



Félfolyamatos neutrális hidrolitikus eljárás fejlesztése PET kémiai újrahasznosítására

OTDK-dolgozat

Szerző: Hegyi Mihály, Vegyészmérnök, MSc II.évf

Témavezető: Dr. Székely Edit, egyetemi tanár, BME VBK Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Konzulens: Béri János, doktorjelölt, BME VBK Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Kézirat lezárása: 2024. október 15.

Tartalom

1.	Bevezetés.....	1
2.	Irodalmi összefoglaló	3
2.1.	Az újrahasznosítás szerepe a körforgásos gazdaságban.....	3
2.2.	A polietilén-tereftalát	4
2.3.	A PET újrahasznosítása.....	6
2.4.	Primer újrahasznosítás.....	6
2.5.	Mechanikai újrahasznosítás.....	7
2.6.	Kémiai újrahasznosítás.....	10
2.6.1.	Pirolízis.....	12
2.6.2.	Oldószerben végbemenő bontási eljárások csoportosítása.....	12
2.6.3.	Metanolízis	13
2.6.4.	Glikolízis	14
2.6.5.	A PET hidrolízise	16
2.6.6.	Savas hidrolízis	16
2.6.7.	Lúgos hidrolízis.....	19
2.6.8.	Semleges hidrolízis	23
2.7.	Hőhasznosítás.....	27
2.8.	Az irodalmi tapasztalatok összegzése	27
2.9.	Kutatási célok az irodalom alapján	28
3.	Felhasznált anyagok	30
4.	Kísérleti berendezés, analitikai módszerek	31
4.1.	A készülék általános elrendezése	31
4.2.	HPLC módszer a frakcionált minták analízisére	32
5.	Eredmények.....	33
5.1.	Stabilitáskereső mérések	33
5.2.	Preparatív mérések	35

5.3.	Frakcionált mérések	37
5.4.	A nyomás hatása.....	39
5.5.	A hőmérséklet hatása	40
5.6.	A tartózkodási idő-eloszlás	45
5.7.	A tartózkodási idő-eloszlások mérése; a limitáló részlépés	46
5.8.	A folyamat méretnövelése.....	52
5.9.	Befagyasztás-kísérletek	54
6.	Konklúzió.....	57
7.	Kitekintés, a fejlesztés irányai.....	58
	Irodalomjegyzék.....	1

1. Bevezetés

A modern vegyipar egyik, ha nem a legnagyobb hatású felfedezése a kőolajban rejlő számtalan lehetőség, ami a modern szintetikus kémia megszületéséhez vezetett. Napjainkban a kőolajra épülő termékek portfóliója rendkívül sokrétű, életünk elképzelhetetlen lenne a petrolkémia termékei nélkül. Különösen nagy jelentőséggel bírnak a szintetikus polimerek, valamint a belőlük készülő műanyagok, melyek számos területen könnyítik meg életünket. Alacsony fajsúlyuknak köszönhetően csökkentik az élelmiszerek logisztikából fakadó környezeti terhelését [1]. Jó barrier tulajdonságaiknak, és bizonyos esetekben antimikrobiális hatásuknak köszönhetően segítenek ételeinket frissen tartani hosszabb ideig [2]. A fogyasztói attitűdnek köszönhetően azonban ennek élelmiszerhulladék-csökkentő hatása sok esetben nem érvényesül. [3] A modern nagy teljesítményű kompozitok segítségével közlekedési járműveink könnyebbé, fogyasztásuk alacsonyabbá válik, így teljes életciklusra vonatkoztatott környezeti terhelésük sok esetben mérséklődik. [4], [5]. Egy modern kórház vagy GLP-konform laboratórium szintén elképzelhetetlen lenne eldobható műanyag eszközök nélkül.

A műanyagok népszerűsége azonban hasonló méretű problémákat is okoz. A volument jól illusztrálja a műanyagipari piac nagyobb szereplővel közvetlenül együttműködő Plastics Europe 2024-es elemzése [6], mely szerint a világ műanyagtermelése meghaladta a 400 Mt-t 2022-ben, és ez a mennyiség folyamatosan növekszik.

Az előállítás oldaláról közelítve problémát jelent, hogy alapanyagként túlnyomórészt kőolajat használnak előállításukhoz, melynek kitermelése számtalan környezetvédelmi [7]-[8] és humán egészségügyi [9] aggályt vet fel; inhomogén földrajzi eloszlásából következően piaca rendkívül volatilis [10] és geopolitikai incidenseknek kitett [11]. Emellett a kőolaj nem megújuló erőforrás, így mennyisége bolygónkon limitált.

A műanyagok életciklusának vége is számtalan problematikus tényezőt tartalmaz. Rendkívüli stabilitásuk, ami alkalmassá teszi őket számtalan célra, a hulladékkezelés szempontjából kihívásként jelenik meg, hiszen a környezetbe kerülve nem, vagy csak rendkívül lassan bomlanak le. [12] Mégsem viselkednek inerként, hiszen a részleges bomlás, illetve a műanyagban jelen levő egyéb anyagok változatos módon károsíthatják a természetes élettereket. [13] Még a kémiailag alig módosult műanyag is rendkívüli veszélyt jelent, hiszen a fizikai aprózódás következtében mikroműanyag-részecskékké esik szét, melyek káros hatása környezetünkre jelentős. [14], [15] A vízi életterek számára sokrétű veszélyt jelent a lebegő

műanyag-rétegek jelenléte. A műanyag-szigetek által beterített vízfelszínnek megváltozik fényáteresztő képessége, és hőháztartása, ami jelentősen befolyásolhatja a teljes vízi ökoszisztémát. [16] A műanyagok már az aprózódás előtt is forrásai a vízbe diffundáló toxikus adalékanyagoknak. [17] A hulladéklerakóba jutó műanyag hulladék bár nem kerül közvetlenül a környezetbe, értékes földterületet tesz használhatatlanná, és továbbra is fennáll a veszély, hogy műanyagból felszabaduló bizonyos káros anyagok környezetbe jutnak. [18] Súlyosbítja a helyzetet, hogy alacsony halomsűrűségüknek és nagy felhasználási volumenüknek köszönhetően a műanyagok a hulladéklerakóba helyezett szemét térfogatának jelentős részét kiteszik; az USA esetében például az összes begyűjtött szilárd hulladék 12 térfogat%-a csak polietilén-tereftalát [PET] csomagolási hulladék. [19]

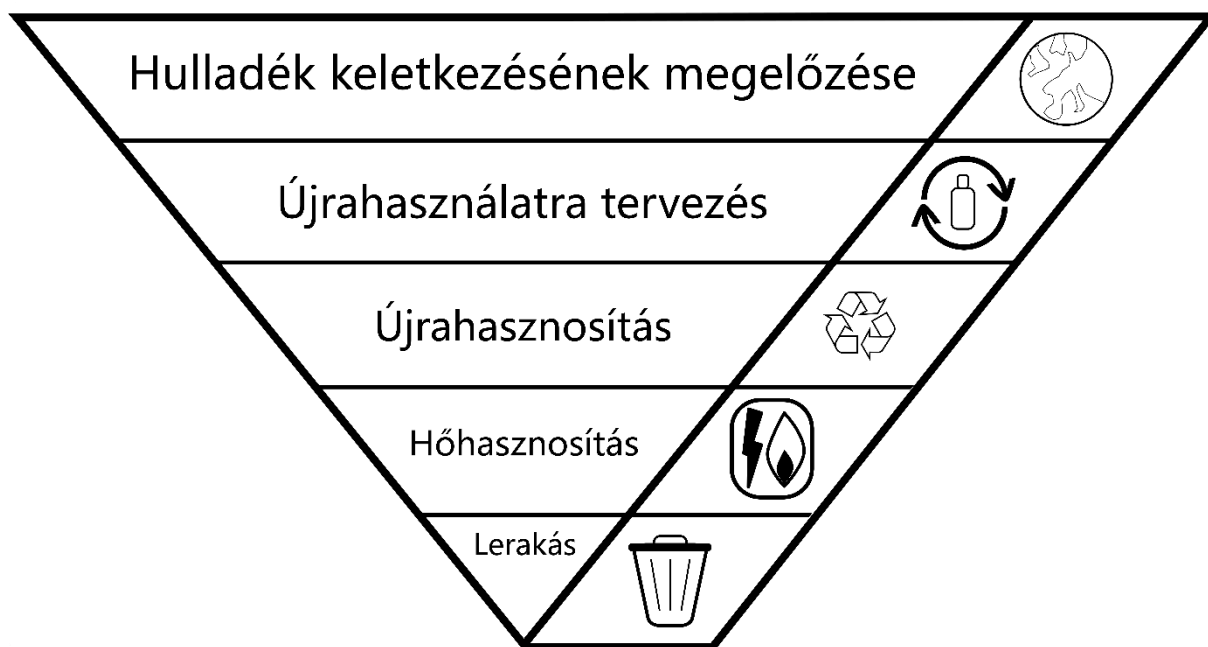
Mindezek alapján egyértelmű, hogy amennyiben nem szeretnénk rövid távon lemondani a műanyagok biztosította civilizációs előnyökről, elengedhetetlen a fenntarthatóságot fókuszba állító fejlesztések a műanyagok teljes életciklusában.

