

В. Т. Липик, ассистент; Н. П. Побединская, инженер; Н. Р. Прокопчук, член-кор.  
НАН Беларуси, профессор

### ХИМИЧЕСКИЙ РЕЦИКЛИНГ ОТХОДОВ ПЭТФ

In this work the results of PET depolymerisation in the fused condition with an alkalis are submitted. The opportunity of terephthalic acid and ethyleneglycol formation at alkali addition in the fused polymer is shown. It is established that the optimal reagent for carrying out of depolymerisation reaction is calcium hydroxide. Thus the given method of chemical recycling does not demand the high temperatures and pressure and it is realized during short time with reception of high cleanliness products.

Химический метод рециклинга ПЭТФ заключается в деполимеризации и разложении полимера под воздействием различных реагентов с получением исходных мономеров: фталевой кислоты и гликоля. Большинство таких технологий заключаются в растворении ПЭТФ в метаноле, этиленгликоле или других растворителях и выдерживании определенное время, в течение которого достигается распад эфирных связей полимера. В промышленном масштабе применяются несколько направлений химического рециклинга отходов полиэтилентерефталата. Наиболее распространен метанолиз – алкоголиз полиэфира под воздействием метанола. Сущность большинства способов метанолиза заключается в смешивании ПЭТФ с метанолом и выдерживании смеси в жестких условиях: температура от 190 до 300°C, давление от 3 до 15 МПа. Процесс метанолиза длится, в зависимости от жесткости условий, от десяти минут до десяти часов. В результате макромолекулы полиэфира разлагаются с образованием исходных мономеров. Для очистки полученного продукта, выход которого составляет около 85%, используют несколько стадий промывки и осаждения эфира из растворителя [1]. Процесс метанолиза постоянно совершенствуется. Для того чтобы снизить критические температуры и давления, разрабатываются различные катализаторы. В основном в качестве катализаторов используют соединения металлов, способствующие переэтерификации [2].

Практически аналогична идея гликолиза ПЭТФ с использованием других спиртов, среди которых наиболее часто применяется этиленгликоль. Механизм разрыва эфирных связей полимера остается тем же, что и при использовании метанола. Нередко процесс алкоголиза этиленгликолем или другими спиртами дополняют переэтерификацией образующихся продуктов в метаноле [3, 4]. Для ускорения процесса активно используют катализаторы, которые представлены в основном солями уксусной кислоты.

Относительно новыми способами гидролиза полиэфира являются методы разрыва эфирной связи в сверхкритической воде, приводящие к образованию терефталевой кислоты и гликоля, из которых состоял исходный полимер [5]. Из-

вестен, например, процесс гидролиза ПЭТФ в водной среде при 180–220°C с высаживанием терефталевой кислоты. Недостаток такой технологии – высокие капитальные затраты и большие эксплуатационные расходы на создание сверхкритических условий переработки.

Немало разработок существует в области химического рециклинга ПЭТФ с использованием щелочи в качестве гидролизующего реагента. Воздействие щелочи на полимер намного сильнее, чем спиртов, поэтому процесс гидролиза полимера возможно проводить в более мягких условиях. Метод щелочного гидролиза в растворе описан в патенте [6]: разложение и деполимеризация отходов ПЭТФ происходит в щелочном растворе при температуре 140–200°C в автоклаве под давлением 10–20 кгс/см<sup>2</sup>. При этом концентрация щелочи составляет 20–50%. В результате получают соль терефталевой кислоты и гликоль. Соль в дальнейшем превращают в кислоты путем добавления неорганической кислоты. Известен процесс гидролиза ПЭТФ под воздействием натронной щелочи при температуре 180°C и давлении 0,8 МПа. Распад полимера с выходом 93–98% идет в течение 6 ч. При использовании температуры 250°C процесс завершается за 1 ч [7].

