

Polymerization
Quarterly, 2019
Volume 9, Number 3
Pages 50-61
ISSN: 2252-0449

Chemical Recycling of Polyethylene Terephthalate: A Review

Majid Ghiass* and Seddigeh Shirbakht

Department of Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute,
P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 27 April 2019, Accepted: 16 July 2019

Abstract

A great amount of polyethylene terephthalate-based disposable products and their discharge in nature as waste plastics create serious environmental concerns. The mechanical recycling of these materials to some polyester-based products accounts only a small fraction of the waste materials. As a suitable alternative, the chemical recycling provides methods to remove PET from environment, produces high-value-added materials, by returning them to the production process in accordance with the principles of sustainable development of ecosystems, and creates job and research opportunities. Several chemical recycling methods such as alcoholysis, aminolysis, glycolysis have been explored and numerous research works have been carried out to find suitable degradable materials, produce applicable materials, find ecofriendly catalysts under economically operating conditions. Despite a remarkable number of research attempts on different methods in chemical recycling studies, there are still a few industrial or even semi-industrial chemical recovery plants and very little information available on them. This current article briefly reviews the different chemical recycling methods applied in PET recycling production, the relative importance and economical issues of each method, materials and products, and the operational conditions.

Key Words

polyethylene terephthalate (PET),
chemical recycling,
glycolysis,
hydrolysis,
aminolysis

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.ghiass@ippi.ac.ir

مروری بر روش‌های بازیافت شیمیایی پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)

مجید غیاث^{*}، صدیقه شیربخت

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

دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۰۷، پذیرش: ۱۳۹۸/۰۴/۲۵

حجم زیاد تولید محصولات یکبار مصرف بر پایه پلی‌اتیلن ترفتالات و رهاسازی آن‌ها در طبیعت به‌عنوان ضایعات، نگرانی‌های زیست‌محیطی بسیار جدی را ایجاد کرده است. بازیافت مکانیکی این مواد و بازگرداندن به خط تولید تنها بخش اندکی از این مواد را دربر گرفته و کاربردهای محدودی را شامل می‌شود. بازیافت شیمیایی PET جایگزین مناسبی برای پاک‌کردن طبیعت از این مواد، تولید مواد با ارزش افزوده زیاد، بازگرداندن آن‌ها به فرایند تولید، مطابق با اصول توسعه پایدار زیست‌بوم و ایجادکننده فرصت‌های شغلی و پژوهشی است. روش‌های متعدد شیمیایی بازیافت PET از جمله الکل‌کافت، آمین‌کافت و گلیکول‌کافت ابداع شده و پژوهش‌های بسیار زیادی در این زمینه به‌منظور یافتن مواد تخریب‌کننده مناسب، تولید محصولات کاربردی، یافتن کاتالیزگرهای مناسب برای محیط زیست و شرایط عملیاتی مناسب و اقتصادی انجام گرفته است. با وجود تعداد در خور توجه این پژوهش‌ها، هنوز تعداد واحدهای صنعتی یا حتی نیمه‌صنعتی بازیافت شیمیایی در دنیا بسیار اندک بوده و اطلاعات بسیار ناچیزی درباره آن‌ها در دسترس است. مقاله پیش‌رو، مروری بر روش‌های شیمیایی بازیافت PET، اهمیت آن‌ها، فرایندها و مواد موجود با نگاهی به پژوهش‌های انجام‌شده در این زمینه است. حجم فعالیت‌های پژوهشی بسیار گسترده‌تر از مراجع گفته‌شده بوده و در این مقاله تنها به تعدادی از مراجع شاخص به‌عنوان نمونه اشاره شده است.

بسپارش
فصلنامه علمی
سال نهم، شماره ۳،
صفحه ۶۱-۵۰، ۱۳۹۸
ISSN: 2252-0449

چکیده



مجید غیاث



صدیقه شیربخت

واژگان کلیدی

پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)،
بازیافت شیمیایی،
گلیکول‌کافت،
آب‌کافت،
آمین‌کافت

مقدمه

محصولات PET در اروپا ۵۲٪ و در ایالات متحده ۳۰٪ است. در استان تهران حدود ۰/۸٪ از میزان زباله تولیدی روزانه مربوط به PET است. این مقدار معادل حدود ۱۰۰ تن یا ۲/۵ میلیون بطری PET است. در خوش‌بینانه‌ترین برآورد، حلقه‌های کودکان زباله‌گرد ۲۰٪ از این بطری‌ها را در تهران و کلان‌شهرها جمع‌آوری و راهی کارگاه‌های تولید PET می‌کنند. در حال حاضر ۲۸ واحد تولیدی PET با ظرفیت اسمی ۴۶۰۰۰ تن در استان تهران وجود دارد. منظور از تولید PET در این کارگاه‌ها آسیاب و شست‌وشوی PET و تولید پرک است [۴].

روش‌های بازیافت PET

از نظر فنی بازیافت PET یکی از آسان‌ترین روش‌های بازیافت مواد ضایعاتی بوده و از این منظر، بعد از آلومینیم در جایگاه دوم قرار دارد. در واقع بازیافت این ماده یکی از موفق‌ترین و توسعه‌یافته‌ترین فرایندهای بازیافت در میان مواد پلیمری است. به‌طور کلی روش‌های بازیافت PET را در چهار گروه تقسیم‌بندی می‌کنند که در ادامه توضیح داده می‌شود [۱،۵،۶].

بازیافت نوع اول که به آن بازیافت درون واحد تولیدی یا in-plant یا اکستروژن دوباره نیز گفته می‌شود. این روش قدیمی‌ترین روش بازیافت PET است و به بازیابی و استفاده مجدد از ضایعات PET شامل دانه‌ها یا پرک‌های ناشی از مرحله تولید (بطری) یا الیاف ضایعاتی مرحله تولید الیاف پلی‌استر، در محل کارخانه تولید محصول PET اطلاق می‌شود. خواص فیزیکی و مکانیکی این ضایعات مرحله تولید با خواص فیزیکی و مکانیکی محصول چندان متفاوت نبوده و به‌سادگی و با هزینه اندک قابل جمع‌آوری و بازیافت است. تنها ایراد این نوع بازیافت آن است که مواد ضایعاتی مرحله تولید می‌بایست فاقد آلودگی‌های شیمیایی ناشی از فرایند تولید و آلودگی‌های محیطی باشند. چنانچه میزان آلودگی به‌حدی زیاد باشد که نتواند به‌طور مستقیم به چرخه تولید بازگردانده شود، ضایعات یا off-grade از محل تولید خارج می‌شود تا به فروش رسانده شده یا انبار شود.