2. Irodalmi összefoglaló

2.1. Az újrahasznosítás szerepe a körforgásos gazdaságban

A műanyag-újrahasznosítás („*plastic recycling*”) kulcsszóra a *Web of Science* adatbázisban 1975-ös [20], a *Scopus* esetében pedig 1970-es [21] a legrégebbi publikáció; a problémakör semmiképpen nem tekinthető újkeletűnek. Ennek ellenére még a fejlett országok számára is csupán messzi vágyalomnak tűnik a körforgásos polimergazdaság. Már az is sikerként könyvelhető el, hogy az európai termelést jelentő közel 59 Mt alig kevesebb, mint 20%-a már valamilyen körforgásos forrásból származik. [6] Ebből azonban az is látható, milyen hatalmas kihívás a műanyagtermelés jelentős függetlenítése a fosszilis alapanyagbázistól. Szintén jól jelzi a problémát, hogy a 2022-ben begyűjtött 33 Mt műanyag hulladék több, mint negyede hulladéklerakóba, némileg kevesebb, mint fele pedig elégetésre került! [22]

A fejezetcímbe szereplő újrahasznosítás rendkívül fontos eleme a hulladék-kérdés kezelésének, ám egyáltalán nem az egyetlen. Az Európai Unió 2008-as, hulladékokról szóló keretirányelvében fektette le minden hulladék, így a műanyag hulladékok kezelésével kapcsolatos kezelési módok preferencia-rangsorát, az ún. hulladékhierarchiát (1. ábra). [23]



1. ábra Hulladék-hierarchia az Európai Unió 2008/98/EK irányelve alapján [23]

Természetesen az a legelőnyösebb megküzdési út, ha a hulladék eleve nem keletkezik, köszönhetően az optimalizált gyártásnak és átgondolt terméktervezésnek. Ha már a hulladék keletkezése elkerülhetetlen, előnyös, ha a termék átalakítás nélkül újrahasználható eredeti

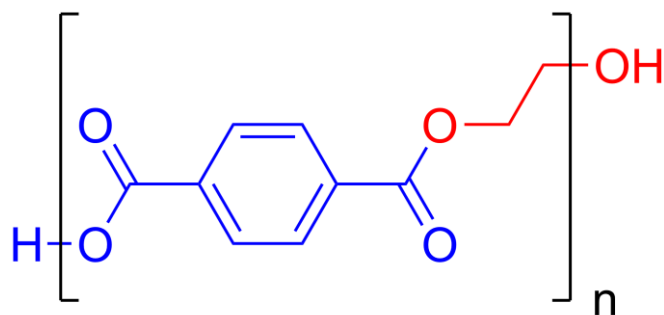
funkciójára; erre példa a műanyagok köréből a többutas PET-palack. Csak ezen lehetőségek kimerítése után preferált opció az újrahasznosítás; ha ez nem lehetséges, az energiatartalom visszanyerése, vagyis a hőhasznosítás (amit némi jelentésátfedéssel szokás negyedleges újrahasznosításnak is nevezni) célszerű. A hulladék kezelés nélküli lerakása csak legvégső megoldásként merülhet fel.

A hulladékhierarchiából kiolvasható, mi az újrahasznosítás ideális szerepe a fejlett gazdaságokban: azon termékek anyagának visszanyerése, ahol a hulladékká válást nem lehet elkerülni, és az újrahasználás nem valósítható meg. Az is levonható konklúzió, hogy bár a hőhasznosítást számos esetben az újrahasznosítással közösen említik a statisztikák például az Európai Unió irányelveiben is [24], a körforgásos gazdaság szempontjából az újrahasznosítás az utolsó hasznos szint a hierarchiában. Bár az égetés esetében elkerüljük a polimerhulladék lerakóba kerülését; sem a fosszilis eredetű szén légkörbe kerülését, sem az új polimergyártáshoz szükséges új fosszilis bázis kitermelését nem tudjuk elkerülni. Egyértelmű tehát, hogy a valódi körforgásos gazdaság megvalósításához jelentős fejlesztésekre van szükség a műanyag életciklusának minden lépésében, így az újrahasznosítási technológiákban is.

2.2. A polietilén-tereftalát

Munkám során polietilén-tereftaláttal [PET] foglalkoztam, ami az műanyagok újrahasznosítását célzó technológiák egyik leggyakoribb alapanyaga. A PET a világon 4. legnagyobb volumenben gyártott polimer, a fosszilis alapon gyártott polikondenzációs polimerek közül pedig az 1. helyen áll 6%-os részesedésével. [25] Amellett, hogy olcsó, könnyen és sokféleképpen alakítható [26], átlátszó, vékony rétegben is jó a mechanikai stabilitása, nem törékeny, kémiaiilag ellenálló [27], és jó barrier gázokkal szemben [28]. Legismertebb alkalmazási területe, az italok csomagolására szolgáló palackok mellett tálcák, filmek [29], egyéb műanyag termékek gyártására használják. Szálat húzva a PET-ből műszálas textíliák állíthatóak elő, a hétköznapi ruházattól kezdve a speciális, nagy teherbírású szálas anyagokig. [30]

A PET a tereftálsav [TPA] és az etilén-glikol poliésztere, szerkezeti képlete látható a 2. ábraán.



2. ábra A PET szerkezeti képlete

A polimer gyártására két elterjedt technológia áll rendelkezésre. A klasszikus szintézisút során a tereftálsav kettős metilészteréből [DMT] és etilén-glikolból átészterezési reakcióban kezdődik a polimerizáció, az egyensúlyt a metanol folyamatos kidesztillálása tolja a kívánt irányba. [31] A ma népszerűbbnek számító technológiában ezzel szemben magukat a monomereket, a tereftálsavat és az etilén-glikolt egyesítik polikondenzációval. Az előbbi technológia fő jelentőségét az adta a korai években, hogy a DMT-t sokkal könnyebben tudták kellő mértékben tisztítani, azonban a nagy tisztaságú tereftálsav előállítására képes technológiák megjelenése óta szerepe erőteljesen lecsökkent. [32] Napjainkban már emiatt a PET-szintézis fő alapanyaga az etilén-glikol mellett maga a tereftálsav, így egy visszabontásra alapuló újrahasznosítási technológia esetében is ez a két anyag az eljárás célterméke.

A gyártás kezdeti polimerizációs szakaszának befejeztével több lépésben, vákuum és hőhatás kombinációjával folytatják a polikondenzációt, hogy az alkalmazás szempontjából megfelelő polimerizációs fokot elérjék. [32] A polimerizációs fok, lánchossz alapjaiban meghatározza a polimer tulajdonságait, így felhasználhatóságát is. Két jól elkülöníthető minőségi szint használatos; a kisebb polimerizációs fokú és így kisebb viszkozitású polimerből elsősorban szálakat húznak, és műszálas szövetek előállítására használják fel, erre hivatkoznak „*fiber grade*”-ként, míg az élelmiszerek tárolására alkalmas, palackokban használatos polimer esetében hosszabb láncokra, magasabb viszkozitású termékekre van szükség, ezt a specifikációt hívják „*bottle grade*”-nek. [32] A „*bottle grade*” nem állítható elő egy további, költséges polimerizációs lépés, a szilárd fázisú polikondenzáció [SSP] nélkül [33], így az ilyen minőségű PET jóval nagyobb értéket képvisel.

2.3. A PET újrahasznosítása

A műanyagok újrahasznosítása alatt azon technológiai lépések összességét értjük, aminek segítségével a hulladékká vált műanyagot valamely számunkra hasznos terméké alakítjuk. Az első kereskedelmi forgalomban kapható újrahasznosított műanyag-termékek az 1970-es évek második felében jelentek meg, igazi löketet azonban a piacnak a műanyagok csomagolástechnikába való berobbanása adta meg, hiszen a rohamosan növekvő hulladékmennyiség jobban méretgazdaságossá tette az újrahasznosító technológiákat. [34] A kőolaj alacsony ára miatt az újrahasznosítási technológiák helyzete piaci szempontok alapján nehéz; ugyanakkor a környezetvédelemre irányuló fokozott figyelemnek köszönhetően a közvélemény érzékelhető nyomást gyakorol a döntéshozókra és a műanyagot használó ipari szereplőkre egyaránt.

