

## Изследване термичното разлагане на фракции, получени при гликолизата на отпадъчен полиетилентерефталат и суров глицерол

Светлана Гениева, Славка Стамболова

**A study of the thermal decomposition of fractions obtained by the glycolysis of PET waste and crude glycerol:** *The thermoxydative decomposition of fractions obtained after glycolysis of PET waste and crude glycerol have been studied. The products of glycolysis are compounds with different molecular weights, differing in number of terephthalic units and bonded with them glycolic residues. The thermoxydative degradation of the fraction B shows three stages of the process. The first stage is connected with decomposition of the fraction B and thermal polymerization of the oligomers. In the second stage was observed degradation of PET, forming in the first stage of thermal degradation of the fraction B. Combustion of the products of degradation of PET was observed in the third stage. These products are a complex mixture of aromatic compounds: terephthalic acid and its esters, benzoic acid, p-substituted benzoic acid, low oligomers of PET, and acetylated and polycyclic aromatic hydrocarbons. The data from thermoxydative decomposition may be used in future studies on kinetics of decomposition of the fractions.*

**Key words:** PET waste, Crude oil, Glycolysis, Thermal stability, Thermal degradation of PET

### ВЪВЕДЕНИЕ

В последните години опазването на околната среда и живота в екосистемите е с приоритет в научните изследвания и разработките на учени от цял свят. Замърсяването на планетата с отпадъчни продукти от най-различни производствата за нуждите на бита и индустрията заплашително нараства и застрашава природното и всемирно екоравноесие. Повишеното потребление на пластмасови материали, които имат висока атмосферна устойчивост, изключително слаба био- и фоторазградимост, все повече налага нуждата от разработването на рециклиращи технологии, които да осигурят намаляване на натрупаните количества в депата. Поради своята нетоксичност, трайността и кристално чистата прозрачност, полиетилентерефталатът (PET) е предпочитан за употреба като опаковъчен материал за храни и напитки. От екологична гледна точка PET се възприема за вреден материал, защото големият му обем и висока устойчивост (в продължение на сто години) водят до задръстване на депата с отпадъци, което е сериозна причина за безпокойството на екологите. Оползотворяването на отпадъците от PET изцяло е съобразено с опазването на околната среда от замърсяване има голямо икономическо значение. Основните технологии за рециклиране на отпадъчен PET може да се разделят на две групи: физични (механични) и химични. Физичният метод не решава проблема за оползотворяване на PET, а се отнася до механично смилане на отпадъците и получаване на различни изделия при повторната преработка на PET.

Особено значение за утилизацията на PET има химичното рециклиране. Методът включва солволиза на полиестера в излишък на реагентите, като вода (хидролиза), алкохоли (алкохолиза), гликоли (гликолиза), амини (аминолиза) и амоняк (амонизация) [9]. От всички методи икономически най-изгодно е провеждането на гликолиза, особено при използване на отпадъчен глицерол, получен при производство на биодизел. При получаване на един тон биодизел като страничен продукт се отделят около 100 кг отпадъчен глицерол. Свърхпроизводството на последния налага нуждата за търсене на възможности за неговото оползотворяване [12]. Механизмът на гликолиза представлява разкъсване на естерни връзки чрез гликола, в резултат на което се получават олигомери, които представляват полиестерполиоли. Те могат да се използват като изходни материали за производство на наситени и ненаситени полиестери, винилестерни смоли, алкидни смоли и полиуретани. По време на гликолизната реакция органичните групи R'' от естера се обменят с тези на алкохола R' [9,12].

В малък брой публикации се съобщава за провеждането на гликолиза на PET с глицерол [4,8,12]. Поради малката разтворимост на PET и полиестерите в глицерол той се оказва слабо реакционноспособен. Следствие на гликолизата освен полиестерните полиоли се формират твърде различни структури – органични киселини, циклични олигомени и гликолови етери [8]. Съществуват осъдени данни за подобна гликолиза, проведена при вариране на условията с цел разделяне на PET деполимеризиращите фракции и изследване на молекулно-масовото разпределение на деполимеризиращите продукти. Липсват данни от дериватографски изследвания на термично разлагане на получените фракции, както и спектрални изследвания на тяхната структура. В литературата се съобщава за термогравиметрични изследвания и изследвания с метода на FT-IR спектроскопия за разкриване механизма на термично разлагане на полиестери [5,6] и полиуретани [9]. Основните образувани газове при термичното разлагане на PET са бензоена киселина, въглероден моно- и диоксид и приозводни на бензоената киселина. Чрез метода на FT-IR спектроскопия е установено, че при 500°C се получава по-голямо количество бензоена киселина и се образуват естери на терефталовата киселина.