Тщательное перемешивание и гомогенизирование системы «полимер – гидролизующий агент», на что и направлены сверхкритические условия всех технологий химического рециклинга, позволило бы существенно упростить условия проведения процесса. А гомогенизировать смесь с полимером можно наилучшим образом, когда полимер находится в состоянии жидкости, т. е. в расплаве. Данная идея уже реализована в патенте немецких авторов, в котором рециклинг и деполимеризацию полиэтилентерефталата производят путем добавления этиленгликоля к расплаву полимера, полученного в экструдере, с последующей многостадийной переработкой образовавшейся смеси [8]. Но спирты и водные растворы невозможно хорошо сплавить с полимером, потому что температура их кипения гораздо ниже, чем температура плавления полимера. Поэтому во время перемешивания они будут просто испаряться. Но теоретически вполне возможно перемешать полимер с сухой щелочью, при чем



можно использовать самые недорогие щелочные реагенты, например гидроксид кальция. В результате плавления достигается равномерное распределение щелочного реагента по всему объему полимера, что увеличивает поверхность контакта и ускоряет процесс щелочного гидролиза. При остывании полимер, содержащий инородное неорганическое вещество, должен потерять всякую пластичность, стать хрупким и легко перемалываемым в порошок, в котором очень велика степень помола. В случае водного гидролиза такого порошка исчезают препятствия, обусловленные массопереносом, характерные для всех процессов химического рециклинга ПЭТФ. Эта технология не должна требовать повышенных давлений, длительного перемешивания веществ при высоких температурах, растворов, токсичных веществ, т. е. должна быть привлекательна с экономической точки зрения. Данная гипотеза о возможности перемешивания полимера и сухой щелочи в расплавленном состоянии полимера и легла в основу разрабатываемого технологического процесса.

Щелочь привлекательна в плане гидролизующего реагента при деполимеризации ПЭТФ в связи с тем, что при ее применении образуется соль терефталевой кислоты и резко снижается вероятность образования побочных продуктов, которые неизбежно появляются при использовании метанола, этиленгликоля как агента и среды для гидролиза. Даже при нагревании в водной среде при наличии плава, соли терефталевой кислоты и низкой концентрации этиленгликоля исключаются реакции образования новых веществ, протекает только одна реакция гидролиза. Поэтому для деструкции полиэфирных связей были выбраны именно щелочные реагенты, а для решения проблем критических условий и облегчения массопереноса было предложено проводить перемешивание ПЭТФ и гидролизующего реагента в расплаве полимера, что обеспечивает полное перемешивание реагирующих веществ.

Для экспресс-оценки выхода терефталевой кислоты в результате применения различных щелочных реагентов была использована способность ТФК растворяться в диметилформамиде (ДМФА). Навеска высушенного полученного продукта растворялась при перемешивании в ДМФА, после чего раствор подвергался фильтрованию и нерастворившаяся часть, представленная, скорее всего, продуктами неполной деполимеризации ПЭТФ; олигомерами и побочными продуктами, высушивалась и взвешивалась. По количеству нерастворимого остатка судили о степени деполимеризации ПЭТФ в результате эксперимента, полагая, что

недеполимеризованные участки макромолекул не растворяются в ДМФА.

Для анализа тепловых процессов, протекающих при сплавлении щелочей с ПЭТФ, применяли дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Исследования проводили на аппарате DSC 2010 (Du Pont) с чувствительностью по температуре  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ , калориметрической чувствительностью 1 мкВт. Образцы помещали в алюминиевые герметично закрытые капсулы, которые нагревали в токе азота от 40 до  $500^\circ\text{C}$ . Скорость нагрева во всех экспериментах была  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

В эксперименте использовались 6 щелочных реагентов-деструкторов в твердом виде: гидроксид калия, гидроксид натрия, гидроксид кальция, оксид кальция, карбонат и гидрокарбонат натрия. Карбонаты натрия перемешались с расплавленным полимером достаточно полно, охлажденный расплав хорошо измельчился. Однако гидролиз плава практически не прошел. В обоих случаях использования карбонатов выход терефталевой кислоты оказался на уровне 2–3% мас. Соответственно, дальнейшие эксперименты с пищевой и кальцинированной содами в качестве гидролизующих агентов были прекращены. Использование оксида кальция показало худший эффект деполимеризации по сравнению с исследуемыми гидроксидами. Очевидно, что для деполимеризации необходимо присутствие в расплаве гидроксильных групп. Применение оставшихся щелочных реагентов было исследовано на предмет степени деполимеризации ПЭТФ, по которой косвенно можно судить о чистоте полученной терефталевой кислоты.