A műanyagok újrahasznosításának lehetséges módjait a dolgozat szűkebb témája, a PET esetére mutatom be részletesebben. Bár leggyakrabban az általános szakmai és laikus beszédben egyaránt újrahasznosításról beszélünk különösebb disztingválás nélkül, a műanyagok, és így a PET újrahasznosítására számos megközelítés működik, melyek más és más részére kínálnak megoldást a problémának. A jobb áttekinthetőség érdekében érdemes ezeket a technológiákat csoportosítani. A terület irodalmában leggyakrabban négy fő csoportra osztják a műanyagok újrahasznosítási technológiáit. [35]–[37]

2.4. Primer újrahasznosítás

A *primer újrahasznosítás* (elsődleges újrahasznosítás) vagy újraextrudálás során az eredeti anyaggal közel azonos tulajdonságokkal, minőséggel rendelkező terméket kapunk. Ez a módszer tulajdonképpen a még tiszta, fogyasztókhoz ki nem került hulladék közvetlen visszavezetését jelenti a gyártási technológia egy korábbi pontjára. Erre tipikus példa a vágási maradékok, selejt, egyéb gyártási maradékok re-extrúziója. A primer újrahasznosítás csak közel tökéletes állapotban lévő műanyagot képes stabilan újra-feldolgozni, fogyasztókhoz kikerült hulladék kezelésére egyáltalán nem alkalmas. A PET esetében a polimer termoplasztikus jellegének viszonylag könnyedén megoldható az újraextrúzió, bár minden egyes újra-beművelési lépés esetén bizonyos mértékű hődegradációval, illetve víz jelenléte esetén hidrolitikus degradációval számolni kell. [38]

2.5. Mechanikai újrahasznosítás

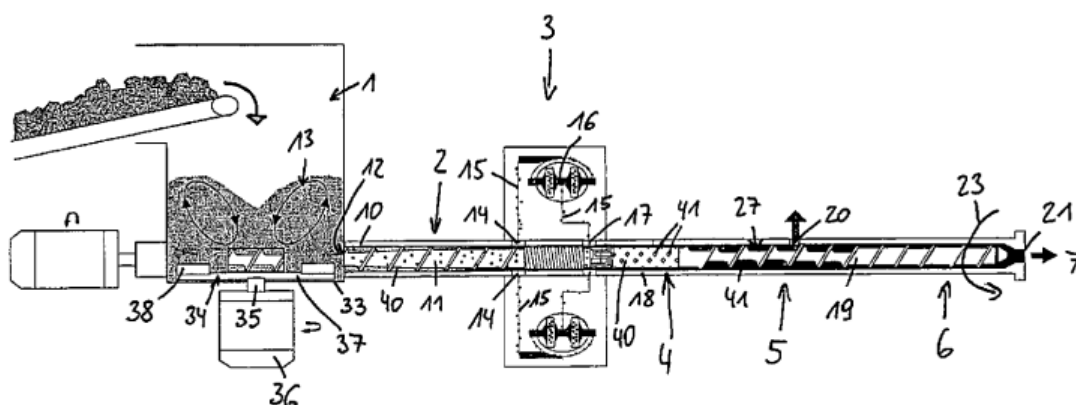
A *szekunder újrahasznosítás* vagy mechanikai újrahasznosítás alatt azon újrahasznosítási technológiák összességét értjük, melyben a hulladék műanyag fizikai beavatkozások sorozatával válik újra hasznosítható polimerré. A mechanikai újrahasznosítási eljárások esetében nincs célzott kémiai átalakítás, az anyag minősége legfeljebb a technológiai lépések közben elszenvedett degradáció miatt változik meg. A mechanikai újrahasznosítás állhat például halmazállapot-változtatásból (például olvasztás, megömlesztés), fizikai elválasztólépésekből (szitálás, szűrés, szennyező-abszorpció), adalékolásból (stabilizátorok, szín-módosítók). A mechanikai újrahasznosítás esetében általában alacsonyabb a fajlagos energiaigényt a harmadlagos újrahasznosítási technológiákhoz képest, viszont ezek az eljárások jellegükből fakadóan nem képesek inhomogén, jelentősen szennyezett anyagáramokat feldolgozni.

A PET esetében a *másodlagos*, mechanikai újrahasznosítás jelenleg a legnépszerűbb újrahasznosítási megoldás, ahogy az a *Plastics Europe* korábban idézett elemzéséből [22] kiolvasható. Jelenleg 398 regisztrált PET-újrahasznosító vállalat található az EU engedélyezési regiszterében, ennek túlnyomó többsége PET mechanikai újrahasznosításával foglalkozik. [39] A technológia magas érettségi fázisban van, kereskedelmi forgalomban elérhető több gyártó teljes technológiai sora, ilyen gyártó például az *Erema* vagy a *Starlinger*. [34]

A szekunder újrahasznosítási eljárások esetében rendkívül nagy kihívást jelent a vegyes műanyag hulladékból visszagyűjtött anyagáramok felhasználhatósága élelmiszer-biztonsági szempontból kockázatosnak minősülő területeken, ennek a PET piacára tekintettel kiemelt jelentősége van. A magasabb minőségi szintet képviselő, ún. *food-grade* PET értéke jóval nagyobb, így egy újrahasznosító üzemnek elemi érdeke a begyűjtött hulladék lehető legnagyobb részét ilyen minőségi szinten értékesíteni; azonban a hatóságoknak rendkívüli kihívást jelent az egyensúly megtalálása a környezetvédelem és az élelmiszerbiztonság látszólagos ellentétes követelményei között. Az Európai Unió legutóbb 2022-ben vizsgálta felül az ilyen irányú elvárásait, jelenleg a másodlagos újrahasznosítással dolgozó üzemek számára szigorú monitoring és dokumentációs keretrendszert dolgozott ki; elvárja például minden olyan anyag listázását, ami a bemenő és/vagy kimenő anyagáramokban megtalálható, és 1000 Da-nál nagyobb molekulásúlyú. [40] Ez az elvárás jelenleg reálisan akkor abszolválható, ha már a bemeneti anyagáram is jó minőségű, tiszta. Az ilyen hulladékáramok azonban szűkösek, és az Unióban számos területen emelkedő újrahasznosított alapanyag-arányra vonatkozó előírások

mentén jelentős iparági konfliktusok alakulnak ki a jó minőségű újrahasznosított PET-ért. Ez a közelmúltban olyan magas szintre jutott, hogy a jelenleg hatályos, újrahasznosított műanyagok élelmiszer-tárolás-célú felhasználását szabályzó rendelet [40] előkészítése során a PET-palack gyártók elővételi jogot követeltek az uniós döntéshozóktól a PET-palackokból származó újrahasznosított PET-re, hiszen ők csak ezzel a magas minőségű anyaggal tudnak dolgozni. [41] Végül ezt az engedélyt nem kapták meg, az EU állásfoglalása alapján a DRS rendszer szolgál a helyzet orvoslására.

A mechanikai újrahasznosítási eljárások első eleme a válogatott, darált PET pelyhek tisztítása, ez az ún. előkezelés (*pre-treatment*). A konkrét eljárástól függően ez tartalmazhat szárítási, mosási lépéseket; általában forró vizes, és lúgoldatos mosási [42] lépéseket is. [34] Ezen tisztítási lépések célja a hulladék felületén megragadt szennyezők eltávolítása. A tisztítás után a műanyagot a legtöbb technológiában lényegében hasonló lépéseknek vetik alá, ezt a 2019-ben piacvezető Erema Vacurema® elnevezésű technológiáján keresztül mutatom be. [43]



3. ábra A Vacurema® technológiát leíró szabadalom Egyesült Államokbeli verziójának [43] eredeti ábrája

A 3. ábrán látható a készülék vázlatos rajza. A készülék tulajdonképpen egy extruder, amely vákuum alatt üzemel, ezzel segítve a felszabaduló illékony szennyezők eltávolítását, és megakadályozva a feldolgozás hőmérsékletén előforduló oxidatív termokémiai degradációs folyamatokat. A betáplált PET pellet megömlik a 2-es, behúzó szakaszon. Ezek után a 3-assal jelölt olvadék-szűrés következik, ahol a szűrőkön megakad minden, a feldolgozás hőmérsékletén szilárd állapotú szennyező. Ezek után a 4-es homogenizáló zónát követően az 5-ös, gázleválasztó zóna következik, ahol a jelenlévő, még nem eltávozott gázok kerülnek eltávolításra. Ezt követően a 6-os, „eltávolító” szakaszon keresztül az újrადolgozott PET

elhagyja a készüléket. Innen közvetlenül követő berendezésekkel elő is állítható az új, újrahasznosított PET termék.