بازیافت نوع دوم یا بازیافت مکانیکی در دهه ۷۰ میلادی به‌شکل صنعتی تبدیل شد. این روش بازیابی عمدتاً به بطری مربوط است و شامل جداسازی آلودگی‌های بطری در چرخه بعد از دورانداخته‌شدن به‌عنوان زباله تا رسیدن به مرحله تولید پرک یا دانه با کمک روش‌های مکانیکی می‌شود. روش‌های مکانیکی به‌طور کلی شامل درجه‌بندی و جداسازی (sorting) ضایعات، رفع آلودگی‌ها، کاهش اندازه و خردکردن بطری‌ها، شست‌وشو و

پلی‌اتیلن ترفتالات یا به‌اختصار PET یا PETE معروف‌ترین و پرمصرف‌ترین پلی‌استر گرمانرم خطی است که در سال ۱۹۴۱ ابداع شد و از آن زمان به‌عنوان الیاف مصنوعی، فیلم‌های عکاسی و بسته‌بندی و از سال ۱۹۷۱ به‌عنوان بطری ارائه شد. PET از پلیمرشدن تراکمی ترفتالیک اسید یا دی‌متیل ترفتالات با اتیلن گلیکول در دمای زیاد (۲۳۰-۲۰۰ °C) و در سه مرحله تولید پیش‌پلیمر، پلیمرشدن فاز مذاب و پلیمرشدن فاز جامد تهیه می‌شود. تولید سالانه این محصول در دنیا در سال ۲۰۱۷ حدود ۳۰ میلیون تن بوده که پیش‌بینی می‌شود این مقدار در سال ۲۰۲۰ به ۷۴ میلیون تن برسد [۱]. نزدیک به ۶۰٪ از PET تولیدشده در تولید الیاف، ۳۰٪ در تولید انواع بطری و بقیه برای تولید فیلم و انواع پلی‌استرهای مهندسی به‌کار می‌رود.

در شرکت پتروشیمی تندگویان PET از نوع (grade) بطری با ظرفیت (اسمی) سالانه حدود ۹۰۰ هزار تن تولید می‌شود که رشد و افزایش کاربرد آن را به‌عنوان ماده اولیه برای ساخت و بسته‌بندی مواد غذایی و آشامیدنی در پی داشته است. بیش از ۳۰٪ محصول PET برای تولید انواع بطری‌ها و بقیه به‌عنوان الیاف، انواع فیلم‌ها از جمله فیلم‌های رادیولوژی و در صنایع بسته‌بندی و ظروف یک‌بار مصرف، استفاده می‌شوند. محصولات تولیدشده از PET عمدتاً دارای چرخه مصرف کوتاهی هستند. بطری‌ها و فیلم‌ها بعد از یک‌بار استفاده به‌عنوان ضایعات راهی سطل زباله می‌شوند. این ضایعات همراه با زباله‌های شهری دفن یا به‌صورت انبوه‌شده (landfill) جمع می‌شوند [۲،۳].

PET از جنبه زیست‌شناختی خنثی بوده و به‌طور ذاتی ویژگی‌های پلاستیک‌های تخریب‌پذیر را دارد و در مدت دو سال به‌صورت مدفون ۳۰٪ آن تجزیه می‌شود، در حالی که تجزیه آن در محیط ۴۵۰ سال به‌طول می‌انجامد. با وجود این، به‌علت ظرفیت زیاد تولید و کم‌بودن چگالی، PET حجم زیادی از زباله را تشکیل می‌دهد. به‌تدریج مصرف زیاد PET و پرشدن محیط زیست از این نوع پلاستیک نگرانی‌های زیست‌محیطی ایجاد کرده است. این نگرانی‌ها و قابلیت استفاده مجدد از این نوع پلاستیک، پژوهشگران را به‌سمت ابداع راه‌های استفاده مجدد از این ماده یا بازیافت آن سوق داد به‌نحوی که بازیافت PET از انواع روش‌ها به‌عنوان موفق‌ترین نمونه بازیافت یک محصول پلاستیکی چه از نظر صنعتی-پژوهشی و چه از جنبه اقتصادی بوده است. با وجود سرمایه‌گذاری‌های اقتصادی و فرهنگی در زمینه بازیافت، هنوز میزان PET بازیافت‌شده بسیار اندک است. حجم بازیافت

گروه هسته‌دوست به نوار کربونیل گروه استری، پروتون‌دار کردن آن، شکست زنجیر و تولید مولکول‌های کوچک ساختار است.

از میان روش‌های بازیافت، روش‌های بازیافت نوع سوم یا بازیافت شیمیایی، تثبیت‌شده‌ترین و پذیرفتنی‌ترین روش‌ها بر اساس اصول توسعه پایدار به مفهوم برآورد نیازهای نسل حاضر بدون آسیب‌رسانی به منابع تامین‌کننده نیازهای نسل آینده یا به‌بیانی دیگر، روش‌های سبز است. این نوع فرایندهای شیمیایی به تولید مواد خام و اغلب مونومرها منجر می‌شوند که خود ماده اولیه تولید پلیمر است. بدین ترتیب، هزینه تازه‌ای بر محیط زیست تحمیل نمی‌شود و نیاز به اختصاص منابع جدید برای تولید پلیمر کاهش می‌یابد.

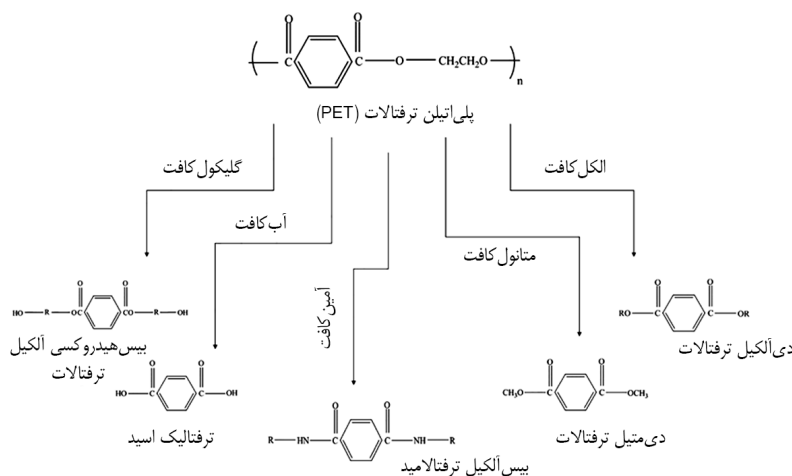
بازیافت نوع چهارم که روش‌های آن شامل بازیابی انرژی محتوای محصولات PET (و انواع مواد پلیمری) با روش سوزاندن است. هنگامی که جمع‌آوری، مرتب‌سازی و جداسازی پلاستیک‌ها به هیچ‌وجه صرفه اقتصادی ندارد یا ضایعات دارای مواد شیمیایی سمی یا آلودگی‌های میکروبی هستند، به‌گونه‌ای که نگهداری آن‌ها خطرناک است، بهترین روش مدیریت زباله‌ها سوزاندن آن‌ها و تبدیل انرژی شیمیایی محتوی آن‌ها به انرژی گرمایی است. البته این روش‌ها از نظر سلامتی به دلیل ایجاد گازهای سمی و از جنبه زیست‌محیطی به سبب انتشار گازهای گلخانه‌ای چندان توصیه نمی‌شوند و پذیرفتنی نیستند [۵].

بازیافت شیمیایی

در فرایند بازیافت شیمیایی، ضایعات PET با استفاده از مواد شیمیایی مختلف به اولیگومرها و مونومرهای اولیه واپلیمر می‌شوند. از این اولیگومرها و مونومرها می‌توان در سنتز مواد با ارزش افزوده زیاد

خشک‌کردن، اکستروژن و شکل‌دهی مجدد است. هر چه میزان آلودگی و تنوع شامل درب بطری و حلقه آن و بر چسب مشخصات زیاد باشد فرایند بازیافت مکانیکی پیچیده‌تر و سخت‌تر بوده و در نتیجه هزینه آن زیادتر می‌شود. از مهم‌ترین نکات در روش‌های بازیافت مکانیکی، ناهمگن بودن ضایعات جامد و تغییر ویژگی‌ها و کیفیت محصول بعد از هر بار استفاده یا هر بار بازیافت است. اعمال گرما و تخریب ناشی از در برابر اکسیژن هوا بودن باعث افت خواص و کیفیت محصول بازیافتی می‌شود. مشکل دیگر بازیافت مکانیکی وجود رنگ یا سایه خاکستری ناشی از وجود بطری‌های با رنگ‌های متنوع در محصول است. در حال حاضر در کشور بازیافت مکانیکی برای استفاده از محصول بازیافتی در تولید الیاف و قطعات پلاستیکی با مرغوبیت کمتر استفاده می‌شود.

