روزانه ۱۰۰ تن بطری پلاستیکی معادل ۲/۵ میلیون بطری به حجم زباله‌های شهری افزوده می‌شود. با توجه به حلقه زباله‌گردی در شهرها و نیز رهاکردن بطری‌های خالی توسط مردم در طبیعت، به نظر می‌آید، فقط نیمی از زباله‌های پلی(اتیلن ترفتالات) وارد چرخه بازیافت می‌شود [۳]. با افزایش مصرف پلی(اتیلن ترفتالات)، تولید ضایعات آن بیشتر به شکل بطری اجتناب‌ناپذیر است. بطری‌های پلی(اتیلن ترفتالات) به دلیل چرخه مصرف کوتاه، حجم زیاد و تخریب‌ناپذیری در طبیعت، حجم زیادی از ضایعات شهری را شامل می‌شوند، به طوری که رهاکردن آن در طبیعت و انباشتن آن مشکلات زیست‌محیطی بی‌شماری را ایجاد کرده است. زباله بطری‌های پلی(اتیلن ترفتالات) بازیافت شده پس از فشرده‌سازی، به بیش از ۲۰۰ کارگاه موجود در سطح کشور منتقل شده و پس از مراحل متعدد شامل جداسازی برحسب نوع و رنگ، جداسازی درب و برچسب و سپس آسیاب و شست‌وشو به عنوان پلی(اتیلن ترفتالات) آسیاب‌شده یا پرک (flake) در دسترس قرار می‌گیرد. اغلب پلی(اتیلن ترفتالات) بازیافت و آسیاب‌شده برای تولید الیاف و محصولاتی مانند موکت و پتو یا به عنوان پرکننده همراه با سایر پلاستیک‌ها استفاده می‌شود [۳]. این نوع روش‌های بازیافت پلی(اتیلن ترفتالات) با عنوان بازیافت نوع دوم نامیده می‌شود که در بسیاری از نقاط انجام می‌شود. بازیافت نوع اول یا درون واحد شامل استفاده از ضایعات خط تولید و برگشت آن‌ها به خط تولید است. در سال‌های اخیر با ترویج اصول محیط زیست پایدار با انگیزه‌های اقتصادی، بازیافت پلی(اتیلن ترفتالات) رشد چشمگیری یافته و به عنوان فرصتی تلقی شده است. حجم زیاد بطری‌ها تولیدشده به عنوان ضایعات، لزوم راهکارهای مناسب برای دفع آن‌ها و حفظ طبیعت و محیط زیست و حتی تولید مواد مناسب و فرصت‌های

شغلی را ایجاد می‌کند. بازیافت نوع سوم یا بازیافت شیمیایی، موجب تولید مواد شیمیایی متنوع با ارزش افزوده و بازگرداندن آن‌ها به چرخه تولید شده است. پژوهش‌های بسیاری در زمینه بازیافت شیمیایی پلی(اتیلن ترفتالات) با روش‌های مختلف انجام شده است. از نظر شیمیایی پلی(اتیلن ترفتالات)، پلی‌استری با گروه‌های استری متعدد در زنجیر پلیمر است. این گروه‌های استری با حلال‌ها یا مواد شیمیایی و کاتالیزگرها در شرایط مناسب واکنش شکسته می‌شوند و مواد کوچک‌تر متنوع تولید می‌کنند. به این واکنش، تخریب شیمیایی پلی(اتیلن ترفتالات) گفته می‌شود. از مهم‌ترین واکنش‌های تخریب شیمیایی پلی(اتیلن ترفتالات) می‌توان، تخریب در محیط آبی با عنوان آبکافت، محیط گلیکول یا گلیکول کافت و تخریب در محیط ترکیبات آمینی یا آمین کافت نام برد [۴-۸].

در روش آمین کافت پلی(اتیلن ترفتالات) با ترکیب آمینی یا دی‌آمینی واکنش کرده و محصول عمومی بیست‌ترفتالامید تولید می‌کند. این نوع ترکیبات می‌توانند به عنوان ماده اولیه برای تولید محصولاتی مانند اسفنج‌های پلی‌یورتان نرم [۹،۱۰]، رزین‌های پلی‌استر [۱۱]، نرم‌کننده‌های پلی(وینیل کلرید)، PVC، [۱۲،۱۳]، مواد سطح فعال [۱۴] و روکش‌های مقاوم در برابر خوردگی [۱۵] و سایر محصولات استفاده شوند. استفاده از روش گرمایی و تخریب با پرتو میکروویو (درشت‌موج) [۱۶] کاتالیزگرهای متنوع [۱۷] و ترکیبات آمینی مختلف [۱۸]، در آمین کافت PET گزارش شده است. با وجود پژوهش‌های بسیاری که در زمینه فرایندهای آمین کافت PET انجام شده، مطالعات سینتیکی زیادی انجام نشده است و شاید تنها پژوهش در این باره فرایند تخریب آمین کافت آن با پرتو میکروویو است [۵،۶]. در حالی که مطالعات اقتصادی و طراحی صنعتی نیازمند مطالعه رفتار سینتیکی و الگوی واکنش تخریب است.