Ezen a ponton a PET molekulatömege, és így minősége nem lehet magasabb, mint a beérkezett alapanyagé, hiszen nem történt polimerizációt eredményező átalakítás. A helyzet azonban általában ennél is rosszabb, hiszen a feldolgozási lépések termikus, illetve termokémiai degradációt, lánc-tördelődést okoznak, különösen, ha a víz vagy oxigén kizárása nem teljes. [44], [45] A további kezelés nélkül történő többszöri mechanikai újrahasznosítás olyan kulcsfontosságú tulajdonságok drámai romlásához vezet, mint a szakítószilárdság vagy a rugalmassági modulus. [46] Szintén problémát jelent más olyan polimerek jelenléte, mint a polivinil-klorid [PVC] vagy éppen a politejsav [PLA], hiszen ezekből a polimerekből a technológia körülményei között savak szabadulnak fel, amik a PET láncok bomlását akár kis mennyiség jelenléte esetén is erőteljesen katalizálják, emellett károsíthatják magát a készüléket is. [47]

Ha fel akarjuk venni a harcot ezekkel a degradációs folyamatokkal, 4 fő megközelítéssel dolgozhatunk [48]:

- 1) Fém-bázisú stabilizátorok hozzáadása az alapanyaghoz: ón, ólom, antimontartalmú vegyületek adagolása, ami akadályozza a lánc-tördelődést. [49]
- 2) Nano-töltőanyagok adagolása: szilárdságot biztosító töltőanyagok, például agyag adagolása az újrahasznosított PET-hez, ezzel nanokompozitot képzünk, az adalék segít feljavítani a polimer bizonyos, degradáció hatására romló tulajdonságait. Ilyen a szakítószilárdság vagy a rugalmassági modulus. [50]
- 3) Lánc-hosszabító adalékok: olyan kismolekulás adalékok hozzáadása, melyek az egyes PET-szálak terminális hidroxil-funkciójával alakítanak ki kovalens kötések; a kettő, vagy három kovalens vegyértéknek köszönhetően a kisebb PET-láncokat nagyobbakká kapcsolják össze. [46] Ezek a hosszabítók lehetnek többek között epoxid, izocianát jellegű vegyületek [51], illetve többvegyértékű foszforvegyületek. [52]
- 4) Szilárd fázisú polikondenzáció [SSP]: ez ugyanaz a technológia, amivel a kőolaj-bázisú friss polimer előállítása során is dolgoznak. A már viszonylag nagy viszkozitású polimer üvegesedési és olvadási hőmérséklete közti tartományban, nagyvákuumban végzett polikondenzáció során nem csupán a moltömeg növekedése történik meg, hanem egy rendkívül hatékony tisztítás is végbemegy a vákuumnak köszönhetően. Az SSP-t tartalmazó technológiákat szokás a „szupertiszta” (*super-clean*) módszerek közé sorolni, köszönhetően a rendkívül effektív tisztítási képességnek. [53] A korábban

hivatkozott Erema cég legkorszerűbb újrahasznosító technológiája, a VACUNITE® esetében a már bemutatott Vacurema® technológiai sor és egy SSP lépés kombinációja történik. [54]

Összefoglalva, a mechanikai újrahasznosítás egy jól kidolgozott, ám még mindig fejlődni képes technológia-család, melynek alapvetése a polimer minél jobb hatásfokú visszanyerése fizikai átalakítások sorozatával. A technológia kulcsfolyamata a tisztítást célzó műveletek összessége, azonban a fogyasztóktól visszagyűjtött hulladék (*post-consumer waste, PCW*) esetében rendkívüli kihívást jelent, hogy nem ismert a potenciálisan jelenlevő veszélyes anyagok mibenléte. Az ún. *super-clean* eljárások a zárt eredetű anyagáramok, például a betétdíjas rendszerben visszagyűjtött palackok esetében képesek élelmiszerbiztonsági szempontból elfogadható minőségű újrahasznosított műanyag előállítására. A mechanikai újrahasznosítás kémiai átalakítást nélkülöző jellege miatt részlegesen képes csak az olyan, felhasználás és újrahasznosítási technológiai lépések alatt fellépő degradációs jelenségek kezelésére, mint az acetaldehid-keletkezés, organoleptikus diszkomfortot okozó jelenségek, mint a homályosság megjelenése a polimeren, vagy a viszkozitás csökkenése. [55] Jelenleg a PET fizikai újrahasznosítása az egyetlen olyan, az EU-ban általánosan engedélyezett technológia, ami nem zárt forrásból származó műanyag újrahasznosítását megvalósíthatja élelmiszerrel érintkező termék gyártására is; természetesen szigorú auditot és ellenőrzéseket követően. [56]

2.6. Kémiai újrahasznosítás

A *harmadlagos újrahasznosítás* vagy kémiai újrahasznosítás során nem a polimer visszanyerését célozzuk, hanem a polimer célzott kémiai átalakításával iparilag hasznos vegyületeket nyerünk. [57] Ez a vegyület lehet maga az eredeti polimer újrászintetizálásához szükséges részegység, vagy akár más célokra alkalmazható vegyipari alapanyag vagy üzemanyag is. A kémiai újrahasznosítási eljárások köre rendkívül változatos, ide sorolható a pirolízis, szolvólízis, katalitikus és nem katalitikus oldószeres bontások egyaránt.

A kémiai újrahasznosítás során erőteljesen beavatkozunk a polimer anyagába, ezért jóval intenzívebb tisztítás valósítható meg, valamint lehetőség nyílik kémiaileg inhomogén műanyag hulladékok hatékony kezelésére is. Élelmiszerbiztonsági szempontból is előnyös, hogy a sokszor erőteljes beavatkozás jó eséllyel megtisztítja az anyagot a potenciális kockázatot jelentő vegyületektől, mikrobáktól. A már korábban idézett újrahasznosított csomagolóanyagokra vonatkozó irányelv 2022-es frissítéséig [40] erre alapozva a kémiai újrahasznosítási technológiák teljesen mentesültek a szennyezések korábban részletezett

szigorú monitoringja alól az Európai Unióban, azonban ez a szabály a frissítés során törlésre került, a vonatkozó, csupán egyszerűsített ellenőrzést előíró rendeleteket hatályon kívül helyezték. Az Egyesült Államok kormányzati hozzáállása éppen ezzel ellentétes utat járt be. A területért felelős kormányzati szerv, az *FDA (Food and Drug Administration)* korábban előírta a kémiai újrahasznosítási eljárások esetében a kötelező élelmiszerbiztonsági tesztelést; azonban a jelenleg hatályos iránymutatásában eltörölte ezt a követelményt, mert bizonyítottnak tekinti a kémiai újrahasznosítás tisztítási képességeit PET alapanyag esetén. [58]

A PET esetében előnyei ellenére nem számít elterjedt újrahasznosítási módnak a kémiai újrahasznosítás. A *Plastic Europe* legfrissebb elemzése szerint jelenleg az Európában gyártott PET 13%-a származik az itt ismertetett besorolás szerinti másodlagos újrahasznosítási technológiákból, ezzel szemben a kémiai újrahasznosítás 0,1%-áért felel csupán a gyártási volumennek. [6] Általában a kémiai újrahasznosítási technológiáknak a fizikai újrahasznosításnál jóval magasabb energia és vegyszerigénye van, így létjogosultságukat elsősorban a fizikai újrahasznosítással fel nem dolgozható hulladékáramok becsatornázásának lehetősége adja.

A PET kémiai újrahasznosításán mindazon technológiák összességét értjük, amelyekben a PET hulladék célzott bontási reakcióival értékes komponenseket nyerünk vissza. A számtalan eltérő technológiát érdemes a céltermék alapján két csoportra osztani. Vannak olyan eljárások, amiben a bontás célja a monomerek, vagy ehhez hasonló molekulák visszanyerése az észterkötések célzott hasításával, ezeket nevezi a terület szakirodalma depolimerizációs eljárásoknak. [59] Ezek között is megkülönböztetünk olyan eljárásokat, amelyek termékei új PET szintézisére használhatók, és olyanokat, amelyek más, vegyipar számára hasznos vegyületet állítanak elő. Léteznek ezen kívül olyan bontási eljárások, amik kevésbé szelektíven végzik a polimer lebontását, átalakítását. Ha az így kapott termék kisebb értéket képvisel az eredeti polimerhez képest, *downcycling*, ha pedig magasabb értékkel, *upcycling* kategóriába sorolható a technológia. [60] Értelemszerűen az *upcycling* kívánatosabb gazdasági szempontból, a *downcycling* általában akkor jön szóba, ha más megoldás nem lehetséges vagy gazdaságos a hulladék minősége vagy az infrastruktúra elérhetősége miatt. Fontos kiemelni ugyanakkor, hogy bár az *upcycling* gazdaságilag kívánatos, amíg az *upcycling* által előállított polimertermékek (például poliuretánok) visszaforgatása nem megoldott, az anyag körforgásból kihullását ezek a módszerek nem akadályozzák meg, csupán késleltetik.