بازیافت نوع سوم یا بازیافت شیمیایی به روش‌هایی گفته می‌شود که در آن‌ها ساختار مولکولی و شیمیایی PET تغییر می‌کند. معمولاً با کمک حلال، کاتالیزگر و اعمال گرما یا فشار، شکست مولکولی به‌صورت تجزیه کامل به واحدهای ساختاری یا تجزیه جزئی و تولید اولیگومرها و دیگر مواد شیمیایی انجام می‌پذیرد. از آنجا که PET پلی‌استر حاوی گروه‌های عاملی است، با کمک مواد حاوی گروه‌های هیدروکسیل مانند آب، الکل، گلیکول و آمین‌ها تجزیه می‌شود. افزون بر این، از آنجا که PET پلی‌استری است که بر اثر واکنش‌های تراکمی یا پلی‌استرشدن تولید می‌شود، با کمک واکنش‌های برگشت‌پذیر یا واپلیمرشدن به واحدهای ساختاری خود تجزیه می‌شود. مواد به‌دست آمده از این واکنش‌ها جداسازی و خالص‌سازی شده و به‌عنوان مواد شیمیایی با ارزش افزوده و کیفیت زیاد و دارای کاربرد در دیگر فرایندهای شیمیایی مصرف می‌شوند [۴،۵]. سازوکار بازیافت شیمیایی PET بر مبنای حمله



شکل ۱- انواع روش‌های بازیافت شیمیایی PET.

ترکیب از نظر ملاحظات اقتصادی مناسب‌ترین است. آب‌کافت اسیدی اغلب با استفاده از سولفوریک اسید غلیظ (معمولا اسید ۷۰٪) انجام می‌شود. به‌طور معمول انحلال یا تخریب سریع است و به دمای زیاد نیاز ندارد و در فشار معمولی نیز انجام می‌پذیرد. محصول واکنش آب‌کافت اسیدی مطابق واکنش (۲)، ترفتالیک اسید به همراه اتیلن گلیکول است. همچنین، در این روش می‌توان از اسیدهای معدنی چون نیتریک اسید، فسفریک اسید، استیک اسید و حتی مخلوط اسیدها نیز استفاده کرد. فرایندهای آب‌کافت اسیدی با توجه به نیاز به بازیافت مقادیر زیاد اسید و جداسازی گلیکول و همچنین مسائل مربوط به خوردگی دستگاه‌ها، لوله‌ها و اتصالات پرهزینه است. در حالت استفاده از نیتریک اسید، اتیلن گلیکول به اگزالیک اسید تبدیل می‌شود که محصول ارزشمندی است [۹،۱۰].

آب‌کافت خنثی معمولا با کمک آب داغ یا بخار ابرسیرشده در دمای تا ۳۰۰°C و فشار تا ۴۰ atm انجام می‌شود. پژوهش‌ها نشان داده است، آب‌کافت در حالت مذاب به‌مراتب سریع‌تر از حالت جامد است. آب‌کافت خنثی مشکلات ناشی از جداسازی و خنثی‌سازی اسید و باز، تشکیل مقادیر زیاد نمک‌های غیرمعدنی و خوردگی تجهیزات را ندارد [۱۱،۱۲]. از مهم‌ترین مزایای روش آب‌کافت خنثی، استفاده نکردن از مواد شیمیایی و مطابقت با اصول زیست‌محیطی است. با وجود این، به‌سبب وجود آلودگی و ناخالصی در PET، محصول نهایی ناخالصی زیادی دارد. هزینه زیاد این روش مانع رشد اقتصادی آن در مقیاس صنعتی می‌شود. مطالعات زیادی با هدف کاهش هزینه‌های عملیاتی، از جمله افزودن زایلین به‌منظور کاهش دما و فشار عملکرد، انجام پذیرفته است. روش آب‌کافت از جنبه ملاحظات زیست‌محیطی از مناسب‌ترین روش‌های بازیافت شیمیایی است زیرا در این روش از آب به‌عنوان حلال تخریب استفاده می‌شود و مقدار اجزای دیگر در فرایند زیاد نیست. البته در مراحل خالص‌سازی و جداسازی، افزودن سایر مواد مانند اسید یا باز اجتناب‌ناپذیر است. از آنجا که فشار در این روش زیاد است چالش فرایند عملیات، انجام در شرایط فشار و

استفاده کرد. روش‌های تخریب شیمیایی ضایعات PET شامل آب‌کافت، آمین‌کافت، گلیکول‌کافت، متانول‌کافت یا الکل‌کافت، آمونیاک‌کافت (ammonolysis)، روش زیستی و سایر روش‌هاست. در کلیه این روش‌ها (با تفاوت‌های جزئی) زنجیر پلیمری به واحدهای اولیه یا کوچک شکسته می‌شود که می‌توانند دوباره استفاده شوند. شکل ۱ انواع روش‌های شیمیایی گزارش شده برای بازیافت شیمیایی PET را نشان می‌دهد.

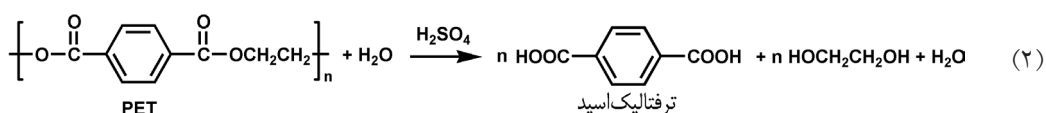
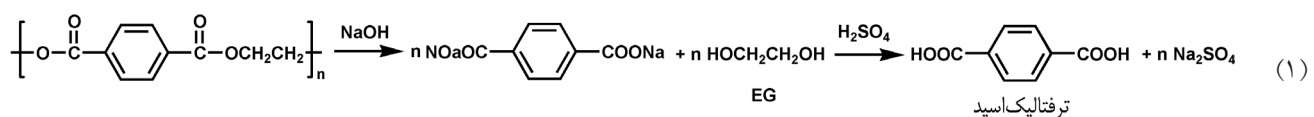
عوامل متعددی مانند نوع و مقدار ماده تخریب‌کننده، نوع و مقدار کاتالیزگر، متغیرهای عملیاتی مانند دما، فشار و زمان واکنش، نوع محصول مدنظر و روش‌های جداسازی و خالص‌سازی بر روش‌های بازیافت شیمیایی اثرگذار است که هر کدام زمینه‌های اجرای فعالیت پژوهشی در گذشته و آینده را شامل می‌شود.

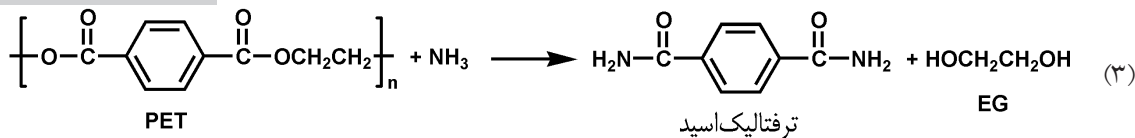
انواع روش‌های بازیافت شیمیایی

آب‌کافت

این روش بازیافت شیمیایی شامل تبدیل PET به ترفتالیک اسید و اتیلن گلیکول است. روش آب‌کافت اغلب به فشار (حدود ۲۰ atm) و دمای زیاد نیاز دارد. ضمن اینکه پاپلیم‌شدن کامل مدت‌زمان زیادی را لازم دارد. آب‌کافت را می‌توان به سه روش بازی، اسیدی و خنثی انجام داد [۷-۱۲].