با توجه به ارزانی و در دسترس بودن ترکیب مونواتانول آمین از محصولات پتروشیمی، به نظر می‌آید. فرایند بازیافت شیمیایی پلی(اتیلن ترفتالات) با روش آمین کافت باید از لحاظ اقتصادی مورد توجه قرار گیرد. محصول مستقیم این فرایند بیس(هیدروکسی‌اتیل) ترفتالامید (BHETA) است که گروه‌های هیدروکسیل نوع اول دارد و می‌تواند به عنوان پلی‌ال برای تولید محصولات پلی‌یورتان به کار گرفته شود. همچنین، این ترکیب با داشتن گروه‌های آمین نوع دوم دارای هیدروژن استخلاف‌پذیر بوده که می‌تواند برای تولید ترکیبات پلی‌آمین گرفته شده یا به طور مستقیم برای ساخت پلی‌استر آمین استفاده شود.

واکنش تخریب آمین کافت پلی(اتیلن ترفتالات) در محیط مونواتانول آمین و تولید BHETA در شکل ۱ نشان داده شده است.

شازند فراهم شد. سایر مواد لازم نوع آزمایشگاهی به کار گرفته شدند.

دستگاهها

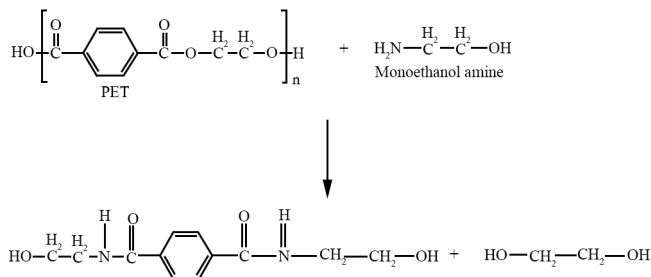
از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) Equinox55 ساخت شرکت Bruker آلمان برای شناسایی مواد و محصول واکنش آمین کافت استفاده شد. نمونه‌ها با تهیه قرص KBR در محدوده عدد موجی $3500-300 \text{ cm}^{-1}$ بررسی شدند. برای بررسی گرمایی، گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) Mettler ساخت شرکت Toledo در محدوده دمای $25-300^\circ\text{C}$ با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در جو نیتروژن به کار گرفته شد. از گرماوزن‌سنج (TGA) Mettler ساخت شرکت Toledo در محدوده دمای محیط تا 800°C و سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در جو نیتروژن استفاده شد. آزمون تجزیه عنصری (CHN) برای تعیین مقدار عناصر انجام شد.

روشها

واکنش آمین کافت در راکتور 250 mL چهاردهانه مجهز به همزن مکانیکی، دماسنج، چگالنده و ورودی گاز نیتروژن انجام شد. واکنش‌ها در سه دمای 120 ، 140 و 160°C و در هر دما با سه مرتبه تکرار انجام و میانگین نتایج گزارش شده است. در هر آزمایش، 30 g پرک پلی(اتیلن ترفتالات) با 150 mL مونواتانول آمین (مطابق با نسبت مولی پلی(اتیلن ترفتالات) به مونواتانول آمین ۵:۱) بدون کاتالیزگر مخلوط شدند. در زمان‌های متوالی یکسان، از حجم مشخصی از مخلوط واکنش نمونه برداری شد و با مقدار زیاد آب مقطر در دمای معمولی رسوب داده شد. رسوب به دست آمده دارای ذرات پلی(اتیلن ترفتالات) واکنش نکرده و BHETA بود. این رسوب در دمای 80°C به مدت 3 h خشک و وزن شد. سپس، در آب جوش قرار گرفت تا BHETA آن حل شود. با صاف کردن مخلوط، مقدار پلی(اتیلن ترفتالات) واکنش نکرده جدا و وزن شد. از مقایسه مقدار پلی(اتیلن ترفتالات) اولیه در نمونه و پلی(اتیلن ترفتالات) باقی مانده، مقدار تخریب پلی(اتیلن ترفتالات) محاسبه شد.

نتایج و بحث

آزمون FTIR برای پلی(اتیلن ترفتالات) خالص انجام شد که طیف آن در شکل ۲ (a) نشان داده شده است. پیک مربوط به ارتعاش کششی $\text{C}=\text{O}$ در $1716/16 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شد. پیک‌های جذبی در 2959 ، 2890 ، 1505 ، 1456 ، 873 و 728 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش کششی



شکل ۱- سازوکار آمین کافت پلی(اتیلن ترفتالات) با مونواتانول آمین [۴].
Fig. 1. Aminolysis mechanism of poly(ethylene terephthalate) using monoethanolamine [4].