2.6.1. Pirolízis

A pirolízis során az alapanyagot levegő és oxigén kizárása mellett hevítjük. A pirolízis során az anyagok döntően termikusan iniciált, gyökös reakcióban bomlanak, krakkolódnak. [61] A PET pirolízise során a reakció hőmérsékletétől függően gázok (túlnyomó többségében CO és CO₂), illetve aromás vegyületek keletkeznek. [62] A PET pirolízise műszakilag több kihívást rejt, mint a poliolefineké, az aromás vegyületek nagy relatív aránya, illetve különösen a nagy mennyiségben fejlődő benzoésav korrozív jellege [63] miatt. A pirolízis így a PET esetében nem preferált újrahasznosítási forma. Emellett a pirolízis a *downcycling* technológiák közé tartozik, ezért sem elterjedt alkalmazása a PET esetében. Vannak ugyan kísérletek, hogy megfelelő katalizátor-választással, illetve vízgőz adagolásával a pirolízist a monomervisszanyerés irányába tereljék [64], [65], a pirolízis jellegéből fakadóan ezek az eljárások jelenleg sem szelektivitásban, sem hozamban, de még a reakciókörülmények kívánta energiaigény tekintetében sem veszik fel a versenyt az oldószeres bontási eljárásokkal.

2.6.2. Oldószerben végbemenő bontási eljárások csoportosítása

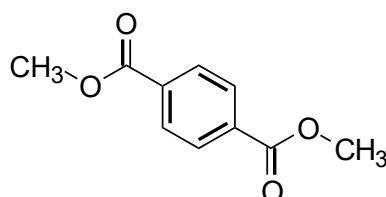
A legjelentősebb PET kémiai újrahasznosítást célzó eljárások a depolimerizációs folyamatok. A reakciópartner, illetve bizonyos esetekben oldószer szerepét betöltő közeg alapján 5 fő csoportot különböztetünk meg: metanolízis, glikolízis, hidrolízis, ammonolízis, aminolízis. [66] A metanolízis, glikolízis, illetve a hidrolízis is iparilag releváns, számottevő potenciállal rendelkező módszer, így ezeket részletesebben ismertetem a PET kontextusában.

Az amino-, illetve ammonolízis esetében a PET-et szerves aminok [67], illetve magát az ammóniát vagy annak vizes oldatát használják [66] reaktánsként. A két, egymással rokon módszer terméke nem maga a tereftálsav, hanem a tereftálsav savamidjai, ezek értékes vegyipari alapanyagok. [68] Az amino-, és ammonolízis termékei alkalmazhatóak például poliuretánok előállítására, lágyítókként [68], valamint ragasztók szintéziséhez, illetve antimikrobiális szerekhez. [69] A reakció tipikus hőmérséklettartománya 25-200°C, katalizátorként egyaránt alkalmaznak szervetlen sókat, zeolitokat, szerves vegyületeket. [70] Mindkét technológia esetén problémaként jelentkezik a közeg sokszor toxikus jellege [26]. A módszerek kezdetlegesek, laboratóriumi mérettartományban léteznek, felskálázásuk további fejlesztést igényel. [68] A technológia kezdetleges voltából fakadóan arról is kevés információnk van, milyen hatással lenne ezekre a technológiákra szennyezettebb áramok feldolgozása.

Fontos megemlíteni az enzimes hidrolitikus bontást. A bontáshoz szükséges hőmérséklet 30 - 60°C és a bontás tipikusan napokat-heteket vesz igénybe. [71] A PET hidrolízisére alkalmasak bizonyos, a hidrolázokhoz sorolható, természetben is előforduló enzimek, például lipázok, karboxihidrolázok [72]. Különleges példa egy evolúcióval kifejlődött PET-bontó enzim, amit egy *Yoshida* és társai [73] által 2016-ban felfedezett baktérium, az *Ideonella sakaiensis* fejleszt. Bár a kutatók munkáját komoly szakmai kritika [74] érte az eredeti cikk bizonyos állításaival kapcsolatban, az izolált enzim bizonyítottan hatékony a PET hidrolízisére, és azóta is fontos kutatási terület a témakörön belül. [72] Az enzimatis bontás során kulcsfontosságú paraméter a PET kristályszerkezete, a kristályos részek jelentős kihívást jelentenek. [66] Bár az enzimatis hidrolízis egy fenntartható irány lehet, jelenleg a lassú reakcióidő leküzdhetetlen akadályt jelent a széleskörű alkalmazhatóság felé vezető úton.

2.6.3. Metanolízis

A metanolízis során a PET-et metanol segítségével bontjuk, ennek megfelelően a főtermék a tereftálsav kettős metilésztere, a DMT (4. ábra), amit a régebben elterjedt átészterezést magába foglaló gyártási technológiában közvetlenül új polimer szintézisére lehet használni.



4. ábra A dimetil-tereftalát [DMT]

A metanolízis tipikusan 180-280°C-on, 20-40 bar nyomás alatt történik, a metanol folyékony halmazállapotú ezen körülmények között. [75] A reakció jellegét tekintve átészterezés. [76] Már a hőmérséklet-tartomány alacsonyabb régiójában fél-1 óra alatt 95-98%-os DMT hozamot (elméleti, nem preparatív, laborméretben) lehet elérni a megfelelő, fémes katalizátorok, például cink-acetát jelenlétében. [77] A katalizátorok kulcsfontosságú részei a technológiának, számos olyan irányú fejlesztés történt, hogy a kezdetektől használt cink-tartalmú katalizátor helyett környezetkímélőbb, zöldebb alternatívák szülessenek. [78] Bár lehetséges a DMT izolálása hűtést követő kristályosítással laboratóriumi méretben, a nagy kapacitású üzemeket célzó szabadalmak inkább desztillálással választják el a komponenseket. A PET tereftálsav-tartalmának körülbelül 10%-a metil-hidroxietil-tereftalát vegyesészterként jelenik meg a termékelegyenben, ami nehezíti a desztillációval való elválasztást, további átészterezési lépést tesz szükségessé. [79]

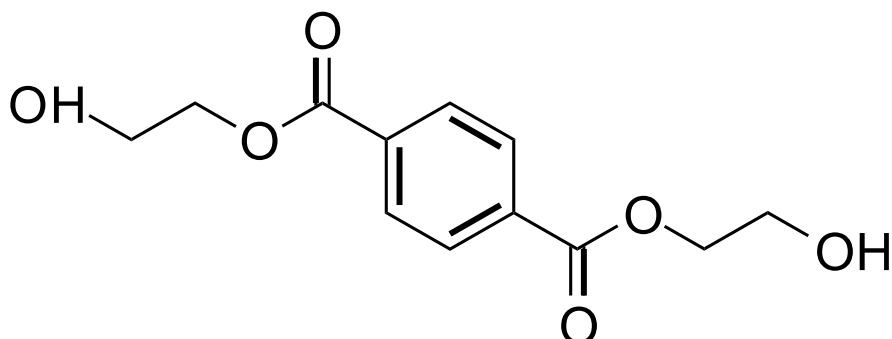
Külön csoportot képez a konvencionális metanolízishez képest a szuperkritikus metanolban folytatott depolimerizáció, erre *Sako* és társai fejlesztettek eljárást. [80] Munkájukra alapozva fejlesztették ki a Mitsubishi technológiáját, ami az említett szuperkritikus metanolos depolimerizációt kombinálja egy hidrolitikus lépéssel [77]. A szuperkritikus metanolízis 300°C és 15 MPa nyomás mellett csupán 15 percet vesz igénybe katalizátor nélkül, ezzel jelentősen gyorsabbnak számít, mint a konvencionális depolimerizáció. [81]

A metanolízis technológiája fejlett, az utóbbi néhány évben kereskedelmi szintre lépett. Jelenleg a két talán legjelentősebb metanolízis-nagyberuházás az EU-ban Franciaországban történt az elmúlt két évben, ahol a Loop Industries és az Eastman vállalat is metanolízis üzem építésébe kezdett. A két üzem együttes kapacitása 230.000 tonna lesz a bejelentések alapján. [82]

A metanolízis legfőbb hátránya, hogy terméke, a DMT csak a már elavultnak számító [26], [59], [70] átészterezéssel folyó gyártási eljárásban használatos közvetlenül, így a metanolízzel működő technológiák kötelező eleme egy hidrolízis is, ahol a DMT-ből felszabadítják a tereftálsavat. A DMT elválasztása, tisztítása nagy költséget jelentő, nehéz folyamat, valamint a hidrolitikus lépésben metanol szabadul fel, amitől szintén meg kell tisztítani a terméket. [70]

2.6.4. Glikolízis

A tereftálsav szintézisének egyik alapanyaga az etilén-glikol, így kézenfekvő a depolimerizáció etilén-glikolban való lefolytatása. Így a reakcióközeg maga az egyik termék, ami eggyel kevesebb elválasztási lépést jelent. A reakció jellegét tekintve átészterezés a metanolízishez hasonlóan, a folyamat terméke a PET és glikol oligomerei, legnagyobb mennyiségben bisz-(2-hidroxietyl)-tereftalát [BHET] (5. ábra).