На рис. 1 представлено количество нерастворимого остатка в полученной ТФК, отражающее степень деполимеризации, при использовании различных гидролизующих реагентов. Количество щелочных реагентов, используемое в результате эксперимента, бралось исходя из стехиометрического отношения «количество полиэфирных связей : щелочь». Количество щелочи, достаточное для гидролиза всех полиэфирных связей, соответствует 0% на оси  $x$  рис. 1. Проводились также опыты с недостатком щелочи по отношению к стехиометрически необходимому количеству ( $-n\%$ ) на оси  $x$ , и с избытком щелочи ( $+n\%$ ) на оси  $x$ . При плавлении и перемешивании полимера со щелочами используемые щелочи вели себя по-разному. Гидроксид калия реагировал очень активно, быстро перемешивался с полимером с выделением большого количества газообразного вещества. ТФК, полученная при его использовании, имела желтый или коричневый цвет, вероятно из-за присутствия примесей.



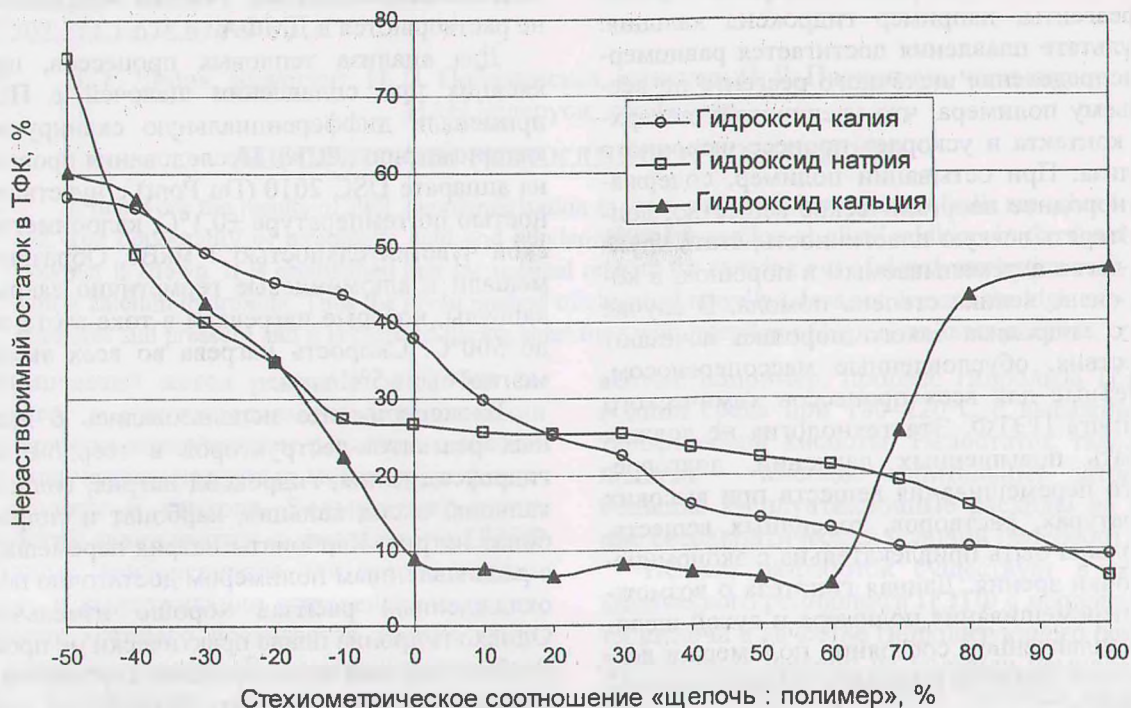


Рис. 1. Нерастворимая часть в ТФК, полученной при использовании различных щелочных реагентов

Для гидроксида натрия не была характерна такая сильная активность, но процесс сплавления и перемешивания происходил достаточно быстро. Получаемая терефталевая кислота имела белый цвет, но также довольно высокое содержание нерастворимых примесей. Общая закономерность при использовании гидроксидов натрия и калия такова, что при увеличении их количества масса нерастворимых примесей в ТФК сокращается, т. е. при этом растет степень деполимеризации.