آب‌کافت بازی معمولا در محلول‌های بازی از سدیم هیدروکسید یا پتاسیم هیدروکسید با غلظت ۱۸٪ وزنی انجام می‌شود [۷،۸]. در این روش زنجیر PET مطابق واکنش (۱)، شکسته شده و به نمک دی‌سدیم ترفتالات تبدیل می‌شود. این نمک در مرحله بعد در اثر واکنش با یک اسید (معمولا سولفوریک اسید) به جامد ترفتالیک اسید تبدیل می‌شود که بعد از رسوب‌دهی و شست‌وشو قابل استفاده است. هر چه مقدار سود بیشتر باشد سرعت واکنش سریع‌تر است ولی مشکلات جداسازی افزایش می‌یابد. افزودن بر سود و پتاس از ترکیبات بازی متنوع دیگر مانند سدیم متیل پروپان اولئات و سدیم متیل اتوکسید نیز در مطالعات پژوهشی استفاده شده است [۸]. با وجود کندتر بودن سرعت آب‌کافت PET در مجاورت سود، این





باعث تخریب سطح الیاف می‌شود [۱۷-۱۵]. بر حسب نوع آمین به کاررفته ترفتالامید متفاوتی به دست می‌آید. مطابق واکنش (۴)، در حالت استفاده از مونواتانول آمین، محصول به دست آمده بیس (۲)- هیدروکسی اتیل (ترفتالامید (BHTEA) بوده که دارای گروه‌های هیدروکسیل انتهایی و مناسب برای واکنش با ایزوسیانات‌ها است. با وجود در دسترس و ارزان بودن مونواتانول آمین، هنوز برای این فرایند تولید در مقیاس صنعتی گزارش نشده است.

محصول به دست آمده در تولید بعضی فرآورده‌های با ارزش دیگر از جمله نرم‌کننده‌ها یا زنجیرافزاها به کار برده می‌شود [۱۵، ۱۶]. در فرایند آمین‌کافت از آمین‌های متنوع زیادی استفاده شده که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان دی و تری اتانول آمین، بنزیل آمین، هگزامیلن دی آمین، آنیلین، متیل آمین، هیدرازین مونوهیدرات و ترکیبات پلی آمین را نام برد. با وجود این، محصولات به دست آمده هنوز جذابیت صنعتی پیدا نکرده‌اند. در صورت استفاده از یک ترکیب دی آمین، محصول به دست آمده دارای انتهای آمینی است که قابلیت واکنش با ایزوسیانات و تولید پلی‌اوره را دارد [۱۷].

متانول کافت

متانول کافت نوعی فرایند الکل کافت است که در آن از تخریب PET با کمک متانول در دمای زیاد تا ۲۸۰ °C و فشار تا ۴۰ atm استفاده می‌شود. مطابق واکنش (۵)، محصول واکنش متانول کافت، استر دی‌متیل ترفتالات یا DMT و اتیلن گلیکول است که این دو با استفاده از روش‌هایی مانند تقطیر یا استخراج از یکدیگر جدا می‌شوند. DMT به دست آمده پس از رسوب دادن بلوری شده و از مخلوط جدا می‌شود.

مهم‌ترین مزیت روش متانول کافت این است که محصول DMT آن از ترفتالیک اسید با ارزش‌تر بوده و می‌تواند به طور مستقیم در فرایند تولید PET به کار برده شود. افزون بر این، در فرایند متانول کافت می‌توان از PET با میزان آلودگی نسبتاً زیاد نیز استفاده کرد.

دمای کم و استفاده از کاتالیزگرهای مناسب فراهم‌کننده این شرایط، کم‌هزینه بودن و سازگاری با محیط زیست است. یکی از معایب این روش تولید ترفتالیک اسید است که تقریباً و منحصرأ برای تولید PET استفاده می‌شود [۱۲].

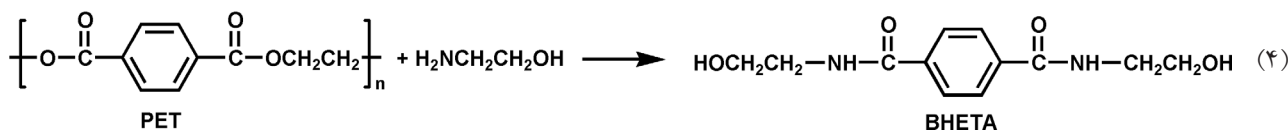
آمونیاک کافت

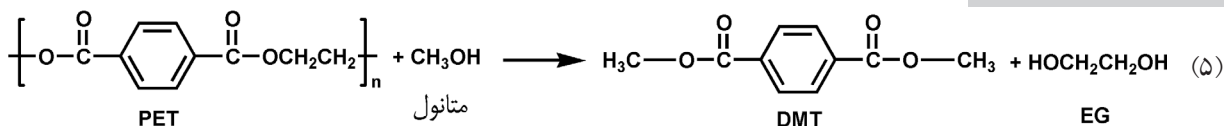
منظور از آمونیاک کافت، تجزیه PET با کمک آمونیاک است. این واکنش در مجاورت محلول غلیظ آمونیاک یا در محیط آمونیاک گازی در دمای حدود ۱۸۰ °C و فشار زیاد تا ۲۰ atm انجام می‌شود. مطابق واکنش (۳)، محصول واکنش ترکیب ترفتالامید و اتیلن گلیکول است. از نظر اقتصادی ترفتالامید محصول مطلوبی نیست و به‌تنهایی کاربرد خاصی ندارد، ولی قابلیت تبدیل به مواد با ارزش افزوده بیشتر به‌ویژه ترکیبات دی آمین را دارد.

از ترفتالامیدهای به دست آمده می‌توان در تولید نرم‌کننده‌ها، مواد اولیه پلی‌یورتان و حتی تولید پلاستیک‌های گرمانرم پلی‌استر امید استفاده کرد. با توجه به در دسترس بودن فراوان آمونیاک در صنعت پتروشیمی و استفاده نکردن از دیگر مواد شیمیایی، روش آمونیاک کافت از نظر اقتصادی در ظرفیت‌های زیاد به‌صرفه است. مشکل این روش مشابه بسیاری از روش‌های دیگر وجود ناخالصی در PET و تولید دیگر محصولات ناخواسته است. از چالش‌های این روش نیاز به انجام فرایند در فشار زیاد و نیاز به کاتالیزگرهای مناسب است. چنانچه بتوان شرایط فرایند را به فشارهای ملایم‌تر و با استفاده از کاتالیزگرهای سازگار با محیط زیست سوق داد جاذبه‌های پژوهشی و صنعتی این روش در خور توجه است [۱۳، ۱۴].