5. ábra A bisz-(2-hidroxietyl)-tereftalát [BHET]

A glikolízis a legrégebbi ideje létező PET kémiai újrahasznosítására alkalmas technológia, az első szabadalmakat a 60-as évek második felében jegyezték be. [83] A glikolízis tipikusan

170-260°C-on és 0,1-0,5 MPa nyomáson történik, vagyis a metanolízisnél némileg enyhébb körülmények között. [84] A viszonylag enyhe körülmények ugyan energetikailag kedvezőek, de szintén emiatt a technológia csak részben, vagy nem képes katalizátorok nélkül kezelni sem a vegyes, ismeretlen eredetű hulladékot, sem színezéket vagy egyéb adalékokat, ami jelentősen limitálja a feldolgozható alapanyagok körét. [83]

A szükséges reakcióidő fél órától akár 8 óráig terjedhet, a reakció katalizátor nélkül kifejezetten lassú. [85] Köszönhetően a relatíve enyhe reakciókörülményeknek a glikolízis jelenleg a legígéretesebbnek tartott technológia, melynek fő fejlesztési iránya a megfelelő katalizátor kiválasztása. [86] A kutatások során egyik leggyakrabban alkalmazott katalizátor az átészterezési reakciókat jól katalizáló cink-acetát [87]–[89]. Problémás a használata ugyanakkor komoly toxikus hatása miatt [70], ezért az irodalomban számtalan alternatív katalizátorral végeztek kísérleteket [70], [90]. A főbb katalizátorfejlesztési irányok közül kiemelendők, a fém-oxidok, ionos folyadékok, és a nanostrukturált katalizátorok. [90] Szintén növeli a glikolízis sebességét a katalizátorok helyett jóval erélyesebb körülmények használata, különösen a szuperkritikus tartományban való munka, a szuperkritikus glikolízis. *Imran* és társai [91] szub-, illetve szuperkritikus glikolban bontották a PET-et, a reakció sebessége a katalizált glikolízishez volt hasonló (fél óra alatt teljes konverzió 450°C-on). A jobb sebesség ellenére a szuperkritikus bontás nem terjed el, ennek fő oka valószínűleg a rendkívül erélyes körülmények előállításához szükséges rendkívüli energiaigény.

A glikolízis a TRL osztályozás (*Technology Readiness Level* – technológiai érettségi szint) 5-ös fokozatához volt besorolható 2023-ban [84]. Jelenleg az ipar jelentős része, valamint az Európai Unió is lát a katalitikus glikolízisben fantáziát a tekintetben, hogy a mechanikai újrahasznosítás kiegészítő technológiájává váljon. Jól illusztrálja ezt, hogy a 2020-as Horizon pályázatok részeként nagyszabású kémiai újrahasznosító projektet támogatott az Unió ChemPET néven. [91] Ennek keretében egy napi 100 t BHET előállítására alkalmas glikolízis üzemet épített az olasz *Garbo*. [92]

Érdekes példát jelent az *Ioniqua Technologies* technológiája, amely a demonstrációs üzem szintjén jár. [93] A technológia glikolízisre épül, a szabadalommal védett katalitikus technológia különlegessége egyrészt, hogy - a szerzők állítása szerint - képes színes alapanyag feldolgozására, másrészt pedig az, hogy a katalizátor könnyű visszanyerése érdekében a katalizátort mágnesezhető részecskére rögzítették. [93]

A glikolízis elterjedését jelenleg a katalizátorok ára, visszanyerhetősége és robusztussága korlátozza. A heterogén katalizátorok sok esetben nem képesek kellően megnövelni a reakció sebességét, míg a homogén katalizátorok esetében a visszanyerés jelent technológiai kihívást és költségnövekményt. [66] Szintén problémát jelent, a főtermék BHET mellett egyéb oligomerek is keletkezhetnek, ezért összetettebb terméktisztítási eljárásra van szükség. [70] A glikolízis jelenleg döntően katalitikus eljárásként versenyképes. A katalizátor jelenléte azonban kitettséget jelent a katalizátormérgekkel szemben, ezek jelenlétét kizárni szennyezett hulladékok esetén jelentős kihívás, így a legnagyobb problémát az jelenti, hogy jelenleg nem bizonyos, hogy a glikolízis valaha képes lesz-e tiszta, magas minőségű hulladékok kivételével egyéb áramok feldolgozására is [68].

Bár az irodalom alapján a glikolízis fejlesztésének elsődleges iránya a mechanikai újrahasznosítással is hasznosítható hulladékokra épül azok könnyebb kezelése miatt, véleményem szerint ez legfeljebb a mechanikai újrahasznosítási ciklusok miatt fáradó anyag „vérfriítésére” alkalmas; a kémiai újrahasznosítási módszerek esetében nincs racionális oka a fizikai újrahasznosítással folytatott közvetlen versengésnek. A fizikai újrahasznosítás kisebb energiaigényű, robusztusabb, érettebb technológia, kiváltása kémiai újrahasznosítással nem jelent előnyt sem gazdasági, sem fenntarthatósági szempontból. A kémiai újrahasznosítás fő feladata, és így megfelelőségének kritériuma éppen ezért a szennyezettebb, problémásabb hulladékok feldolgozása.

2.6.5. A PET hidrolízise

A hidrolízis, azaz vizes közegű hasítás az eddig mutatott depolimerizációs technológiákhoz képest kezdetlegesebb, kereskedelmi méretű üzemet nem jelentettek be Európában, ami PET hidrolízisére épülne, Amerikában a *British Petrol* Infinia technológiája tart *pilot* fázisban. [94] A hidrolízis során az észterkötés szelektív hasítása történik, termékként maga a tereftálsav, és az etilén-glikol szabadul fel. Három fő csoportba soroljuk az ide tartozó technológiákat, savas, lúgos, illetve semleges hidrolízis. [85]

2.6.6. Savas hidrolízis

A savas közegű hidrolízis esetében az észterkötés-hasítást savkatalízissal gyorsítjuk. A savas eljárás előnye, hogy a termék maga a tereftálsav, így további átalakítás nélkül alkalmazható új PET szintézisére. [26]

A PET savas bontásával kapcsolatos két legkorábbi publikáció szabadalom. *Brown és O'Brian* 1976-os szabadalmában [95] 50-90°C között 87-97%-os kénsavban 3-5 percet javasolnak a technológia szempontjából szükséges reakcióidőnek; igaz, konverzióértéket a legtöbb példában nem említene. *Pusztaszeri* szabadalmában [96] filmek, textilek, palackok újrahasznosítási lehetőségéről ír 80%-nál nagyobb koncentrációjú kénsavban, szobahőmérsékleten és légköri nyomáson. 5-30 percet javasol optimális bontási ablaknak, valamint a színes alapanyag esetében aktív szén színezékmegkötést javasol. Ezt követően az irodalomban nagyobb szünet következik, a legtöbb vonatkozó publikáció a 2000-es évek elejéhez köthető. *Yoshioka* és társai [97] 50-98%-os kénsavval, későbbi publikációikban [98] 30-85%-os kénsavval, illetve 7-13 mol/dm³-es salétromsavval [99]; *Mishra* és társai 13-52%-os kénsavval és DMSO elegyével [100], későbbi publikációjukban 34-50%-os kénsav és 5%-os foszforsav elegyével [101], *De Carvalho* és társai 96%-os kénsavval [102], *Mancini* és társai 7,5 mol/dm³-es kénsavval dolgoztak. A körülmények jobb áttekinthetősége érdekében a kutatások főbb paramétereit foglaltam össze kronológiai sorrendben az 1. táblázatban. A nyomásokat nem jelöltem, a savas hidrolízis tipikusan atmoszférán, vagy ahhoz közeli, nem szabályozott nyomáson történik, így a publikációk a legtöbb esetben nem jelzik, milyen nyomáson folyik a bontás.