Для гидроксида кальция мы имеем совершенно другую ситуацию, потому что он в отличие от гидроксидов щелочных металлов при плавлении полимера остается твердым и мало-реакционноспособным. В данном случае, скорее всего, происходит только тщательное перемешивание полимера и гидроксида кальция. Деструкция же полимера начинается только при погружении размолотого и остывшего расплава в воду, когда гидроксид кальция начинает проявлять свои щелочные свойства. Хотя возможна частичная деструкция полимера и взаимодействие полимера и гидроксида кальция с участием одной из его гидроксильных групп. При этом у полимера только уменьшается молекулярная масса, но не происходит выделение никаких веществ. При использовании же гидроксида кальция можно отметить одну особенность. Доля нерастворимой части в ТФК начинает расти при использовании гидроксида кальция больше чем 60% от стехиометрически

необходимого количества. Это можно объяснить тем, что гидроксид кальция, оставаясь в твердом состоянии в расплаве полимера, обволакивает расплавленные частички полимера и препятствует дальнейшему плавлению и перемешиванию. При этом деструкция полимера останавливается. Чрезвычайно большое количество гидроксида кальция оказывает своеобразный консервирующий эффект на расплав ПЭТФ.

На протяжении всех экспериментов с использованием гидроксида и оксида кальция не было отмечено уменьшение массы плавящейся смеси, что хорошо видно из рис. 2, на котором показана потеря массы смеси 5 г полимера с разным количеством щелочи во время плавления. При этом максимальная потеря массы плава, наблюдаемая при использовании гидроксидов натрия и калия, соответствует массе этиленгликоля, который выделяется из 5 г ПЭТФ.

О протекающих реакциях во время плавления ПЭТФ со щелочами можно судить по тепловому эффекту. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии можно уточнить механизм взаимодействия полимера и щелочи и выявить протекание возможных побочных процессов.

Из данных дифференциальной сканирующей калориметрии можно отметить, что деполимеризация ПЭТФ в расплаве происходит в две стадии, последовательно по одной, а затем по второй —COOH-группам.



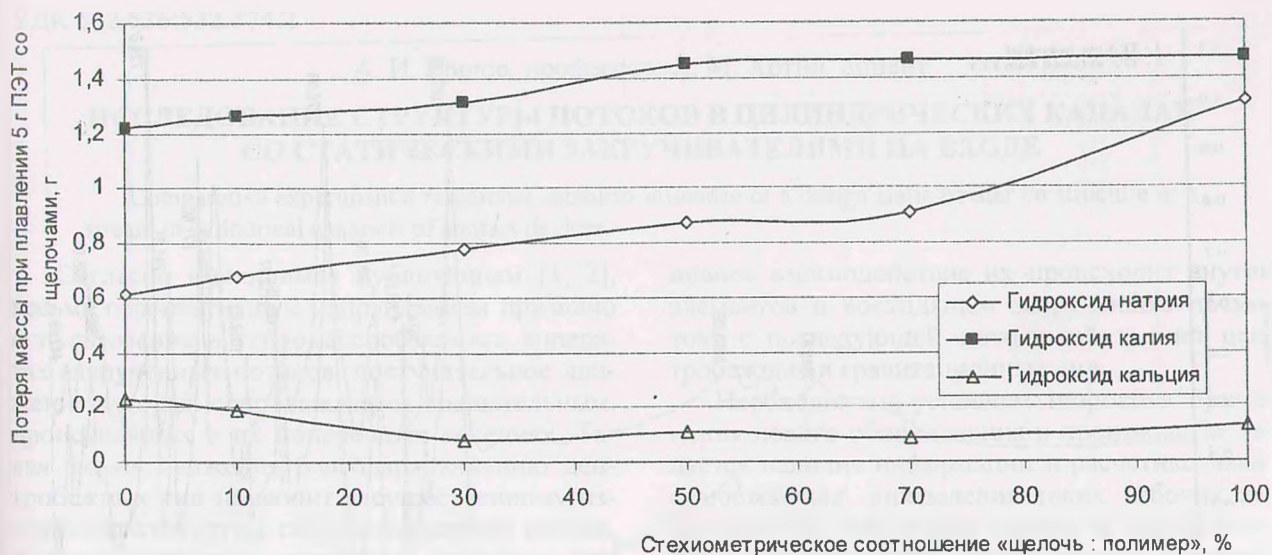


Рис. 2. Потеря массы при плавлении ПЭТФ со щелочными реагентами

Это отчетливо видно при сплавлении ПЭТФ с гидроксидом кальция, где данный процесс представлен двумя экзотермическими пиками с практически одинаковым тепловым эффектом при максимумах температур 381 и 454°C. Эндотермический пик при 248°C соответствует плавлению полимера. Похожая, но менее отчетливая картина, видна и при использовании оксида кальция.

