УДК 678.6

Исследование гликолиза полиэтилентерефталата смесью бис(2-гидроксиэтил) терефталата и его олигомеров

Study of polyethylene terephthalate glycolysis with a mixture of bis(2-hydroxyethyl) terephthalate and its oligomers

К.А. КИРШАНОВ, Р.В. ТОМС

K.A. KIRSHANOV, R.V. TOMS

МИРЭА – Российский Технологический Университет

MIREA – Russian Technological University, Moscow

kirill_kirshanov@mail.ru

В работе исследован гликолиз вторичного полиэтилентерефталата при одновременном растворении и разложении смесью бис(2-гидроксиэтил) терефталата и его олигомеров. Показана высокая эффективность процесса. Для агента гликолиза, содержащего 75% масс. бис(2-гидроксиэтил) терефталата и 25% масс. димера и олигомеров, оптимальным является мольное отношение звеньев агента гликолиза к звеньям полиэтилентерефталата 5:1. Процесс может быть взят за основу производительной и экономически выгодной технологии химической деструкции вторичного полиэтилентерефталата. Предложена формула расчета конверсии по бис(2-гидроксиэтил) терефталату с учётом присутствия в нём олигомеров.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, ПЭТ, ПЭТФ, гликолиз, утилизация отходов, сложные олигоэфиры, реакционноспособные олигомеры

In this work, glycolysis of post-consumer polyethylene terephthalate with simultaneous dissolution and decomposition with a mixture of bis(2-hydroxyethyl) terephthalate and its oligomers is studied. High efficiency of this process was shown. For the glycolysis agent containing 75 wt% bis(2-hydroxyethyl) terephthalate and 25 wt% dimer and oligomers, the optimal molar ratio of the glycolysis agent units to the polyethylene terephthalate units is 5:1. On the basis of the process, a productive and cost-effective technology can be developed for the chemical destruction of post-consumer polyethylene terephthalate. A formula for calculating the bis(2-hydroxyethyl) terephthalate conversion taking into account the presence of oligomers in it is proposed.

Keywords: polyethylene terephthalate, PET, glycolysis, recycling, oligoesters, reactive oligomers

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-50-52

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) является одним из наиболее широко используемых полимеров в мире. Актуальной задачей защиты окружающей среды является утилизация его отходов. Так, отходы вторичного полиэтилентерефталата могут быть направленно деструктированы в ходе процессов гликолиза до мономера бис(2-гидроксиэтил) терефталата (БГЭТ) или олигомеров с концевыми гидроксильными группами [1]. Такие олигомеры возможно применить как при получении новых полимерных материалов, так и для дальнейшего гликолиза до мономера.

Олигоэфиры могут быть получены традиционным гетерофазным гликолизом частиц ПЭТ [2] или гомофазной деструкцией по способу растворения-разложения [1, 3]. В работе [1] олигомеры получены гликолизом пластин вторичного ПЭТ при растворении в диметилсульфоксиде. Однако такой способ обладает значительными недостатками: необходимость регенерации растворителя, загрязнение гликолизата продуктами его деструкции, пожароопасность.

Перспективным может быть использование в качестве агентов гликолиза веществ, которые одновременно являются растворителями ПЭТ, имеют концевые гидроксильные группы и не требуют отдельных стадий выделения. Очевидно, что именно к таким веществам относят полностью совместимые с ПЭТ бис(2-гидроксиэтил) терефталат или олигомеры. В литературе данных о подобных процессах представлено мало. Растворение ПЭТ в его олигомерах предложено как часть процесса из патента [4]. В патенте [5] заявлен способ гликолиза, при котором на первой стадии ПЭТ и этиленгликоль растворяют в возвратном потоке гликолизата. В работе [6] используют деструкцию ПЭТ при помощи БГЭТ как препаративный метод получения олигомеров. Авторы заявляют, что до публикации статьи никто не использовал бис(2-гидроксиэтил) терефталат в качестве диола для гликолиза. Ни в одном из вышеупомянутых источников не описано протекание процесса.

Поэтому целью работы является исследование деструкции полиэтилентерефталата под действием агента гликолиза (смеси мономера бис(2-гидроксиэтил) терефталата и олигомеров). В работе гликолиз проводили по способу одновременного растворения и разложения, описанному в статье [1]. Смесь мономера бис(2-гидроксиэтил) терефталата и олигомеров выбрана агентом гликолиза для простоты организации рецикла на производстве в случае дальнейшей стадии более глубокого гликолиза олигомеров этиленгликолем. В качестве катализатора во всех процессах использован ацетат цинка (Sigma Aldrich) [7].