Целта на настоящата работа е да се изследва термичното разлагане на получената при гликолизата на отпадъчен PET и суров глицерол фракция В, като се дефинират отделните стадии и прогнозира механизма на разлагане.

### МАТРИАЛИ И МЕТОДИ

Провеждането на гликолизата подробно е описано в [10,12] и най-общо може да се представи със схемата:

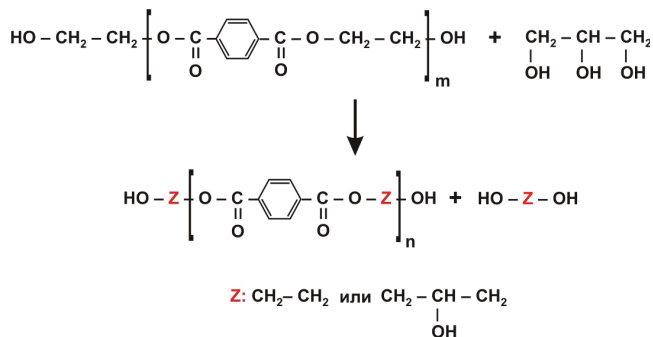


Схема 1. Гликолиза на отпадъчен PET със суров глицерол.

В резултат на реакцията се получават съединения с различни молекулни маси, различаващи се основно по броя на терефталовите звена и свързаните с тях гликолови остатъци (производни на глицерола и етиленгликола). След проведената гликолиза недеполимеризираната фаза се събира и конферсията на PET се изчислява по формулата:

$$\text{PET}_{\text{conversion}, \%} = \frac{(W_0 - W)}{W_0} \cdot 100, \quad (1)$$

където  $W_0$  е изходната маса на PET, g и  $W$  е масата на недеполимеризирания PET, g – отделяне на фракция А

За отделяне на полиестерните прекурсорни мономери съдържанието на реактора се охлажда до стайна температура и се добавя 700 cm<sup>3</sup> студена дестилирана вода, след което сместа се филтрува. Филтратът се концентрира при

точката на кипене и се съхранява в продължение на 8 часа при температура 4°C. Образувалата се бяла утайка се филтрува, пречиства се чрез преутаяване, суши при 60°C и се обозначава като фракция А.

– отделяне на фракция В

Към неразтворения в студена вода продукт на деполимеризация се добавя 200 cm<sup>3</sup> дестилирана вода и се нагрява до кипене при енергично разбъркване. Филтрува се на горещо, а филтратът се охлажда в ледена баня. Образувалата се бяла утайка се филтрува, пречиства, суши при 60°C и се обозначава като фракция В.

– отделяне на фракция С

Неразтвореният при отделяне на фракция В продукт се промива с гореща дестилирана вода, суши се при 60°C и се обозначава като фракция С.

Добивът на всяка фракция се изчислява по формулата:

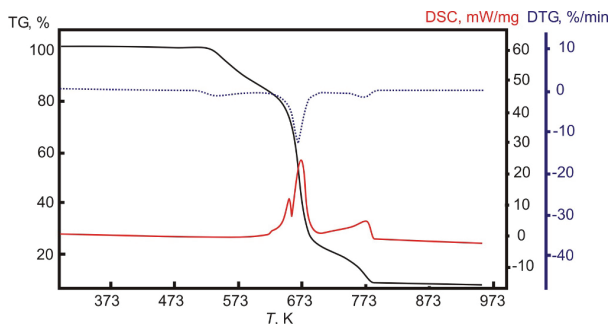
$$\text{Добив, \%} = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100, \quad (2)$$

където  $m_i$  е масата на съответната фракция, g.

Термогравиметричните изследвания са проведени на апарат за диференциален термичен анализ и сканираща калориметрия STA 449 F3 JUPITER на фирма Netzsch, Германия в температурния интервал 298 – 970 K във въздушна среда при четири скорости на нагряване 5, 10, 15 и 20 K/min. Количеството на изследваната проба е 2,5 – 2,8 mg, а скоростта на подавания въздух е 20 ml/min.

## ИЗЛОЖЕНИЕ

Термичното разлагане на фракция В при скорост на нагряване 5 K/min е представено на фиг. 1.