1. táblázat PET savas hidrolízise. Irodalomban fellelhető kísérletek főbb paraméterei

Hőmérséklet	Közeg	Reakcióidő	Konverzió/TPA hozam	Hivatkozás
50 - 90°C	87 - 97%-os kénsav	3 - 5 min (optim.)	? teljes konverzió	[95]
25°C	97% kénsav	5 - 30 min	70 - 85% TPA hozam	[96]
150°C	5 - 10 mol/dm ³ kénsav	5 h	48 - 100% konverzió	[97]
150 - 190°C	3 - 9 mol/dm ³ kénsav	15 min - 12 h	100% konverzió (3M, 190°C, 1 h)	[98]
70 - 100°C	7 - 13 mol/dm ³ salétromsav	4 - 96 h	60 - 100% konverzió	[99]
88 - 120°C	2 - 8 mol/dm ³ salétromsav + DMSO	30 - 200 min	30 -100% konverzió	[100]
88 - 140°C	34 - 50%-os kénsav + 0,83 mol/dm ³ foszforsav + DMSO	30 - 180 min	97% konverzió (140°C, 140 min)	[101]
30°C	96% kénsav	5 - 120 min	? nem cél a teljes bontás, oldódás csak >60 min	[102]
100 - 140°C	7,5 M kénsav	5 h - 4 nap	80 - 90% TPA hozam	[103]

Ahogy az a táblázatban látható, a savas hidrolízis döntően az oldószer víz forráspontja körül lejátzott, tipikusan nem nyomás alatti technológia. A megfelelő konverzióhoz rendkívül tömény savas oldatokra van szükség.

Külön kategóriát képviselnek a katalitikus mennyiségben savat alkalmazó hidrolitikus eljárások. Érdekes és viszonylag friss példa *Yang* és társainak 2021-es munkája. [104] A kutatók a reakció termékeként is fejlődő tereftálsavat használták a PET hidrolízisének katalizálására. 180-220°C-on 60 és 240 perc közötti reakcióidővel végeztek kísérleteket, ebből kiemelendő, hogy 220°C-on 180 perc alatt teljes konverziót értek el. Nem végeztek TPA adagolás nélküli kontrollkísérletet, így az, hogy a TPA katalitikus hatása mekkora, nem dönthető el egyértelműen.

Ennél is különlegesebb körülményeket alkalmaz *Li* és társainak munkája [105]. A hidrolízist szuperkritikus CO₂-dal és SO₄²⁻/TiO₂ szilárd savkatalizátorral kísérelték meg gyorsítani. Előbbi a PET duzzadását okozza, amivel hozzáférhetőbb lesz a jelen lévő víznek és hidrogénionoknak,

utóbbi az eddigi példákhoz hasonlóan a savas katalízisről gondoskodik. 160°C-on 15 MPa nyomás mellett 12 h alatt a polimer teljes degradációját figyelték meg.

Összegezve a savas hidrolízishez kapcsolatos tapasztalatokat, viszonylag robusztus technológiáról beszélünk, és az összes rivális (kivéve az enzimátikus depolimerizáció) PET bontási technológia közül a legalacsonyabb nyomáson és hőmérsékleten folytatható a reakció. Gyakorlati alkalmazása azonban jelenleg nehezen elképzelhető, mert csak nagyon tömény oxidatív savak képesek megfelelő közeget biztosítani a kellő sebességhez. Ez korrozív és veszélyes közeget jelent. Közös motívum ezen kívül, hogy a TPA kinyeréséhez az oldatot semlegesíteni kell, szűrni, lúggal extrahálni, ismért szűrni, majd újra savval kicsapni. Ez számos technológiai lépés, ráadásul nagy mennyiségű magas szervesetlen sótartalmú szennyvíz keletkezésével jár.

Vannak arra irányuló kísérletek, hogy az erőteljesen savas közeg helyett a sav csupán katalitikus mennyiségben legyen jelen, azonban egy-két kuriózumnak tekinthető munkát leszámítva nem elterjedt ez a módszer sem.

2.6.7. Lúgos hidrolízis

A lúgos hidrolízis során a PET-et jellemzően 4-20%-os alkáli-hidroxid oldatban bontjuk. [68] A folyamat közvetlen terméke a TPA alkáli-sója, valamint etilén-glikol. A lúgos hidrolízis a legnépszerűbb a hidrolitikus utak közül, ahogy az a publikációk számából látható (több, mint 20 publikáció, ebből két szabadalom), köszönhetően a lúgos közeg erőteljes katalitikus hatásának. Bár a lúgos hidrolízis körülményei némivel érellyesebbek, mint a savas hidrolízis esetében, jóval kisebb töménységű oldatokra van szükség, így összességében megvalósíthatósági szempontból reális kompromisszumot jelent. A keletkező TPA egyből oldatba kerül a lúggal való reakcióban, ami egyrészt segít a reakció előrehaladásában, másrészt eggyel kevesebb preparációs lépést jelent a savas hidrolízishez képest. A TPA kinyerésére több megoldás is adódik (szűrés, desztilláció) az elvárt tisztaságtól és a ráfordított energiától függően. [106]

A könnyebb áttekinthetőség érdekében az irodalomban fellelhető fontosabb, PET lúgos hidrolízisét taglaló kísérletek legfontosabb paramétereit foglaltam össze az 2. táblázatban.

2. táblázat PET lúgos hidrolízisére irányuló kísérletek az irodalomban. MW: mikrohullámú besugárzás, UW: ultrahangos besugárzás, PTC(A): fázistranszfer-katalízis (kvaterner ammónium-só), PTC(P): fázistranszfer-katalízis (kvaterner-foszfóniumsó), FAA: felületaktív anyag

Hőmérséklet	Közeg	Reakcióidő	Konverzió/TPA hozam	Hivatkozás
180 - 320°C	3 - 10% NaOH v KOH	1 - 10 h	97% hozam	[107]
60°C	2,8 mol/dm ³ NaOH	2 - 4 h	10 - 26% konverzió (nem TPA, csak oligomer)	[108]
21°C	2,5 mol/dm ³ NaOH + 0,1% FAA	11 - 220 h	50 - 57% konverzió	[109]
120 - 160°C	0,8 - 3,2 mol/dm ³ KOH	50 - 120 min	30 - 92% hozam	[110]
70 - 95°C	5 - 15% NaOH + PTC(A)	5 - 6 h	90 - 98% hozam	[111]
120 - 200°C	1,125 mol/dm ³ NaOH	1 - 7 h	33 - 97,9% hozam	[112]
99°C	1,25 - 5% NaOH	2,5 h	85% hozam	[113]
60 - 80°C	1,7 mol/dm ³ NaOH + PTC(P)	1,5 - 4 h	55-96% konverzió	[114]
60 - 100°C	1,67 mol/dm ³ NaOH + PTC(A) vagy PTC(P)	1,5 - 4 h	20 - 90% konverzió	[115]
90 - 180 °C	UW, 1,25 mol/dm ³ , 5 - 10% PTC(A)	0,5 - 2 h	15 - 100% hozam	[116]
90°C	UW, 2,5 - 15% NaOH + PTC(A)	1 h	35 - 99% hozam	[117]
90°C	10% NaOH + PTC(A)	45 min	100% konverzió	[118]
90°C	11 mol/dm ³ NaOH	9 h	97% hozam	[119]
120 - 180°C	PET-PVC alapag., 1 mol/dm ³ NaOH	2 - 48 h	98% hozam	[120]
160°C	víz, NaOH, folyamatos!	1 - 6 min	97% hozam	[121]
50 - 80°C	20 - 100% EtOH: 5 - 15%-os NaOH _(aq)	10 - 20 min	57 - 93% konverzió	[122]

2. táblázat *folyt.*

Hőmérséklet	Közeg	Reakcióidő	Konverzió/TPA hozam	Hivatkozás
90 - 100°C	4 - 6 mol/dm ³ NaOH	35-45 min	88 - 93% hozam	[123]
90 - 110°C	2 - 8% NaOH + PTC (speciális: W-tart.)	2-5 h	30 - 100% konverzió	[124]
60 - 100°C	1,5 mol/dm ³ NaOH + FAA	10-60 min	10 - 100% polimer - súlycsökkenés	[125]
80 - 100°C	1,75 mmol/dm ³ NaOH + PTC(A)	4 h	93,5% hozam	[126]
120 - 150°C	0,5 mol/dm ³ NaOH	4 h	66 - 98% hozam	[127]

A táblázatban látható, hogy a lúgos hidrolízis szükséges reakcióideje óras nagyságrendbe esik. A lúg mellett sok esetben katalizátort is alkalmaznak, hogy csökkentsék ezt a reakcióidőt.