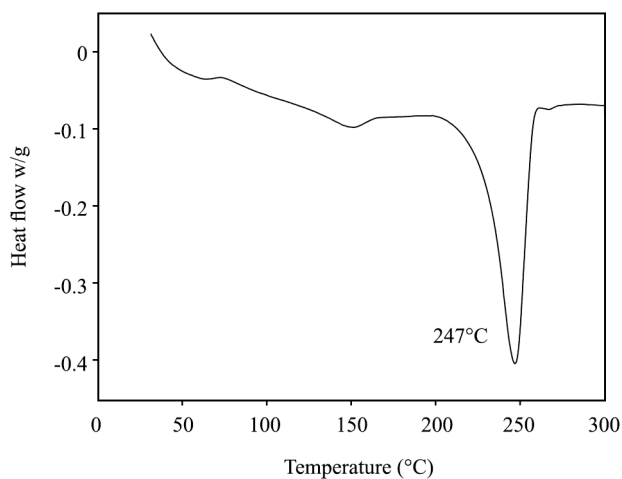
با وجود پژوهش‌های متعدد در انواع روش‌های بازیافت شیمیایی پلی(اتیلن ترفتالات) به‌ویژه روش تخریب آمین کافت، هنوز تعداد واحدهای صنعتی تخریب شیمیایی بسیار اندک است و اطلاعات زیادی درباره آن‌ها در دسترس نیست. با توجه به حجم بسیار زیاد پلی(اتیلن ترفتالات) بازیافتی، راحتی فرایند بازیافت شیمیایی و حضور متخصصان شیمی در بازار ایران، دور از انتظار نیست که تقاضا برای بازیافت شیمیایی این پلیمر در آینده نزدیک یکی از زمینه‌های جالب فعالیت پژوهشی و صنعتی شود. در این باره نیاز به ارائه مدل سینتیک ساده و کاربردی برای استفاده در مراحل طراحی راکتور و دستگاه‌های لازم، افزایش ظرفیت و کنترل واحدهای نیمه‌صنعتی و صنعتی ضرورت دارد. هدف از این پژوهش دستیابی به الگوی سینتیک ساده برای تخریب آمین کافت پلی(اتیلن ترفتالات) با ترکیب مونواتانول آمین با نسبت مولی غیراستوکیومتری و مقدار اضافی آمین برای استفاده‌های طراحی صنعتی و افزایش ظرفیت واحدهای کوچک یا نیمه‌صنعتی و مطالعات اقتصادی است. به‌نظر می‌رسد، تاکنون این مطالعه انجام نشده است. ساختار این مقاله شامل بخش آمین کافت پلی(اتیلن ترفتالات) و تأیید تخریب و شناسایی محصولات ناشی از تخریب و مطالعه رفتار سینتیکی برای استخراج ثابت‌های سینتیکی است.

تجربی

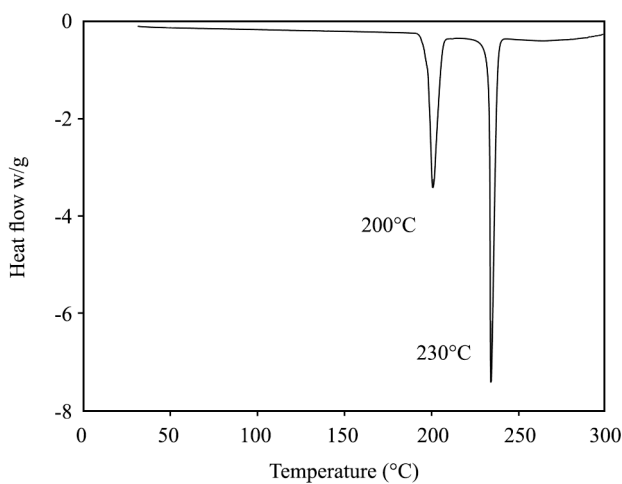
مواد

پلی(اتیلن ترفتالات) آسیاب شده یا پرک از کارگاه تولید پرک با خلوص زیاد (کمتر از 1000 ppm) خریداری شد. پرک‌ها با آب، محلول سود و سپس دوباره با آب شست‌وشو شده و به مدت 6 h در دمای 80°C خشک شدند. دقت لازم برای حذف هر نوع پرک رنگی و ناخالصی انجام شد. مونواتانول آمین با خلوص صنعتی از پتروشیمی

آزمون DSC برای پلی(اتیلن ترفتالات) و نیز محصول واکنش آمین کافت (BHETA) انجام شد. مطابق با دمانگاشت DSC برای پلی(اتیلن ترفتالات) خالص (شکل ۳ (a)) پیک گرماگیر به دست آمده در دمای 247°C به دمای ذوب پلی(اتیلن ترفتالات) مربوط است [۱۳،۱۶]. در آزمون DSC مربوط به محصول آمین کافت (شکل ۳ (b)) یک پیک اصلی در 200°C ظاهر شده که به دمای ذوب محصول شکست پیوندهای هیدروژنی بین زنجیری مولکولی است [۱۷]. دمانگاشت TGA برای پلی(اتیلن ترفتالات) و BHETA خالص



(a)

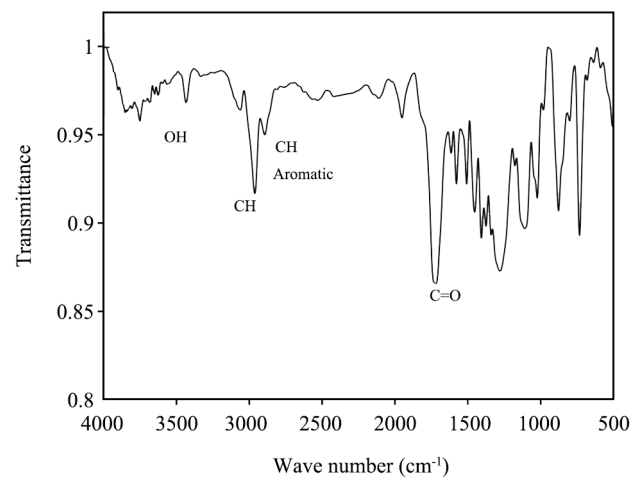


(b)