Фиг. 1. TG/DTG/DTA криви на разлагане на фракция В във въздушна среда при скорост на нагряване 5 K/min.

От ТГ- кривата на фиг. 1. се вижда, че разлагането протича в три стадия. В първия стадий става разлагане на фракция В, състояща се от различни съединения (схема 1), получени при гликолизата на PET. Следствие високата температура олигомерите термично полимеризират, образувайки PET. Вторият стадий е силно екзотермен и е свързан с деструкция на PET като максималната скорост на разлагане се наблюдава при 663 K. Третият стадий на разлагане започва при температура 693K и се дължи на изгарянето на формираните при деструкцията на PET продукти или по-точно смес от ароматни съединения: терефталова киселина и нейни естери, бензоена киселина, *p*-заместена бензоена киселина, нисши олигомери на PET и полициклични ароматни въглеводороди [6,11]. Параметрите на трите процеса на разлагане на фракция В са представени в табл. 1.

Табл.1 Параметри на процесите протичащи при термичното разлагане на фракция В

Етапи на разлагане	Температурен интервал, К	Загуба на маса, mass%	Процеси
I стадий	523 – 603	14.67	Разлагане на фракция В и термична полимеризация на PET
II стадий	603 – 698	66.46	Разлагане на PET
III стадий	698 – 793	12.49	Изгаряне на продуктите от разлагането на PET

Най-голяма загуба на маса (66.5%) се наблюдава във втория стадий на разлагане на фракцията, при който протича разлагане на PET, получен при термичната полимеризация на олигомерите. Основните реакции, протичащи при термичното разлагане на PET във въздушна среда са показани в схема 2 [6].

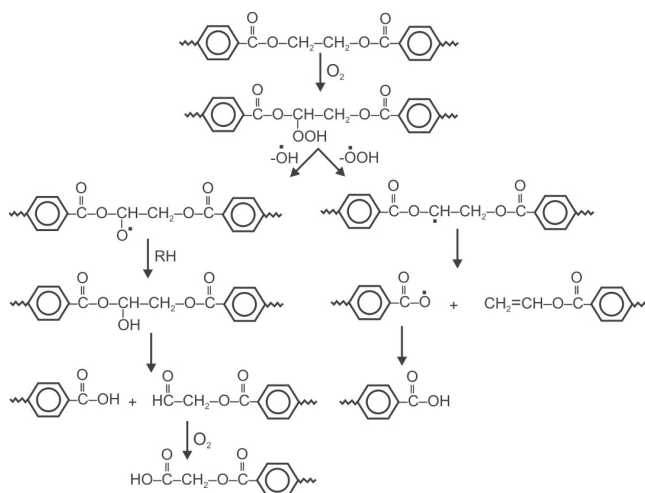


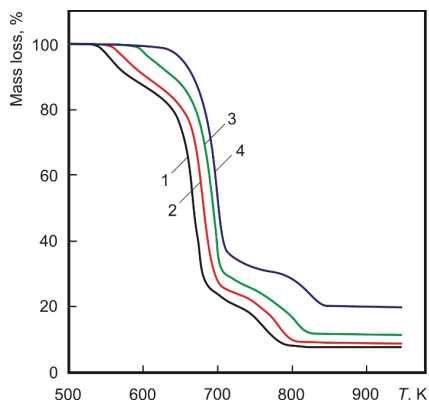
Схема 2. Основни реакции на термичното разлагане на PET във въздушна среда.

Основните отделящи се съединения при термичното разлагане на PET са въглероден монооксид, ацеталдехид, формалдехид, бензен, стирен и алифатни C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> въглеводороди [2,6]. Съставът на летливите продукти зависи изключително от температурата на разлагане. При по-ниски температури основно се отделят въглероден монооксид, ацеталдехид и формалдехид. С увеличаване на температурата концентрацията на монооксида нараства, както и тази на ароматни и алифатни въглеводороди и метилацетат. Максимални количества формалдехид, метилов алкохол и диоксан се наблюдават при температура 773K, а на ацеталдехид – при 673K [6].