Сначала получали агент гликолиза. Для его получения проводили гетерофазный гликолиз вторичного полиэтилентерефталата этиленгликолем. В качестве объекта гликолиза использовали порошок вторичного ПЭТ, этиленгликоль был предварительно очищен вакуумной перегонкой.

Гликолиз проводили в колбе 250 мл с обратным холодильником. Температуру реакционной смеси поддерживали около 190°С. На 100 массовых частей (м.ч.) ПЭТ рецептура включала 250 м.ч. этиленгликоля и 2,28 м.ч. двухводного ацетата цинка. Реакцию проводили до полной конверсии по полиэтилентерефталату. Процесс останавливали после визуального исчезновения дисперсной фазы. Избыток этиленгликоля удаляли отгонкой из реакционной смеси при 190°С под вакуумом.

Для оценки состава гликолизата отбирали образец и проводили выщелачивание БГЭТ водой при температуре 60°С, после чего раствор выпаривали, а рафинат сушили при температуре 100°С до достижения постоянной массы. Показано, что нерастворимые продукты (димер, олигомеры) составляют 25% масс. образца, остальную часть составляют растворимые продукты (БГЭТ, ацетат цинка, остаточный этиленгликоль).

Гликолизат исследовали методом ДСК на калориметре DSC 204 F1 Phoenix® (NETZSCH Geratebau GmbH). Кривая ДСК для агента

гликолиза (рис. 1) соответствует кривой в работе [8], но при этом разительно отличается от типичных кривых [1, 9]. Отличие объяснено тем, что в исследованиях [1, 9] проведена перекристаллизация смеси мономера и олигомеров водой, поэтому образцы представляют собой смесь их порошков. В этой работе и статье [8] образцы являются «замороженными» растворами олигомеров в мономере, поэтому причиной такого вида кривой ДСК является криоскопический эффект. Этим же эффектом можно объяснить смещение пика, соответствующего БГЭТ в перекристаллизованной смеси мономера и олигомеров, относительно пика плавления для чистого БГЭТ в исследовании [1].

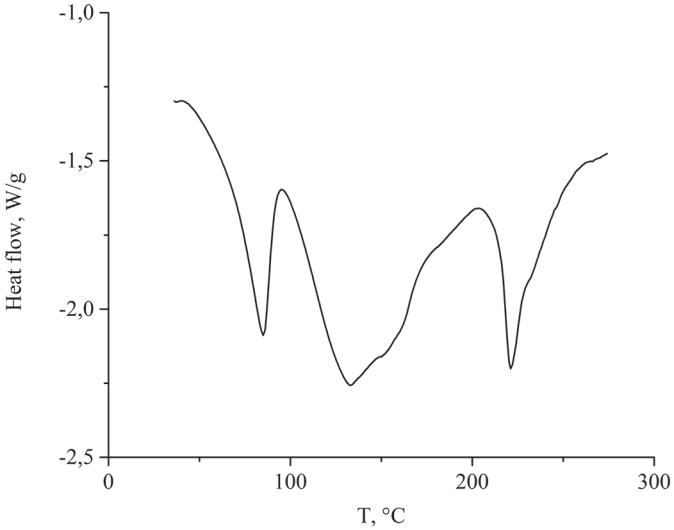

Рис. 1. Кривая ДСК для полученного агента гликолиза, инертная среда – аргон, скорость сканирования – 10 град/мин.

Далее проводили гликолиз вторичного полиэтилентерефталата действием полученного агента гликолиза. В качестве объекта гликолиза использовали подготовленный ПЭТ-флекс, соответствующий основным техническим требованиям [10].

Реакцию проводили при мольном отношении числа звеньев агента гликолиза к звеньям полиэтилентерефталата 3:1, 5:1 и 7:1. Количество звеньев ПЭТ и олигомерной части агента гликолиза рассчитывали без учёта концевых групп. Дополнительно вводили катализатор двухводный ацетат цинка в количестве 2% мол. от количества звеньев вторичного ПЭТ. Каждую реакцию проводили в колбе 250 мл с обратным холодильником при температуре 190°С в течение 2,5 часов. Ведение реакции при температуре ниже температуры кипения этиленгликоля позволяет сместить равновесие конденсации с выделением этиленгликоля в сторону реагентов без использования автоклава. Отсчёт времени начинали с момента введения ПЭТ-флекса в предварительно подготовленный расплав БГЭТ.

Состав продуктов подтверждён методом ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре Spectrum 65 FT-IR (Perkin Elmer). Положение пиков на ИК-Фурье спектре (рис. 2) соответствует литературным данным [11]. Изменение соотношений высот пиков 3446 см$^{-1}$ (концевые гидроксильные группы) и 1713 см$^{-1}$ (сложноэфирные группы в цепи) для разных образцов соответствует теоретическим ожиданиям.