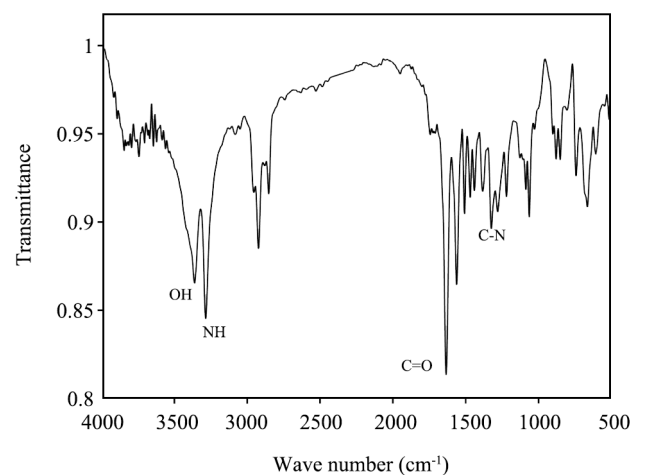
شکل ۳- دمانگاشت DSC: (a) ضایعات پلی(اتیلن ترفتالات) و (b) بیس(هیدروکسی اتیل) ترفتالامید.

Fig. 3. DSC thermograms of: (a) poly(ethylene terephthalate) wastes and (b) bis(hydroxyethyl) terephthalamide.

گروه OH ، C-H کششی آلکان، C-H حلقه آروماتیک، C-C حلقه آروماتیک، C-H خمشی داخلی صفحه‌ای آروماتیک، C-H خمشی خارجی صفحه‌ای آروماتیک [۱۴] و C-H خمشی خارج صفحه‌ای حلقه آروماتیک در ساختار پلی(اتیلن ترفتالات) مربوط است [۶،۱۲]. آزمون FTIR برای محصول خالص و اصلی به دست آمده از آمین کافت پلی(اتیلن ترفتالات) یا BHETA نیز گرفته شد که طیف آن در شکل ۲ (b) نشان داده شده است. جذب‌های C=O و C-N به ترتیب در 1754 و 1316 cm^{-1} ظاهر شدند. عددهای موجی 3362 و 3288 cm^{-1} به ترتیب به آمین نوع دوم و الکل نوع اول در BHETA مربوط است [۶،۱۲،۱۶].



(a)



(b)

شکل ۲- طیف FTIR: (a) پلی(اتیلن ترفتالات) (PET) و (b) بیس(هیدروکسی اتیل) ترفتالامید (BHETA).

Fig. 2. FTIR spectrum of: (a) poly(ethylene terephthalate) (PET) and (b) bis(hydroxyethyl) terephthalamide (BHETA).

به محدوده دمایی 790°C – 530°C به واکنش تخریب گرماکافت محصول اصلی حاصل از آمین کافت پلی(اتیلن ترفتالات) (BHETA) نسبت داده شد [۱۶]. آزمون تجزیه عنصری برای پلی(اتیلن ترفتالات) و BHETA انجام شد که نتایج در جدول ۱ آمده است. از آنجا که مولکول‌های پلی(اتیلن ترفتالات) اتم نیتروژن ندارند، مقدار نیتروژن (ستون ۳) به مقدار BHETA مربوط بوده و حاکی از تشکیل این ماده است.

مطالعه سینتیک

برای به دست آوردن و استخراج نتایج سینتیک قابل استفاده در مراحل طراحی و افزایش ظرفیت واحد (scale-up) آزمایش‌های آمین کافت در سه دمای 120°C ، 140°C و 160°C انجام شد و در فاصله‌های زمانی متناوب، نمونه از مخلوط واکنش خارج و مقدار پلی(اتیلن ترفتالات) تخریب شده از معادله (۱) به عنوان مقدار پیشرفت محاسبه شد:

$$\% = \frac{[\text{PET}]_0 - [\text{PET}]_t}{[\text{PET}]_0} \quad (1)$$

در این معادله، PET_0 و PET_t به ترتیب وزن پلی(اتیلن ترفتالات) در نمونه در ابتدای واکنش و مقدار پلی(اتیلن ترفتالات) باقی مانده در مرحله صاف کردن پس از خشک شدن است.