Хроматографический анализ гидролизного раствора полученного плава показал, что при использовании гидроксидов натрия и калия образуются абсолютно другие продукты деструкции, чем при использовании гидроксида кальция. Гидроксиды калия и натрия обладают значительно большей активностью и их гидроксильные группы гораздо подвижнее, чем у гидроксида кальция. Именно этим можно объяснить образование в продуктах гидролиза ацетальдегида и этанола при использовании гидроксидов кальция и натрия. Очевидно также, что при использовании этих активных щелочей интенсивно протекают окислительные реакции и происходит образование окисленных кислородсодержащих продуктов. Данное явление негативно отражается на технологии, потому что наличие побочных продуктов при гидролизе и взаимодействии щелочи и полимера нежелательно. В этом плане гидроксид кальция и оксид кальция выглядят более привлекательными и приемлемыми для технологии. В итоге при сравнении всех необходимых для технологии показателей можно утверждать, что гидроксид кальция является наиболее приемлемым реагентом для проведения реакции деполимеризации. Данное соединение является доступным недорогим реагентом, который удобен при транспортировке и хранении.

Оптимальное количество гидроксида кальция составляет 40–60% избытка от стехиометрического количества. При тщательном перемешивании и измельчении плава и просеивании полученного продукта получается терефталевая кислота с высокой степенью чистоты. При регенерации гидролизного раствора образуется соль, образованная кальцием и анионом неорганической кислоты, которая применялась для перевода терефталата кальция в терефталевую кислоту. В случае использования азотной кислоты образующийся нитрат кальция может использоваться как комплексное сельскохозяйственное удобрение или как регулятор срока схватывания цемента при производстве железобетонных материалов.

Для исследования полученной терефталевой кислоты на предмет содержания посторонних примесей был получен ИК-спектр промышленной ТФК, используемой для синтеза полимера, и ИК-спектр ТФК, полученной в результате разработанной технологии переработки ПЭТФ. Как видно из рис. 3, спектры практически идентичны за исключением небольшого различия в пике 1421 см<sup>-1</sup>. Данный пик отвечает за колебания группы –ОН, ассоциированной с углеродом карбоксильной группы [9]. Можно предположить, что такое расщепление пика произошло из-за возможного наличия в полимере ПЭТФ-бутылок примеси полиэфира изофталевой кислоты, используемой как добавка для модификации свойств полимера, либо различной модификацией кристаллов терефталевой кислоты, что может быть при различных методах ее получения. При чем в промышленной ТФК также присутствует данное расщепление пика 1421 см<sup>-1</sup>, но в менее выраженной степени.