Продуктами гликолиза могут являться исключительно димер и олигомеры. Бис(2-гидроксиэтил) терефталат присутствует только в агенте гликолиза, и можно наблюдать уменьшение его количества в ходе реакции. Конверсия по фазе ПЭТ [2] достигает 100% в течение 2 часов для всех образцов. Степень превращения по сложноэфирным группам соответствует степени превращения по БГЭТ, которую можно рассчитать по увеличению массы нерастворимой части образца. Выщелачивание образцов проводили аналогично выщелачиванию при исследовании агента гликолиза. Расчёт проводили по модифицированной формуле, предложенной на основе различных формул для более простых систем из работ [3, 6, 7, 8]. Реакциями с олигомерами в расчётах пренебрегли, но учитывали их присутствие в нерастворимой части образца. Конверсия равна отношению фактического прироста массы образца к теоретическому приросту при полной конверсии 100% (деструкция ПЭТ до димера):

$$К = \frac{m_{нр.обр.} - (\omega_{ПЭТ0} + \omega_{нр.а.г.} - \omega_{ПЭТ0} \cdot \omega_{нр.а.г.}) \cdot m_{обр.}}{\frac{M_{зв.ПЭТ} + M_{БГЭТ}}{M_{зв.ПЭТ}} \cdot m_{обр.} \cdot \omega_{ПЭТ0}} \cdot 100\%,$$

где K – конверсия по БГЭТ, %; $m_{нр.обр.}$ – масса нерастворимой части образца после выщелачивания, г; $m_{обр.}$ – начальная масса образца до выщелачивания, г; $\omega_{ПЭТ0}$ – доля вторичного ПЭТ в изначальной реакционной смеси; $\omega_{нр.а.г.}$ – доля нерастворимого продукта в агенте гликолиза; $M_{зв.ПЭТ}$ – молярная масса звена ПЭТ без учёта функциональных групп, 192,17 г/моль; $M_{БГЭТ}$ – молярная масса бис(2-гидроксиэтил) терефталата, 254,24 г/моль.

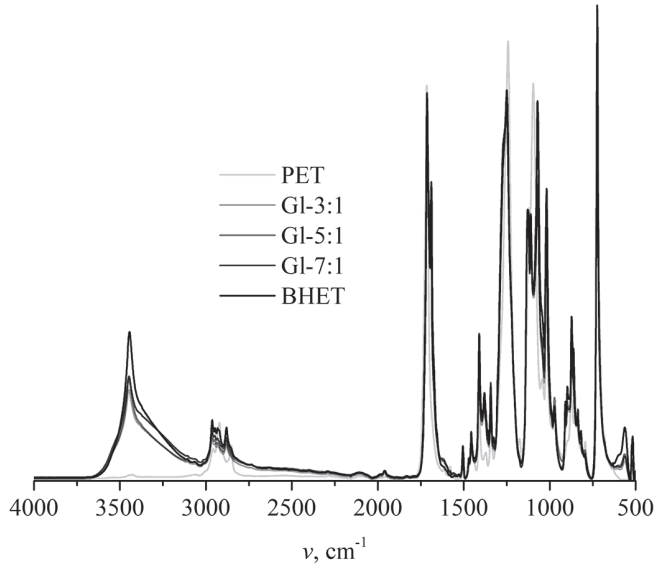

Рис. 2. ИК-Фурье спектры образцов PET (вторичный полиэтилентерефталат), Gl-3:1 (гликолизат при мольном отношении звеньев агента гликолиза к звеньям полиэтилентерефталата 3:1), Gl-5:1 (при отношении 5:1), Gl-7:1 (при отношении 7:1), BHET (используемый агент гликолиза).

Зависимость рассчитанной конверсии от соотношения звеньев агента гликолиза к звеньям полиэтилентерефталата приведена на рис. 3.

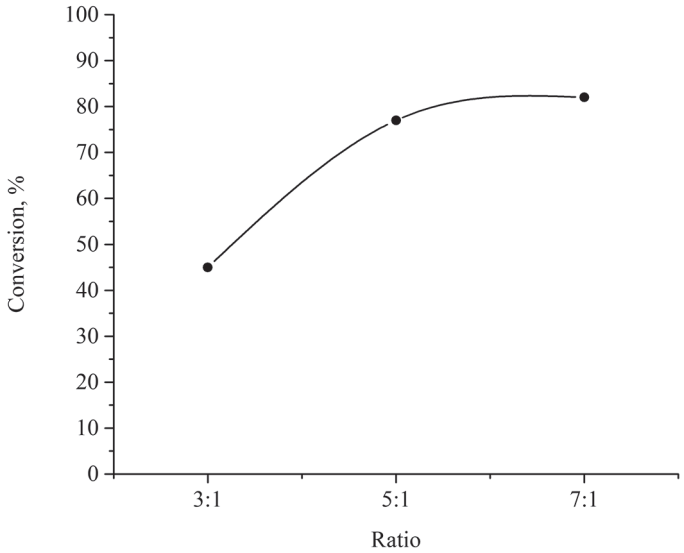

Рис. 3. Зависимость степени превращения по БГЭТ от мольного отношения звеньев агента гликолиза к звеньям полиэтилентерефталата за 2,5 часа.