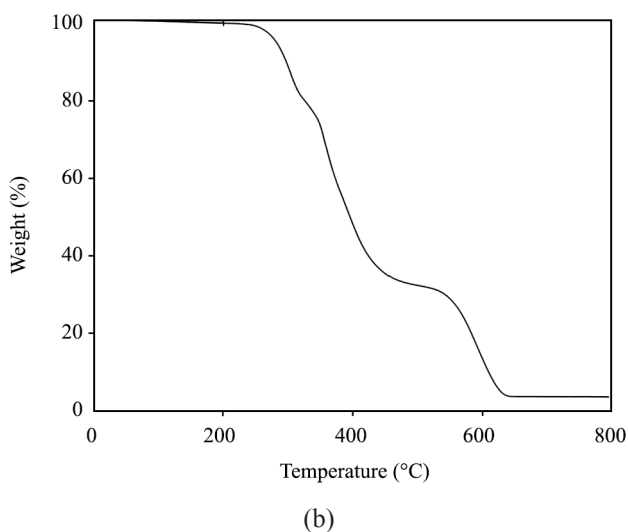
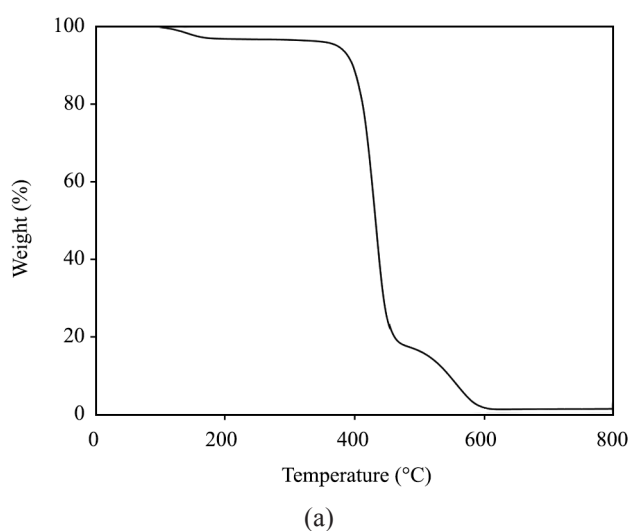
با فرض واکنش ابتدایی آمین کافت PET و ارتباط سرعت واکنش با غلظت اجزای شرکت کننده در واکنش یعنی PET و مونواتانول آمین بدون استفاده از کاتالیزگر در واکنش و استری شدن PET و استفاده از مونواتانول آمین بیش از مقدار استوکیومتری (5 mol مونواتانول آمین به ازای هر مول PET و با توجه به تغییرات اندک آمین طی واکنش) می توان فرض کرد، واکنش تخریب آمین کافت PET با تقریب قابل قبولی فقط تابعی از غلظت پلی(اتیلن ترفتالات) است و سینتیک تخریب را از نوع درجه یک نسبت به غلظت PET می توان در نظر

جدول ۱- نتایج تجزیه عنصری پلی(اتیلن ترفتالات) (PET) و بیس(هیدروکسی اتیل) ترفتالامید (BHETA).

Table 1. The elemental analysis results of poly(ethylene terephthalate) (PET) and bis(hydroxyethyl) terephthalamide (BHETA).

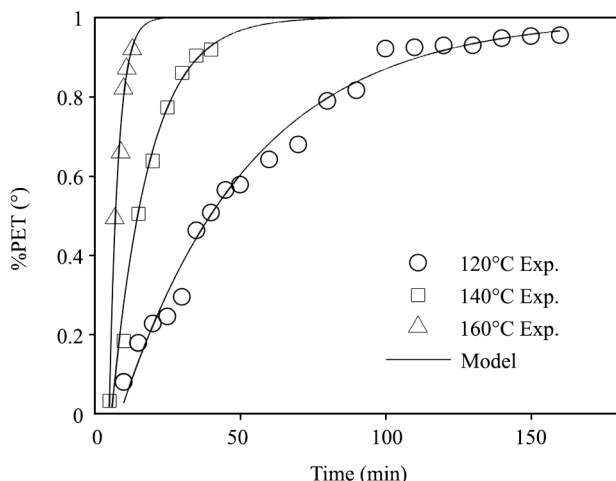
Compound name	Hydrogen (%)	Carbon (%)	Nitrogen (%)
PET	4.14	60.79	0.044
BHETA	7.15	57.43	10.96

به ترتیب در شکل ۴ (a) و (b) نشان داده شد. کاهش وزن پلی(اتیلن ترفتالات) در محدوده دمایی 340°C – 450°C اتفاق افتاد و دمای ۵٪ تخریب آن حدود 400°C بود. پس از این دما با شدت بسیار زیادی تخریب رخ داد. گسست زنجیر پلی(اتیلن ترفتالات) تقسیم تصادفی پیوندهای استری در زنجیر اصلی و تولید اولیگومرها و واحدهای ساختاری در این محدوده رخ داد و در دمای حدود 610°C تخریب کامل شد [۱۳، ۱۶]. کاهش وزن شایان توجه BHETA در شکل ۴ (b)، در محدوده دمایی 215°C – 380°C و به ترتیب شکستن پیوند هیدروژنی بین مولکولی و تقسیم زنجیر را نشان می دهد. بخش مربوط



شکل ۴- دمانگاشت‌های TGA: (a) بیس(هیدروکسی اتیل) ترفتالامید و (b) ضایعات پلی(اتیلن ترفتالات).