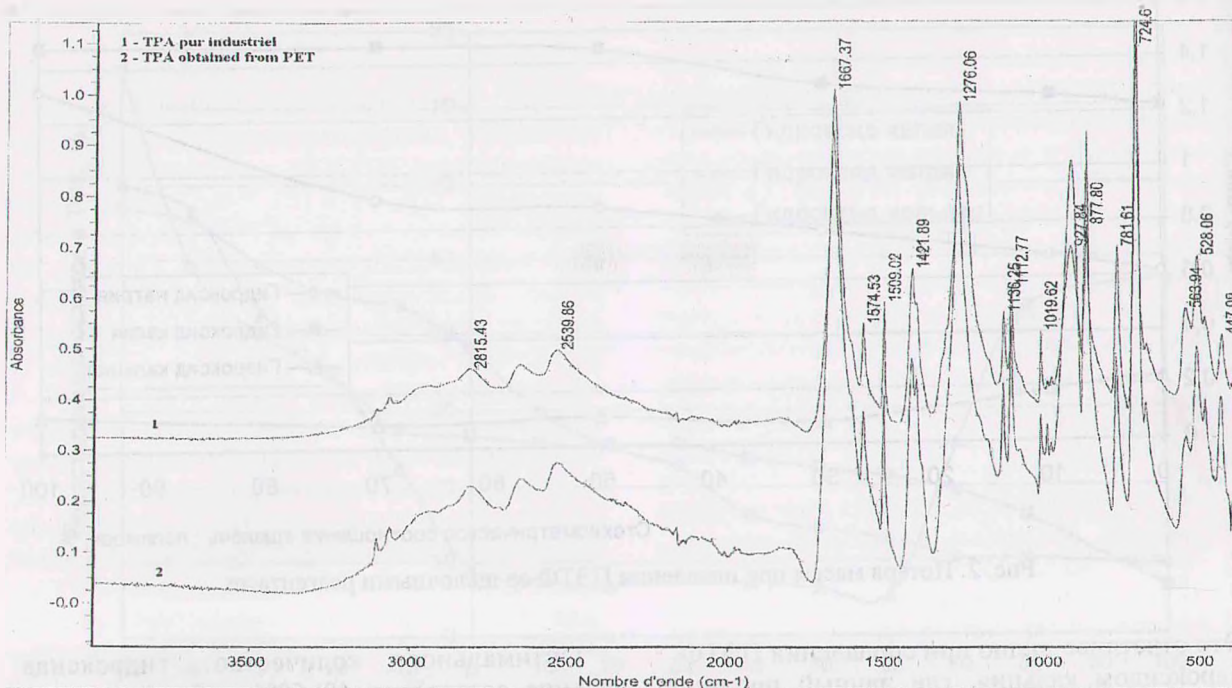


Рис. 3. ИК-спектры чистой (1) и полученной при переработке (2) терефталевой кислоты

По мнению специалистов в области переработки полимерных материалов, решать проблему использования вторичных полимеров, а в том числе и ПЭТФ, надо многопланово с применением разных технологий и различных способов утилизации. Однобокое решение вопроса не сможет учесть большую неоднородность образующихся полимерных отходов, а рынок вторичного полимерного сырья не нуждается и не сможет вместить в себя огромное количество вторичного гранулята, если все полимерные отходы будут перерабатывать по одной технологии. К тому же одностороннее решение вопроса утилизации ПЭТФ-бутылок методом механической переработки столкнулось с проблемой качества и долговечности изделий, полученных из вторичного ПЭТФ. Японские исследователи пришли к заключению, что рынок вторичного ПЭТФ, рециклированного механическим путем, близок к насыщению [10]. К тому же механический способ утилизации не позволяет перерабатывать загрязненные и сильно деградированные отходы полиэтилентерефталата. Поэтому необходимо создание технологий и способов переработки отходов ПЭТФ с помощью химических методов рециклинга, позволяющих получить исходные мономеры, из которых можно будет снова синтезировать новый полимер. Разработанный способ химического рециклинга ПЭТФ с помощью гидроксидов кальция в расплаве с получением терефталевой кислоты и этиленгликоля показывает на новые возможности переработки при решении проблемы утилизации отходов ПЭТФ.

### Литература

1. Process for depolymerizing polyester. Hall Stephen, Hepner Richard Redfean, Michel Robert Everett. US912275, C08J11/10. I. Du Pont de Nemours and Company. 15.06.99.
2. Catalyst for depolymerization of polyethylene terephthalate. Ishihara Nobuo, Kawamura Wataru, Mitsui Takeshi, Kidai Osamu. JP2000218167. 08.08.2000.
3. Method for producing terephthalic acid from waste bottle. Nakao Takuo, Chikatsune Tetsuya, Nakajima Minoru. JP2003128600. 08.05.2003.
4. Recycling of PET bottle. Inada Shuji, Sato Kikutomo, Nose Mikio. JP11302443. от 02.11.1999.
5. Apparatus and process for decomposing polycondensation polymer Matsubara Kazuhiro, Kuroda Yoshito, Suzuki Akira. JP2000178375. 06.27.2000.
6. Chemical treating method for PET resin waste. Amimoto Hirotaka JP11021374. 26.01.1999.
7. Method for processing used PET containers for recycling purposes involves comminution into chips whose subsequent treatment includes mixing with water and soda lye in an autoclave. Braun Friedhel, Buwga Heirich. DE10032900. 24.01.02.
8. Method and device for the recovery of linear polyester. Gerking Luder, Hagen Rainer, Taurat Dieter Otto. US6162837. 19.12.2000.
9. Koji Nakanishi. Infrared absorption spectroscopy. Practical / Holden-Day Inc., San Francisco and nankodo Company Limited, Tokyo. 1962. 233 p.
10. Technical Review. Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Vol. 40 Extra No 1. Jan. 2003.