آمین کافت

در این روش از تخریب PET با کمک یک ترکیب آمینی و معمولاً اتانول آمین استفاده می‌شود. در ابتدا آمین کافت به‌منظور بهبود خواص الیاف PET انجام می‌گرفت. ولی مشاهده شد که





در دمای زیاد (حدود ۲۰۰°C) انجام می‌شود. مهم‌ترین ایراد این روش، جداسازی الکل موجود در سامانه واکنش و اتیلن گلیکول به‌دست‌آمده از محیط واکنش و از محصول است. مشکل دیگر این روش اعمال فشار برای واکنش الکل‌های سبک مانند بوتانول و وجود مواد ناخواسته در ترکیب محصول است که از واکنش ناخالصی‌های موجود در PET به‌دست می‌آید. به‌نظر می‌رسد این روش دارای مزیت اقتصادی مناسب است ولی تا کنون از کاربرد آن در مقیاس صنعتی گزارشی داده نشده است [۲۰-۲۲]. از میان روش‌های بازیافت شیمیایی PET شاید بتوان گفت، الکل‌کافت از بیش‌ترین قابلیت کاربرد برخوردار است. تنوع الکل‌های به‌کاررفته به‌عنوان ماده اولیه از نظر تعداد اتم کربن و در نتیجه تولید محصولات متنوع با کاربرد به‌عنوان نرم‌کننده‌ها یا ترکیبات دیگر می‌تواند به تولید طیف وسیعی از محصولات بیانجامد. حتی به‌صورت نظری می‌توان از مخلوط الکل‌ها برای تولید ماده‌ای با ساختار نامتقارن استفاده کرد.

گلیکول‌کافت

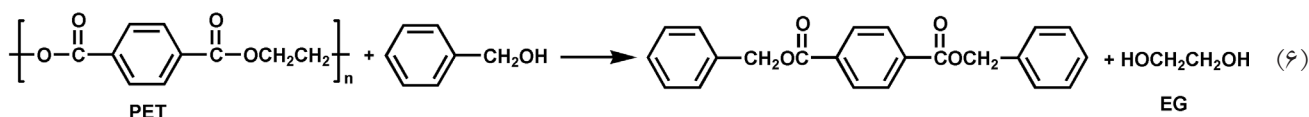
فرایند گلیکول‌کافت، متداول‌ترین روش پژوهشی و صنعتی بازیافت PET است. مطالعات متعددی در این زمینه انجام شده است. تنوع استفاده از مواد واکنش‌کننده، کاتالیزگرهای استفاده‌شده، دما و شرایط عملیاتی، به تولید محصولات متنوع میانی و نهایی منجر شده است [۲۳-۲۸]. افزون بر این فرایند گلیکول‌کافت جزو معدود فرایندهای بازیافت است که در مقیاس صنعتی به‌کار می‌رود. با وجود این، اطلاعات صنعتی آن فرایند به‌علت رقابت‌های فناورانه هنوز در دسترس نیست.

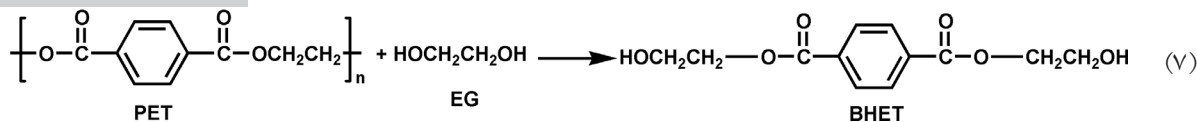
در روش گلیکول‌کافت برای تخریب زنجیر PET، از ترکیب گلیکول که دارای دو گروه هیدروکسیل انتهایی است مانند اتیلن گلیکول، پروپیلن گلیکول، دی و تری‌اتیلن گلیکول، پلی‌پروپیلن گلیکول یا ترکیبات دارای بیش از دو گروه هیدروکسیل مانند گلیسرول و پنتاریتریول استفاده می‌شود [۲۳-۲۵]. محصول گلیکول‌کافت به‌صورت بیس (هیدروکسی‌آلکیل) ترفتالات

از مهم‌ترین نقاط ضعف این فرایند گران‌بودن DMT به‌دست‌آمده، ظرفیت زیاد برای توجیه اقتصادی، حساسیت نسبت به وجود آب و خطرهای ناشی از کاربرد متانول است. در بعضی از فرایندها، DMT به‌دست‌آمده در مرحله بعدی آب‌کافت شده و به ترفتالیک اسید تبدیل می‌شود. از آنجا که DMT تنها در فرایند تولید PET یا پلاستیک‌های گرمانرم مشابه، مانند پلی‌بوتیلن ترفتالات استفاده می‌شود، تخریب PET از روش متانول‌کافت زمانی توجیه اقتصادی دارد که در مجاورت واحد صنعتی تولید PET بوده و محصول متانول‌کافت به‌طور مستقیم (و حتی به‌شکل مایع) مصرف شود. در این شرایط، PET به‌دست‌آمده از محصول DMT تولیدشده از روش بازیافت می‌تواند تا ۲۰٪ (محاسبات تخمینی) قیمت محصول PET را کاهش دهد. از مزایای دیگر این روش آن‌که، در نتیجه استفاده از DMT در فرایند تولید PET، متانول به‌عنوان محصول جانبی به‌دست می‌آید که خود مجدداً می‌تواند در فرایند تولید استفاده شود [۱۸، ۱۹].

الکل‌کافت

الکل‌کافت فرایند تخریب PET با کمک یک ترکیب الکی است که الکل مدنظر دارای یک گروه هیدروکسیل است که این گروه در واکنش شرکت می‌کند [۲۰-۲۲]. معمولاً روش الکل‌کافت برای تولید مستقیم محصول به‌کار می‌رود. بدین منظور، الکل‌های متنوعی مانند بوتانول، اکتانول، دکانول و ایزودکانول یا به‌بیان دیگر، الکل‌های ۴ تا ۱۲ و حتی دارای کربن بیشتر به‌کار می‌رود. مطابق واکنش (۶)، فرایند الکل‌کافت در مجاورت بنزیلیک الکل انجام می‌شود و دی‌بنزیل ترفتالات و اتیلن گلیکول تولید می‌کند. معمولاً به‌ازای هر مول PET، دو مول (گاهی حتی یک مول) الکل واکنش می‌دهد. زنجیر PET نیز افزون بر تجزیه، با گروه‌های هیدروکسیل الکل واکنش داده و ترکیبی استری یا دی‌استری همراه با اتیلن گلیکول تولید می‌کند. مزیت مهم این روش تولید مستقیم محصول مورد استفاده است که اغلب به‌عنوان نرم‌کننده‌ها [۲۰] یا ترکیبات افزودنی به مواد پلیمری به‌ویژه PVC، به‌کار برده می‌شود. واکنش





به‌طور مستقیم و بدون انجام مراحل خالص‌سازی استفاده شوند. این موضوع با توجه به جنبه‌های اقتصادی بسیار مناسب است، ولی از آنجا که منابع PET ضایعاتی همواره دارای ناخالصی‌های متنوعی هستند چندان انجام‌پذیر نیست. افزون بر این، دست‌یابی به بازده زیاد تبدیل یا تخریب PET در این فرایند نیز از مسائل مهم است. کاتالیزگرهای متنوعی شامل نمک‌های فلزی مانند استات روی، سرب، منگنز، ترکیبات تیتانیم و مایعات یونی، برای فرایند گلیکول‌کافت استفاده شده‌اند و پژوهش‌ها در این زمینه ادامه دارد. از BHET و به‌طور کلی محصولات به‌دست آمده از گلیکول‌کافت PET برای تولید رزین‌های پلی‌استر سیر نشده دارای گروه‌های کربوکسیلیک و اکسید پذیر، پلی‌استر پلی‌ال برای تولید پوشش‌ها و اسفنج‌های پلی‌یورتانی، رزین اپوکسی [۲۹]، رزین آلکید [۳۰، ۳۱]، رزین‌های وینیل استر [۳۱]، ترکیبات و اولیگومرهای آکریلیکی دو یا چند عاملی به‌عنوان کمک‌کننده پخت، رنگ‌دانه‌های برمبنای مشتقات بنزوتیازول و آمینوبنزوئیک، نرم‌کننده‌های اولیه و ثانویه به‌ویژه برای PVC، استفاده شده است [۳۱-۲۹].