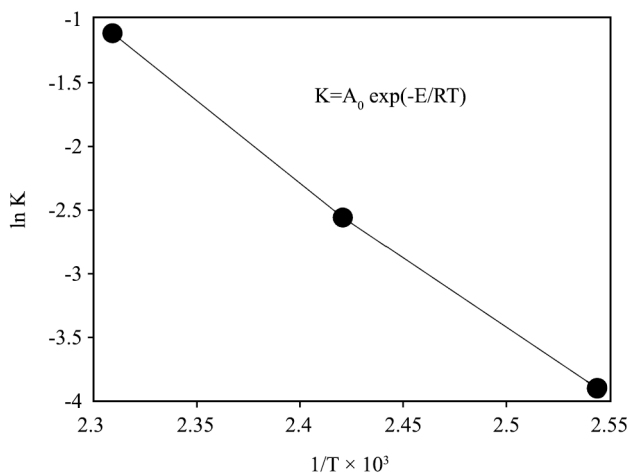
Fig. 4. TGA thermograms of: (a) bis(hydroxyethyl) terephthalamide and (b) poly(ethylene terephthalate) wastes.



شکل ۶- مقدار تخریب پلی(اتیلن ترفتالات) برحسب زمان.

Fig. 6. Amount of degraded poly(ethylene terephthalate) versus time.

نماد رسم شده و نمودارهای پیوسته از معادله (۳) محاسبه شده‌اند. با در نظر گرفتن معادله آرنیوس برای ارتباط دما با ثابت سرعت درجه یک می‌توان داده‌های مربوط به جزئیات سینتیک را به دست آورد. شکل ۷ نمودار تغییرات ثابت سرعت واکنش تخریب به دست آمده از نتایج شکل ۵ را با تغییرات دمای مطلق واکنش (به صورت معکوس) نشان می‌دهد. با فرض قابل قبول تغییرات خطی مقدار انرژی فعال‌سازی برای واکنش تخریب آمین کافت PET در شرایط غیراستوکیومتری معادل ۹۴/۳۹ kJ/mol به دست می‌آید که با ماهیت



شکل ۷- تغییرات ثابت سرعت واکنش تخریب پلی(اتیلن ترفتالات) برحسب دمای واکنش.

Fig. 7. Changes in reaction rate constant of poly(ethylene terephthalate) degradation versus reaction temperature.

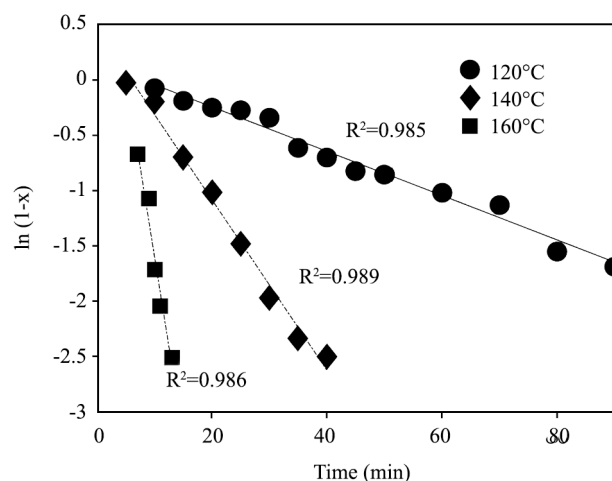
گرفت. اگرچه این فرض، ساده‌انگارانه بوده و فقط برای هدف‌های عملی از نظر طراحی است. الگوی سینتیک درجه یک خواهد بود:

$$-\frac{d[\text{PET}]_t}{dt} = k[\text{PET}]_t \quad (2)$$

در این معادله، k مقدار ثابت سرعت واکنش تخریب است. با توجه به اینکه فرایند آمین کافت (البته تقریباً تمام فرایندهای بازیافت شیمیایی) در دمای ثابت انجام می‌شود، نمودار تغییرات درصد تخریب با زمان از معادله (۳) به دست می‌آید که سینتیک درجه اول است:

$$\chi(t) = 1 - \exp(-kt) \quad (3)$$

در صورت درست بودن فرض سینتیک درجه یک و معادله (۳)، نمودار $\ln(1-x)$ برحسب زمان خطی با شیب $-k$ به دست می‌آید. شکل ۵ نمودار تغییرات $\ln(1-x)$ برحسب زمان را برای سه دمای آزمایش نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشخص است، تغییرات $\ln(1-x)$ با زمان کاملاً خطی با ضریب رگرسیون بسیار نزدیک به واحد است و فرض سینتیک درجه یک را کاملاً تأیید می‌کند. افزون بر این، از نتایج شکل ۵ مقدار ثابت سرعت k برای هر دما با روش تعیین بهترین خط به کمک حداقل مربعات به دست آمد. با استفاده از نتایج شکل ۵ و مقدارهای به دست آمده برای k در هر دما می‌توان رابطه پیوسته تغییرات درصد تخریب برحسب زمان را برای سه دما مطابق شکل ۶ به دست آورد. در این شکل نقطه‌های تجربی به صورت



شکل ۵- تأیید سینتیک درجه یک تخریب PET در سه دما.

Fig. 5. The linear representation confirms the first order kinetic for PET degradation at three temperatures.