Проведеният термичен анализ дава възможност за изследване кинетиката и механизма на разлагане на фракция В и изчисляване кинетичните параметри на трите процеса при неизотермни условия. Тъй като механизмът на разлагане на полиестери е комплексен, това води до известна сложност в кинетиката. В [3] се съобщава за изследване кинетиката на термоокислително разлагане на PET, като се съобщава, че процесът е екзотермен и стойността на определената активизираща енергия е 117 kJ/mol. Други автори [1], изследвайки процеса при четири скорости на

нагряване намират, че той е комплексен и се състои от най-малко три припокриващи се етапа с активиращи енергии съответно 100-120 kJ/mol, 185-200 kJ/mol и 140-145 kJ/mol.

На фиг. 2 са представени получените термогравиметрични криви на разлагане на фракция В при скорости на нагряване 5, 10, 15 и 20 K/min. От фигурата се вижда, че с увеличаване на скоростта на разлагане, ТГ-кривите се изместват към по-високите температури. Най-ясно открояването на трите стадия на разлагане на фракция В се наблюдава при скорости на нагряване 5 и 10 K/min. На тяхна база в бъдещи изследвания ще бъде определен най-вероятният механизъм на разлагане и ще бъдат пресметнати кинетичните параметри на процеса.



Фиг. 2. ТГ-криви на разлагане на фракция В при скорост на нагряване 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15 и 4 – 20 K/min.

Въз основа кинетичния модел на Ozawa [7] са определени кинетичните параметри на разлагане на PET при различни скорости на нагряване [5]. Средната активираща енергия, намерена от кинетичния анализ на ТГ-кривите за термичното разлагане на PET е 192 kJ/mol.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данните относно термичното разлагане на фракции, получени при гликолизата на PET и суров глицерол са твърде оскъдни. Направеното изследване включва четири скорости на нагряване, като обработката на съответните ТГ-криви би спомогнала за намиране на най-вероятния механизъм и кинетични параметри на разлагане. Процесът е тристадийен: *i*) разлагане на продуктите от гликолизата и термична полимеризация на олигомерите, *ii*) разлагане на образувалия се в хода на процеса PET, *iii*) изгаряне на продуктите от деструкцията на PET.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Coney, J.D., M. Day, D.M. Wiles. Thermal degradation of poly (ethylene Terephthalate): A Kinetic analysis of thermogravimetric Data, The Journal of Applied Polymer Science, 1983, 28, 2887-2895.
- [2] Dzieciol, M., J. Trzeczczynski. Studies of temperature influence on volatile thermal-degradation products of poly(ethylene-terephthalate), Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(12), 2377-2381.
- [3] Jabarin, S.A., E.A. Lofgren. Thermal stability of polyethylene terephthalate, Polymer Engineering & Science, 1984, 24, 1056-1063.

[4] Kathalewar M., N. Dhopatkar, B. Pacharane, A. Sabnis, P. Raut, V. Bhawe. Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetic and preparation of polyurethane coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76, 147–156.

[5] Kinoshita, R., Y. Teramoto, H. Yoshida. TG-DTA/FT-IR analyzing thermal decomposition mechanism of polyesters, *Journal of Thermal Analysis*, 1993, 40, 605-611.

[6] Levchik, S.V., E.D. Weil. A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters, *Polymer for Advanced Technologies*, 2004, 2004, 15, 691-700.

[7] Ozawa, T. A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38, 1881-1886.

[8] Pardal F., G. Tersac. Kinetics of poly(ethyleneterephthalate) glycolysis by diethylene glycol. I. Evolution of liquid and solid phases, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, 2840-2847.

[9] Sadeghi, G.M.M., M.Sayaf. From PET Waste to Novel Polyurethanes, *Material Recycling - Trends and Perspectives*, Ed. D.Achillas, InTech, 357-390.

[10] Todorov, N., D. Todorova. Research on the possibility to utilize crude glycerol and waste polyethylene terephthalate for production of alkyd resins, *International Journal of Scientific Research, Environment Science*, 2014, 3(10), 188-190.

[11] Wang, H., Y. Liu, Z. Li, X. Zhang, S. Zhang, Y. Zhang. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by ionic liquids, *European Polymer Journal*, 2009, 45, 1535–1544.

[12] Тодоров, Н. Получаване и изследване на алкидни смоли на база отпадъчен полиетилентерефталат и суров глицерол, *Наука и технологии*, 2014, 4(3), 48-53.

**За контакти:**

Доц. д-р Светлана Димитрова Желева, Катедра “Неорганична и аналитична химия”, Университет “Проф. д-р Асен Златаров”-Бургас, тел.: 056/716649, e-mail: sgenieva@btu.bg

**Докладът е рецензиран**