محصولات حاصل از بازیافت شیمیایی

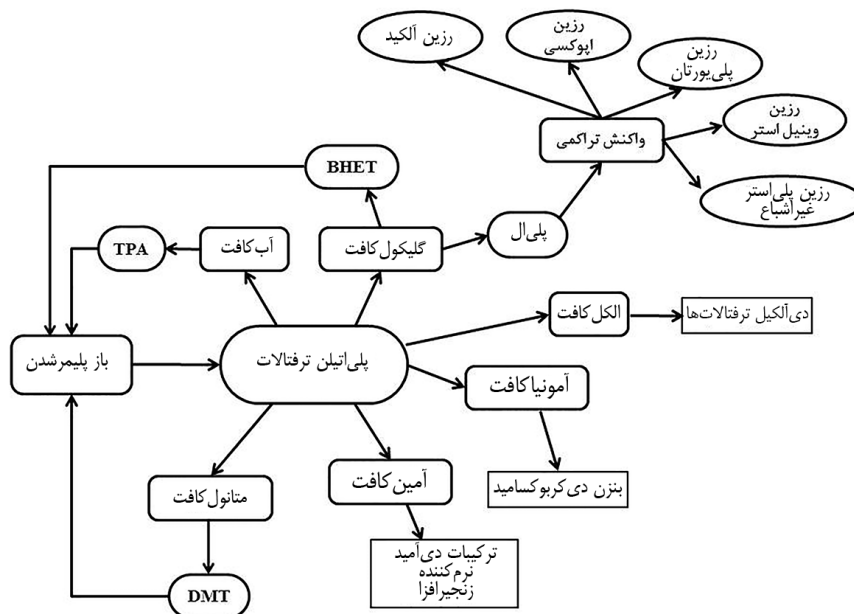
از بازیافت شیمیایی PET، طیف وسیعی از محصولات متنوع به‌عنوان محصول نهایی یا ماده اولیه برای تولید دیگر مواد، به‌دست می‌آید. پژوهش‌ها به‌شکل پیوسته در این زمینه در حال انجام است. تنوع در حلال یا ماده کمک‌کننده تخریب، کاتالیزگر، شرایط عملیاتی و محصولات به‌دست آمده، راه‌های بالقوه بی‌شماری را در اختیار پژوهشگران قرار می‌دهد. این تنوع در حوزه‌های کاربردی و به‌ویژه اقتصادی به‌شدت محدود می‌شود. تعداد واحدهای صنعتی تولیدکننده محصولات به‌دست آمده از بازیافت شیمیایی PET بسیار محدود بوده و گزارش‌های زیادی درباره آن‌ها موجود نیست. در داخل کشور نیز تا کنون واحد صنعتی بازیافت شیمیایی PET گزارش و راستی‌آزمایی نشده است. با وجود این، محصولات حاصل از بازیافت شیمیایی PET به‌عنوان ماده اولیه در تهیه گروه‌های مختلف پلیمرها، مانند رزین‌های پلی‌استر سیر نشده، پلی‌یورتان‌ها، رزین‌های اپوکسی، وینیل استرها و رزین‌های آلکید استفاده می‌شود. شکل ۲ تنوع محصولات قابل دست‌یابی از بازیافت شیمیایی را نشان می‌دهد.

است که در ساختار عمومی آن دو گروه آلکیل وجود دارد و در یک انتها دارای گروه هیدروکسیل بوده و از انتهای دیگر به گروه استری ترفتالات متصل است. واکنش (۷)، فرایند گلیکول‌کافت PET را در مجاورت اتیلن گلیکول و تولید بیس (هیدروکسی‌اتیل) ترفتالات (BHET) نشان می‌دهد.

تنوع گروه آلکیل قابلیت تولید (حداقل نظری) محصولات متعدد را امکان‌پذیر می‌کند. محصول جانبی دیگر اتیلن گلیکول است که طی فرایند باید به‌طور پیوسته خارج شود [۲۴]. فرایند گلیکول‌کافت در دمای بیشتر از ۲۰۰°C و در فشار معمول انجام می‌شود. محصول مرحله گلیکول‌کافت می‌تواند به‌طور مستقیم، پس از جداسازی و خالص‌سازی یا در اثر واکنش با دیگر ترکیبات، به‌منظور تولید محصولات لازم برای صنایع مختلف مصرف شود [۲۸-۲۵].

مزیت بسیار مهم استفاده از روش گلیکول‌کافت استفاده از ترکیب گلیکول در دسترس صنعتی است که خود ماده اولیه تولید PET است. افزون بر این، در مرحله فرایند گلیکول‌کافت، اتیلن گلیکول تولید می‌شود که هم به‌شکل مستقیم مصرف می‌شود و هم می‌توان برای تولید دوباره PET از آن استفاده کرد. در فرایند گلیکول‌کافت با استفاده از ترکیبات متنوع گلیکول یا مخلوط آن‌ها می‌توان به ساختار مولکولی متنوع و از پیش تعیین‌شده و ساختار شبکه‌ای قابل پخت دست یافت. از مزایای مهم روش‌های گلیکول‌کافت استفاده نکردن از حلال‌ها، مواد اضافی و مضر برای محیط زیست است. محصولات به‌دست‌آمده از گلیکول‌کافت ظرفیت فراوان برای تبدیل به پلیمرهایی با ارزش افزوده بیشتر دارند که این موضوع خود موجب افزایش حجم پژوهش‌های مرتبط با این زمینه است [۲۸-۲۵].

از جمله معایبی که می‌توان برای گلیکول‌کافت برشمرد آن که، روش یادشده نسبت به ناخالصی‌های موجود در PET پرک‌شده، به‌ویژه قطعات بطری‌های رنگی حساس است. بنابراین، خلوص خوراک ورودی بایستی زیاد باشد. در حالت استفاده از گلیکول‌های سبک مانند اتیلن، پروپیلن و دی‌اتیلن گلیکول محصول گلیکول‌کافت، از جامد پودری (مانند BHET)، تا حالت خمیری به‌دست می‌آید. در صورتی‌که این نوع محصول مدنظر باشد مراحل خالص‌سازی، تبلور و حذف رنگ پرهزینه است. از این رو، همواره تمایل بر این بوده که محصولات واکنش گلیکول‌کافت



شکل ۲- انواع فرایندها و محصولات به دست آمده از بازیافت شیمیایی PET.

به سهولت انجام می‌پذیرد. دمای جوش اتیلن گلیکول 197°C است. بدین سبب در طراحی فرایند تخریب، دمای سامانه واکنش می‌بایست اندکی بیشتر از این حد باشد. اگر حساسیت نسبت به دما وجود داشته باشد لازم است با کمک خلأ دمای تقطیر کاهش یابد و چنانچه وجود اتیلن گلیکول در محصول فرایند بازیافت، نامطلوب نیست می‌توان واکنش را در دماهای کمتر نیز انجام داد. اتیلن گلیکول ماده‌ای دارای ارزش افزوده و کاربردهای متعدد است که می‌تواند به عنوان ماده اولیه تولید PET، حلال یا ماده تبرید به کار رود.