می توان از آن برای کنترل فرایند استفاده کرد

- وجود الگوی سینتیک درجه یک، موجب آسانی طراحی راکتور و سایر بخش های فرایند در مقیاس خطی می شود که انعطاف پذیری شایان توجهی در افزایش ظرفیت واحد ایجاد می کند
- تحمیل شرایط الگوی سینتیک درجه یک با به کارگیری مقدار زیاد مونواتانول آمین باعث اطمینان از تخریب کامل PET در شرایط واکنش می شود. این مسئله کمک بسیار زیادی به بازیافت PET است. با توجه به تفاوت زیاد دمای جوش مونواتانول آمین و اتیلن گلیکول به عنوان محصول جانبی، جداسازی این دو ماده و بازیابی مونواتانول اضافی به آسانی و با فرایند تقطیر امکان پذیر است. مقدار اضافی مونواتانول آمین در فرایند جداسازی تقطیر به آسانی جدا شده و به فرایند بازمی گردد.
- وجود مقدارهای اضافی مونواتانول آمین با وجود صرف انرژی زیاد برای رسیدن این مواد به دمای واکنش، موجب کاهش زمان واکنش و در نتیجه اثر شایان توجه کاهش هزینه های فرایند و توجیه پذیری اقتصادی آن می شود.

نتیجه گیری

فرایند بازیافت شیمیایی پلی (اتیلن ترفتالات) با آمین کافت و به کمک مونواتانول آمین در مقادیر بیش از استوکیومتری در سه دمای مختلف انجام شد. مقادیر بیش از استوکیومتری موجب می شود، بتوان از تغییرات غلظت اتانول آمین طی واکنش صرف نظر و واکنش آمین کافت پلی (اتیلن ترفتالات) را با الگوی سینتیک درجه یک بیان کرد. واکنش تخریب در دماهای ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰°C انجام شد. با نمونه برداری متناوب و تعیین مقدار پلی (اتیلن ترفتالات) تخریب شده در زمان های مختلف، رفتار سینتیکی واکنش ارزیابی شد. مشاهده شد، با وجود مقدار اضافی مونواتانول آمین، رفتار سینتیکی فرایند تخریب را می توان با دقت شایان توجهی نسبت به غلظت پلی (اتیلن ترفتالات) درجه یک در نظر گرفت. ثابت های سرعت واکنش آمین کافت پلی (اتیلن ترفتالات) در این سه دما محاسبه و با معادله آرنیوس، مقدار انرژی فعال سازی مشخص شد. مطابق انتظار، مقدار انرژی فعال سازی در حالت استفاده از ژاکت گرمایی کمتر از این مقدار انرژی در حالت استفاده از تابش مایکروویو بود. استفاده از الگوی سینتیک درجه یک، کمک شایان توجهی به مراحل طراحی راکتور در ظرفیت های مختلف، بزرگ سازی دستگاه ها و کنترل فرایند خواهد کرد.

واکنش تخریب مطابقت دارد که از نوع واکنش استری شدن است. جزئیات مربوط به سینتیک واکنش در هر دما، انرژی فعال سازی و بسامد برخورد در جدول ۲ آمده است. بر اساس داده های گزارش شده در مراجع، تاکنون مقدار انرژی فعال سازی برای تخریب آمین کافت گرمایی پلی (اتیلن ترفتالات) با روش گرمایی معمولی گزارش نشده و فقط برای تخریب آمین کافت با تابش مایکروویو با توان ۱۵۰-۵۰ W مقدار انرژی فعال سازی معادل ۱۵۳/۳ kJ/mol گزارش شده است که مقدار بیشتری را نسبت به سامانه گرمادهی متداول نشان می دهد [۶]. همان طور که نتایج نشان داد، سازوکار تخریب یا آمین کافت PET در مجاورت مقدار بسیار زیاد و بیش از استوکیومتری مونواتانول آمین را می توان با تقریب مناسب و قابل قبولی با الگوی سینتیک درجه یک نسبت به غلظت PET در نظر گرفت. اگرچه این سازوکار بسیار تقریبی و از لحاظ سینتیک در مقیاس کلان یا ماکروسینتیک لحاظ شده است، به دیدگاه دقیق و نظری یا میکروسینتیک نیاز است تا افزون بر واکنش شیمیایی در توده سامانه، سازوکارهای انتقال جرم مانند نفوذ حلال (مونواتانول آمین) به سطح پرک ها و نواحی غیربلوری PET، تخریب سطحی، شکست زنجیرهای PET و تولید اولیگومرها و به طور کلی پدیده های ترمودینامیکی و شیمی فیزیکی نیز در نظر گرفته شود. در دیدگاه ارائه شده در این مقاله هدف، بازیافت شیمیایی PET در مرحله نخست و تولید محصول ترفتالیامید در مراحل بعدی بوده است که ارائه سازوکار درجه یک می تواند به دلیل های زیر بسیار مفید باشد:

- آسانی محاسبات و استخراج ثابت های سینتیکی و پیروی آن ها فقط با دمای واکنش تخریب، بدین ترتیب الگوی واکنش و عملکرد راکتور فقط تابع دمای محیط واکنش است.
- خطی بودن محاسبات و عملکرد مربوط به کنترل دمای راکتور و در نتیجه کنترل فرایند. با تثبیت مدل سینتیکی درجه یک، انتقال عملکرد راکتور تابع خطی است که به راحتی و با اطمینان زیاد

جدول ۲- ثابت سرعت واکنش و انرژی فعال سازی (E) آمین کافت PET در دماهای مختلف بر اساس معادله آرنیوس $k=A_0 \exp(-E/RT)$

Table 2. Reaction rate constant and activation energy (E) of PET aminolysis according to Arrhenius equation at different temperatures.