Таким образом, показана эффективность гликолиза вторичного полиэтилентерефталата при одновременном растворении и разложении агентом гликолиза – смесью бис(2-гидроксиэтил) терефталата и его олигомеров. При высокой скорости, соответствующей процессам гомофазного гликолиза, технология на основе этого процесса не требует использования токсичных, пожароопасных и дорогих растворителей, требующих регенерации. Показано, что для полученного агента гликолиза для оптимального снижения молекулярной массы подходит отношение звеньев агента гликолиза

к звеньям полиэтилентерефталата около 5:1. Полное растворение ПЭТ (конверсия по ПЭТ 100%) можно наблюдать уже ближе к окончанию процесса, когда конверсия по БГЭТ и сложноэфирным группам уже относительно высока. Вследствие этого потенциально хорошим способом может стать предварительное быстрое растворение через смешение расплавов агента гликолиза и ПЭТ выше температуры его перехода в вязко-текучее состояние, а затем гликолиз в удобных условиях ниже температуры кипения этиленгликоля.

Литература

1. Киршанов К.А. Получение сложных олигоэфиров направленной гликолитической деструкцией отходов полиэтилентерефталата / К.А. Киршанов, А.Ю. Гервальд, Р.В. Томс // Пластические массы. – 2020. – № 11–12. – С. 51–53.
2. Stoski A. Oligomer production through glycolysis of poly(ethylene terephthalate): effects of temperature and water content on reaction extent / A. Stoski, M.F. Viante, C.S. Nunes, E.C. Muniz, M.L. Felsner, C.A.P. Almedia // Polymer International. – 2016. – V. 65. – I. 9.
3. Bo Liu. Ultrafast homogeneous glycolysis of waste polyethylene terephthalate via a dissolution-degradation strategy / Bo Liu, Xingmei Lu, Zhaoyang Ju, Peng Sun, Jiayu Xin, Xiaoqian Yao, Qing Zhou, Suojiang Zhang // Industrial & engineering chemistry research. – 2018. – V. 57. – I. 48. – P. 16239–16245.
4. Пат. US 5051528 A США, МПК C07C 67/60; CO7C 27/26. Recovery process for ethylene glycol and dimethylterephthalate / A.A. Naujokas, K.M. Ryan. – № 521070; заявлено 24.04.1991; опубликовано 24.09.1991. – 4 с.
5. Пат. WO 2016/096768 A1 всемирный, МПК C08J3/24; C08J 11/16; C07C 69/82; C07C 67/03. Method for glycolysis of polyethylene terephthalate in two reaction steps / V. Coupard, F. Bazer-Bachi, W. Weiss, F. Hugues. – № PCT/EP2015/079658; заявлено 14.12.2015; опубликовано 23.06.2016. – 21 с.
6. El Mejjatti A. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). Application to the synthesis of multiblock copolyesters / A. El Mejjatti, T. Harit, A. Riahi, R. Khiari, I. Bouabdallah, F. Malek // eXPRESS Polymer Letters. – 2014. – V. 8. – № 8. – P. 544–553.
7. Lopez-Fonseca R. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts / R. Lopez-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, J.I. Gutierrez-Ortiz // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – V. 95. – P. 1022–1028.
8. Goh H.W. Time, temperature and amount of distilled water effects on the purity and yield of bis(2-hydroxyethyl) terephthalate purification system / H.W. Goh, A. Salmiaton, N. Abdullah, A. Idris // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. – 2015. – V. 10. – №2. – P. 143–154.
9. Viana M.E. Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction / M.E. Viana, A. Riul, G.M. Carvalho, A.F. Rubira, E.C. Muniz // Chemical Engineering Journal. – 2011. – V. 173. – P. 210–219.
10. Обзор рынка вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) в России. Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности. Исследовательская группа ИНФОМАЙН. Москва. 2015 год [Электронный ресурс]. URL: http://www.infomine.ru. Дата обращения: 21.08.2020.
11. Sce F. Comparing Conventional and Microwave-Assisted Heating in PET Degradation Mediated by Imidazolium-Based Halometallate Complexes / F. Sce, I. Cano, C. Martin, G. Beobide, O. Castilloc, I. de Pedro // New Journal if Chemistry. – 2019. – I. 43. – P. 3476–3485.