بازیافت PET در مقیاس صنعتی

شرکت Hoechst فرایند تخریب متانول کافت PET و تولید مونومر از آن را در مقیاس سالانه بیش از ۱۰۰۰۰۰ تن احداث کرد. ولی واحد به سبب اقتصادی نبودن در نیمه دهه ۹۰ تعطیل شد. در سال ۱۹۹۲ شرکت Dupont واحد صنعتی متانول کافت را با ظرفیت سالانه ۷۰۰۰ تن راه‌اندازی کرد. شرکت ایستمن کداک در سال ۱۹۹۳ میلادی واحدی را با ظرفیت سالانه ۲۳۰۰۰ تن راه‌اندازی کرد. شرکت کوکاکولا به طور مشترک با شرکت هوست سالانز در ایالات متحده و بریتانیا واحدهای صنعتی و در ژاپن واحد آزمایشی متانول کافت PET را ایجاد کرده است.

مسئله اقتصادی نبودن و دست‌نیافتن به انتظارهای اقتصادی فرایند متانول کافت از عوامل گسترده نشدن صنعتی این فرایند است.

همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است از فرایندهای آب کافت، متانول کافت و گلیکول کافت می‌توان به مواد اولیه تولید PET دست یافت. به نظر می‌رسد، می‌توان با استفاده از این روش‌ها قیمت نهایی تولید PET را تا حدی کاهش داد. فرایند آمین کافت می‌تواند به تولید محصولات متنوعی به شکل مواد افزودنی پلیمرهای دیگر به ویژه PVC منجر شود. همچنین، تصور می‌شود که مسیر فرایند گلیکول کافت با توجه به تنوع محصولات و قابلیت تولید پلی استر پلی ال انتخاب مناسبی برای انجام پژوهش‌ها، به ویژه در مقیاس نیمه‌صنعتی و سرمایه‌گذاری‌های صنعتی است.

جداسازی اتیلن گلیکول

در کلیه روش‌های بازیافت شیمیایی PET، اتیلن گلیکول محصول جانبی فرایند تخریب است. با شکسته شدن پیوند بین اتم اکسیژن و کربن در گروه استر درون زنجیر پلیمری، ترکیب $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ آزاد می‌شود که با هیدروژن‌های موجود در سامانه (ناشی از وجود آب و گروه هیدروکسیل ترکیبات موجود) تولید اتیلن گلیکول می‌کند. از آنجا که واکنش‌های تخریب یا واپلیمر شدن ترکیبات پلی استر، مانند واکنش‌های تولید این مواد برگشت پذیر هستند، لازم است که اتیلن گلیکول تولید شده به طور پیوسته از سامانه واکنش خارج شود. بر خلاف فرایندهای پلی استری شدن، از آنجا که اغلب در بازیافت شیمیایی PET، گر انرژی مخلوط واکنش زیاد نیست خارج‌سازی اتیلن گلیکول به روش تقطیر و گاهی با کمک خلأ

شرکت رکو-پت نام برد [۲،۳].

شرکت جنرال الکتریک با استفاده از فرایند آمونیاکافت در مجاورت اتیلن گلیکول در دما و فشار زیاد ابتدا ترفتالامید را تهیه و سپس آن را به ترفتالونیتریل تبدیل کرده که به‌عنوان ماده خام برای سایر صنایع به بازار ارائه می‌شود [۳].

نتیجه‌گیری

حجم انبوه تولید محصولات بر مبنای PET نگرانی‌های جدی زیست‌محیطی ایجاد کرده و به‌عنوان تهدید بزرگ منطقه‌ای و بین‌المللی تلقی می‌شود. روش‌های متعددی برای بازیافت PET استفاده شده که از این بین، روش‌های بازیافت نوع سوم یا بازیافت شیمیایی مناسب‌ترین روش‌ها مطابق با اصول توسعه پایدار است. در این روش‌ها PET به ماده شیمیایی اولیه و دوباره مصرف‌شونده تبدیل می‌شود. از میان روش‌های بازیافت شیمیایی روش گلیکول‌کافت متداول‌ترین و مناسب‌ترین روش است که محصولات آن می‌توانند در تولید گستره نسبتاً متنوعی از دیگر محصولات به‌کار روند. روش الکل‌کافت به‌طور عمده برای تولید نرم‌کننده‌های دارای کاربرد در تولید محصولات بر پایه PVC به‌کار می‌رود. روش آب‌کافت نیز برای تولید ماده اولیه PET یا ترفتالیک اسید به‌کار می‌رود که این ماده دوباره به فرایند تولید PET بازگردانده می‌شود. با وجود مناسب‌بودن این روش‌ها، به‌علت ملاحظات اقتصادی، تعداد واحدهای صنعتی این فرایندها زیاد نبوده و اطلاعات فنی و به‌ویژه اقتصادی آن‌ها برای مقایسه و تعیین بهینه‌ترین روش در دسترس نیست. بدیهی است نیاز به محصول نهایی فرایند بازیافت و قیمت ماده PET در تعیین انتخاب فرایند بهینه بسیار موثر است.

مراجع

- Gomes T.S., Visconte L.L.Y., and Pacheco E.B.A.V., Life Cycle Assessment of Polyethylene Terephthalate Packaging: An Overview, *J. Polym. Environ.*, **27**, 533–548, 2019.
- <https://www.statista.com/statistics/650191/global-polyethylene-terephthalate-production-outlook/>
- Rahimi A. and Garcia J.M., Chemical Recycling of Waste

گلیکول‌کافت در مقایسه با سایر فرایندها، افزون بر ارزان‌تر بودن و مصرف انرژی کمتر، استاندارد بسیار سختگیرانه FDA را برای استفاده در تولید مواد بسته‌بندی غذایی دارا است و به‌نظر می‌رسد تنها فرایند غالب تخریب شیمیایی PET در آینده نه‌چندان دور باشد. شرکت‌های بزرگی مانند زیمر و هوخست با ظرفیت سالانه ۵۰۰۰ تن، شرکت تایوانی چیاوتونگ، شرکت شل-گودیر با ظرفیت سالانه ۵۰۰۰۰ تن، شرکت کاتالیتیکال با نزدیک به ۴۰۰۰ تن، شرکت فریمن کمیکال با ظرفیت سالانه ۱۳۰۰۰ تن و شرکت‌های آلدول کمیکال و داکرون با ظرفیت‌های کم، فرایند گلیکول‌کافت را به‌صورت کامل یا جزئی و با هدف‌گیری‌های متنوع، انجام داده‌اند. با وجود توجه زیاد به فرایند آب‌کافت PET، به‌علت دشواری تخلیص ترفتالیک اسید به‌عنوان محصول، این فرایند گسترش صنعتی کمتری یافته است.

نیاز به فشار در واکنش آب‌کافت نیز از مشکلات این فرایند بوده است. انواع دیگری از فرایند آب‌کافت از جمله فرایند RENEW و UNPET برای اقتصادی‌کردن هر چه بیشتر آب‌کافت ارائه شده است. در حال حاضر شرکت‌های اسمورگن و اسپارتانبرگ با ظرفیت‌های سالانه ۳۵۰۰ و ۴۵۰۰ تن به آب‌کافت PET می‌پردازند. افزون بر روش‌های یادشده، روش‌های دیگری نیز در مقیاس‌های نیمه‌صنعتی و با هدف تولید محصولات خاص ارائه شده است. این روش‌ها با جهت‌گیری‌های خاص علمی، اقتصادی یا حتی منطقه‌ای و دانشگاهی و عمدتاً بر مبنای کاهش هزینه‌های فرایند بازیافت، تولید محصولات جدیدتر و خلوص بیشتر ارائه شده‌اند. به‌عنوان مثال می‌توان از روش استری‌شدن تبادلی برای تولید پلی‌ال در شرکت شروین ویلیامز، روش تخریب گرمایی برای تولید فتالیک اسید در شرکت شیکوکو ژاپنی، روش آب‌کافت محیط خنثی برای تولید ترفتالیک اسید در شرکت وابسته به دانشگاه بروکلین و روش صابونی‌کردن برای تولید ترفتالیک اسید و اولیگومرهای آن در

- Plastics for New Materials Production, *Nat. Rev. Chem.*, **1**, 0046, 2017. doi: 10.1038/s41570-017-0046
- <https://www.farsnews.com/news/1389/6/3>
- Taniguchi I., Yoshida S., Hiraga K., Miyamoto K., Kimura Y., and Oda K., Biodegradation of PET: Current Status and Application Aspects, *ACS Catal.*, **9**, 4089–4105, 2019.