T (°C)	K (min ⁻¹)
120	0.0233
140	0.0768
160	0.3239

$$E = 98.5 \pm 0.8 \text{ kJ/mol}$$

$$A_0 = 2.023 \pm 0.067 \times 10^{11} \text{ min}^{-1}$$

مراجع

1. <https://www.statista.com/statistics/723191/production-of-polyethylene-terephthalate-bottles-worldwide>.
2. Tondgooyan Petrochemical Com .Annual Report, 2016 <https://www.stpc.ir>.
3. <http://www.farsnews.com/printable.php?nn=8906030244>, Fars News agency/Social Group/News Code: 8906030244.1389.03.06.
4. Geyer B., Lorenz G., and Kandelbauer A., Recycling of Poly(ethylene terephthalate) a Review Focusing on Chemical Methods, *eXPRESS Polym. Lett.* **10**, 559-586, 2016.
5. Goje A.S., Thakur S.A., Diware V.R., Chauhan Y.P, and Mishra S., Aminolysis of Poly(ethylene terephthalate) Waste for Recovery of Value Added Comonomeric Product, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **43**, 407-426, 2004.
6. Achilias D.S., Tsintzou G.P., Nikolaidis A.K., Bikiaris D.N., Karayannidis G.P., Aminolytic Polymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste in a Microwave Reactor, *Polym. Int.*, **60**, 500-506, 2011.
7. Jamdar V., Kathalewar M., and Sabni S., Depolymerization Study of PET Waste Using Aminoethylethanolamine and Recycled Product Application as Polyesteramide Synthesis, *J. Polym. Environ.*, **26**, 2601-2618, 2018.
8. Soni R.K. and Singh S., Synthesis and Characterization of Terephthalamides from Poly(ethylene terephthalate) Waste, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 1515-1528, 2005.
9. Wang Y., Zhang Y., Song H., Wang Y., Deng T., and Hou X., Zinc-catalyzed Ester Bond Cleavage: Chemical Degradation of Polyethylene Terephthalate, *J. Clean Prod.*, **208**, 1469-1475, 2019.
10. López-Fonseca R., González-Marcos M.P, González-Velasco J.R., Gutiérrez-Ortiz J.R., A Kinetic Study of the Depolymerisation of Poly(ethylene terephthalate) by Phase Transfer Catalysed Alkaline Hydrolysis, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **84**, 92-99, 2009.
11. Elsaeed S.M. and Farag R.K., Synthesis and Characterization of Unsaturated Polyesters based on the Aminolysis of Poly(ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 3327-3336, 2009.
12. More A.P., Kute R.A., and Mhaske S.T., Chemical conversion of PET Waste Using Ethanolamine to Bis(2-hydroxyethyl) Terephthalamide (BHETA) Through Aminolysis and a Novel Plasticizer for PVC, *Iran. Polym. J.*, **23**, 59-67, 2014.
13. Parab Y.S., Wasekar P.A., Mhaske S.T., and Shukla S.R., Novel Synthesis, Characterization and Application of Dibutyratobis(2-hydroxyethyl) Terephthalamide as a Plasticizer in PVC Compounding, *Polym. Bull.*, **71**, 2695-2707, 2014.
14. Atta A.M., Abdel-Rauf M.E., Maysour N.E., Abdul-Rahiem A.M., and Abdel-Azim A., Surfactants from Recycled Poly(ethylene terephthalate) Waste as Water Based Oil Spill Dispersants, *J. Polym. Res.*, **13**, 39-52, 2006.
15. El-Hameed R.S.A., Aminolysis of Polyethylene Terephthalate Waste as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in HCl Corrosive Medium, *Adv. Appl. Sci. Res.*, **2**, 483-499, 2011.
16. Pingale N.D. and Shukla R.S., Microwave-assisted Aminolytic Polymerization of PET Waste, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2695-2700, 2009.
17. Tawfik M.E., Ahmed N.M., and Eskander S.B., Aminolysis of Poly(ethylene terephthalate) Wastes Based on Sunlight and Utilization of the End Product [Bis(2-hydroxyethylene) Terephthalamide] as an Ingredient in the Anticorrosive Paints for the Protection of Steel Structures, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 2842-2855, 2011.
18. Palekar V.S. and Shah R.V., and Shukla S.R., Ionic Liquid-Catalyzed Aminolysis of Poly(ethyleneterephthalate) Waste, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, 1174-1181, 2012.
19. Fukushima K., Lecuyer J.M., Wei D.S., Horn H.W., Jones G.O., Al-Megren H.A., Alabdulrahman A.M., Alsewailam F.D., McNeil M.A., Rice J.E., and Hedrick J.L., Advanced Chemical Recycling of Poly(ethyleneterephthalate) Through Organocatalytic Aminolysis, *Polym. Chem.*, **4**, 1610-1616, 2013.