6. Bartolome L., Imran M., Cho B.G., Al-Masry W.A., and Kim D.H., Recent Developments in the Chemical Recycling of PET, *Material Recycling Trends and Perspectives*; Achilias, D. (Ed), InTech Open, Rijeka, Croatia, Chap. 2, 65–84, 2012.
7. Goje A.S., Thakur S.A., Diware V.R., Chauhan Y.P., and Mishra S., Chemical Recycling, Kinetics, and Thermodynamics of Hydrolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Waste with Nonaqueous Potassium Hydroxide Solution, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **43**, 369–388, 2004.
8. Das J., Halgeri A.B., Sahu V., and Parikh P.A., Alkaline Hydrolysis of Poly Ethylene Terephthalate in Presence of Phase Transfer Catalyst, *Indian J. Chem. Technol.*, **14**, 173-177, 2007.
9. Mancini S.D. and Zanin M., Post Consumer Pet Depolymerization by Acid Hydrolysis, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **46**, 135–144, 2007.
10. Li X.K., Lu H., Guo W., Cao G., Liu H., and Shi Y.H., Reaction Kinetics and Mechanism of Catalyzed Hydrolysis of Waste PET Using Solid Acid Catalyst in Supercritical CO₂, *AIChE J.*, **61**, 200-2014, 2015.
11. Singh S., Sharma S., Umar A., Mehta S.K., Bhatti M., and Kansal S.K., Recycling of Waste Poly(ethylene terephthalate) Bottles by Alkaline Hydrolysis and Recovery of Pure Nanospindle-Shaped Terephthalic Acid, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **18**, 5804-5809, 2018.
12. Hosseini S.S., Taheri S., Zadhoush A., and Mehrabani-Zeinabad A., Hydrolytic Degradation of Poly(ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 2304–2309, 2007.
13. Jain A. and Soni R.K., Spectroscopic Investigation of End Products Obtained by Ammonolysis of Poly (Ethylene Terephthalate) Waste in the Presence of Zinc Acetate As A Catalyst, *J. Polym. Res.*, **14**, 475–481, 2007.
14. Blackmon K.P., Fox D.W., and Shafer S.J., Process for Converting PET Scrap to Diamine Monomers, *US Pat. 4,973,746*, 1990.
15. Fukushima K., Lecuyer J.M., Wei D.S., Horn H.W., Jones G.O., Al-Megren H.A., Alabdulrahman A.M., et al., Advanced Chemical Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate) Through Organocatalytic Aminolysis, *Polym. Chem.*, **4**, 1610-1616, 2013.
16. Mir Mohamad Sadeghi G., Shamsi R., and Sayaf M., From Aminolysis Product of PET Waste to Novel Biodegradable Polyurethanes, *J. Polym. Environ.*, **19**, 522–534, 2011.
17. Hoang C.N. and Dang Y.H., Aminolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Waste with Ethylenediamine and Characterization of Diamine Products, *Polym. Degrad. Stab.*, **98**, 697-708, 2013.
18. Yang Y., Lu Y., Xiang H., Xu Y., and Li Y., Study on Methanolytic Depolymerization of PET with Supercritical Methanol for Chemical Recycling, *Polym. Degrad. Stab.*, **75**, 185-191, 2002.
19. Kurokawa H., Ohshima M., Sugiyama K., and Miura H., Methanolysis of Polyethylene Terephthalate (PET) in the Presence of Aluminium Triisopropoxide Catalyst to form Dimethyl Terephthalate and Ethylene Glycol, *Polym. Degrad. Stab.*, **79**, 529-533, 2003.
20. Langer A., Waskiewicz S., Lenartowicz-Klik M., and Krzysztof B., Application of Waste Poly(Ethylene Terephthalate) in the Synthesis of New Oligomeric Plasticizers, *Polym. Degrad. Stab.*, **119**, 105-112, 2015.
21. Ding J., Chen J., Ji Y., Ni P., Li Z., and Xing L., Kinetics of Alcoholysis of Poly(Ethylene Terephthalate) in Sub- and Supercritical Isooctyl Alcohol to Produce Dioctyl Terephthalate, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **106**, 99–103, 2014.
22. Scremin D.M., Miyazaki D.Y., Lunelli C.E., Silva S.A., and Zawadzki S.F., PET Recycling by Alcoholysis Using A New Heterogeneous Catalyst: Study and Its Use in Polyurethane Adhesives Preparation, *Macromol. Symp.*, **383**, 1800027, 2019. doi: 10.1002/masy.201800027
23. Chen F., Zhou Q., Bu R., Yang F., and Li W., Kinetics of Poly(ethylene terephthalate) Fiber Glycolysis in Ethylene Glycol, *Fibers Polym.*, **16**, 1213-1219, 2015.
24. Sangalang A., Bartolome L., and Kim D.H., Generalized Kinetic Analysis of Heterogeneous PET Glycolysis: Nucleation-Controlled Depolymerization, *Polym. Degrad. Stab.*, **115**, 45-53, 2015.
25. Sharma V., Shrivastava P., and Agarwal D.D., Degradation of PET-Bottles to Monohydroxyethyl Terephthalate (MHT) Using Ethylene Glycol and Hydrotalcite, *J. Polym. Res.*, **22**, 241, 2015. doi: 10.1007/s10965-015-0884-2
26. Duque-Ingunza I., Lopez-Fonseca R., de Rivas B., and Gutierrez-Ortiz J.I., Process Optimization for Catalytic Glycolysis of Post-Consumer PET Wastes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **89**, 97–103, 2014.
27. Viana M.E., Riul A., Carvalho G.M., Rubira A.F., and Muniz E.C., Chemical Recycling of PET by Catalyzed Glycolysis:

- Kinetics of the Heterogeneous Reaction, *Chem. Eng. J.*, **173**, 210-219, 2011.
28. Suh D.J., Park O.O., Yoon K.H., The Properties of Unsaturated Polyester Based on the Glycolized Poly(Ethylene Terephthalate) with Various Glycol Compositions, *Polymer*, **41**, 461-466, 2000.
29. Dullius J., Ruecker C., Oliveira V., Ligabue R., and Einloft S., Chemical Recycling of Post-Consumer PET: Alkyd Resins Synthesis, *Prog. Org. Coat.*, **57**, 123-127, 2006.
30. Guclu G., Alkyd Resins Based on waste PET for Water-Reducible Coating Applications, *Polym. Bull.*, **64**, 739-748, 2010.
31. Atta A.M., El-Kafrawyb A.F., Aly M.H., and Abdel-Azim A.A., New Epoxy Resins Based on Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) As Organic Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **58**, 13-22, 2007.