Az *Web of Knowledge* adatbázisában fellelhető, illetve áttekintő cikkekben említett legkorábbi publikációk a témában a savas hidrolízishez hasonlóan ez esetben is széles paramétertartományt felölelő szabadalmak. *Lazarus* és társainak szabadalma [107] az 1960-as évekből származik, és az egyik legtipikusabb PET-tartalmú hulladék, PET-Nylon-6 (poli-kaprolaktám) keverékszálak depolimerizációját írja le. A szabadalom szakaszos, laboratóriumi kísérletekre alapozva védi le magát a lúgos hidrolízis folyamatát és a kapcsolódó műveleti lépéseket. Ez a terület azonban a korábban bemutatott metanolízishez és hidrolízishez képest kevesebb érdeklődésre tartott számot; a kronológiában következő publikáció, *Collins* és társainak munkája [108] csak a 90-es években született meg. A lúgos hidrolízis közepesen tömény lúgoldatokat használ, és a reakcióidő így is ritkán alacsonyabb fél óránál, ahogy az a 2. táblázatban látható. A mechanizmust vizsgáló kutatások eredményeként már a 2000-es évek elején felismerték, hogy ez leginkább a reakció heterogén jellegéből fakad; a polimer nem elegyedik a vízzel a lúgos hidrolízis hőmérséklet-tartományában, a hidrolitikus reakciónak csak a határfelület elérhető. [110] Ennek a felismerésnek következménye, hogy az egyik legjelentősebb fejlesztési irány a területen a katalitikus hatást kifejtő hidroxidionok hatékony transzportja a fázishatárfelületre. Ezt jól jelzi a 2. táblázatban is látható számos, fázistranszfer-katalízissel foglalkozó publikáció. A fázistranszfer-katalizátorok két fő csoportja a kvaterner ammónium-, illetve foszfóniumsók. Több, ezzel foglalkozó publikáció kiemeli, hogy nem figyelhető meg az

aktiválási energia jelentős változása a fázistranszfer-katalizátor hozzáadására, vagyis a katalizátor valóban csak a már említett transzporton keresztül gyorsítja a reakciót. [114], [126]

Különleges csoportot képeznek azok az eljárások, ahol a polimer előkezelése után kerül sor a lúgos hidrolízisre. *Chen* és társai [128] γ -valerolakton-t [GVL], egy biomasszából szintetizálható oldószert használtak a PET duzzasztására és oldására. Miután 1 h-n keresztül duzzasztották a polimert a GVL-ban, 170°C-ra melegítették az elegyet, amitől a PET feloldódott. Ezek után 90°C-on 15%-os NaOH-dal végzett hidrolízis teljes konverziót valósítottak meg, amit a polimerszálak jó hozzáférhetőségének tulajdonítottak. *Li* és társai [129] szilárd $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -dal extrudálták a PET-et 270°C-on 25 percig, ezek után hideg vízbe engedték az elegyet, ami a víz felforralása után 5 perc alatt hidrolizált el teljesen, 89%-os TPA hozam mellett. Szintén extrudert alkalmaztak *Biermann* és társai [121], azonban ők a víz-befecskendezést is az extruderben valósították meg, ezzel teljesen folyamatos bontási eljárást kapva. 1-5 perces tartózkodási idővel dolgoztak, a szilárd NaOH-os koextrudálás 160°C-on, a vizes befecskendezést követő hidrolízis pedig 80°C-on játszódott le, így 97%-os TPA hozamot értek el. A vizes bekeverést követően a keletkező NaOH-víz arány körülbelül 1:4, ami egy fokozott korróziós stresszt jelent az extruderben, így a gyors reakció ellenére méretnövelhetősége, hosszútávú gazdaságos üzemeltethetősége a legtöbb lúgos hidrolitikus eljáráshoz hasonlóan egyelőre kérdéses.

Összegezve, a lúgos hidrolízis jellemzően mérsékelt magas hőmérsékleten (90-160°C-on), közepesen magas-magas lúgkoncentráció (1-10 mol/dm³) mellett 0,5-4 órát igénybe vevő bontási folyamat. A reakció terméke a tereftálsav sója, amiből maga a tereftálsav egyszerűen kinyerhető. Az irodalomban döntően szakaszos eljárások találhatók, az utóbbi két évtized fő kutatási fókusz a fázistranszfer-katalízisen keresztül megvalósított sebességnövelés. Az eljárás-csoport előnyei közé tartozik a mérsékelt hőmérséklet, a mérsékelt energiát kívánó termékviszanyerés (nincs szükség desztillációra a tereftálsav kinyeréséhez), a vizes közegben való munka lehetősége. Hátrányai között említhető a magas lúgkoncentráció miatti várható jelentős korrózió, a technológia jelenlegi fejletlensége, a katalizátorok esetében pedig nincs számottevő információ arra vonatkozóan, hogy mennyire érzékenyek a kevésbé tiszta hulladékokban potenciálisan jelentkező szennyezőkkel szemben. Elsősorban a technológia jelenlegi fejletlensége és a korrozív közeg miatt gyakorlati alkalmazása jóval távolabbinak tűnik, mint a glikolízis vagy a metanolízis esetében.

2.6.8. Semleges hidrolízis

A hidrolitikus depolimerizációs eljárások klasszikus felosztásának harmadik csoportját képviselik a semleges közegű eljárások, melyekben nem alkalmazunk számottevő savas vagy lúgos közeget. [68] A fontosabb, irodalomban fellelhető, vonatkozó publikációk főbb paramétereit a 3. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat *Neutrális hidrolízissel foglalkozó kísérletek az irodalomban. AG: autogén, nem meghatározott mértékű nyomás; víz (l, g, sc): folyékony, gőznemű, szuperkritikus állapotú víz; FAA: felületaktív anyag, PTC: fázistranszfer-katalízis, MW: mikrohullámú besugárzás, depolimerizáció itt: bontás oligomerekig (nem definiált termék), konverzió: bontás monomerig; ?: a cikk nem közli az adatot*

Hőmérséklet, nyomás	Idő	Közeg	Depolimerizáció/ Konverzió /TPA hozam	Hivatkozás
350°C, AG	3 h	víz (l), TiO ₂	81% hozam	[130]
200 - 300°C, 15 - 50 atm	2 h	víz (g), folyamatos	?	[131]
250 - 280°C, AG	100 min - 5 h	víz (l)	100% konverzió (265°C, 5 h?)	[132]
250 - 280°C, AG	45 min	víz (l), Zn-acetát, Zn-, és Na-sók	100% konverzió?	[133]
220°C, 1, 1,82 MPa	2 h	víz (l)	100% konverzió	[134]
140 - 170°C, AG	3 h	víz (l) + xilol + FAA, KOH, Zn- Ac	?, 0 - 20% vízzoldható fázis	[135]
225 - 270°C, AG	10 - 50 min	víz (l)	100% konverzió	[136]
135 - 205°C, 4 - 13,5 atm	6 h	víz (l)	1,7 - 99% depolimerizáció (oligomerré)	[137]
250 - 420°C, AG	10 - 70 min	víz (l)	30 - 80% hozam	[138]
300°C, AG	10 min	víz (l)	35 - 100% hozam	[139]
100 - 250°C, AG	120 min	víz (l)	0 - 90% konverzió	[140]
220 - 300°C, AG	5 - 60 min	víz (l) + Zn-Ac	75 - 83% hozam	[141]

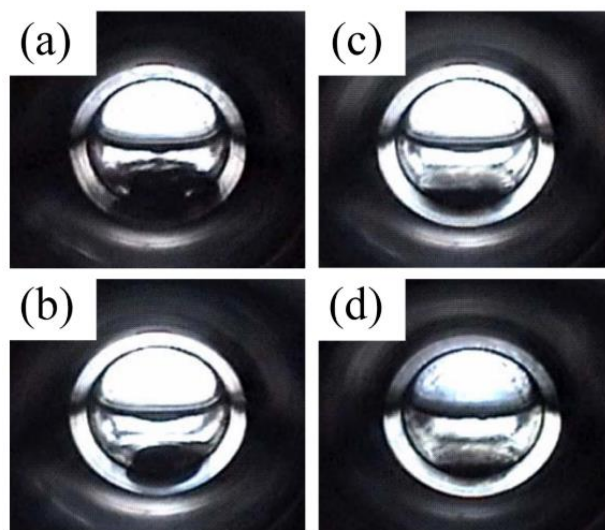
3. táblázat *folytatás*

Hőmérséklet, nyomás	Idő	Közeg	Depolimerizáció/ Konverzió /TPA hozam	Hivatkozás
130 - 160°C, AG	1 - 4 h	víz (l) + PTC(speciális: W- tart.)	75 - 99% hozam	[142]
205°C, AG	1 - 4 h	víz (l), felületmód. plazmával	99% depolimerizáció	[143]
300-385°C, 30 – 100 MPa	1 - 60 min	víz (l, sc)	62,9 - 93,5% hozam	[144]
240°C, 2,3 - 3 MPa	15 - 30 min	víz (l), 1% HCl, MW	100% konv (1% HCl)	[145]
250°C, 1,2 - 4 MPa	90 min	víz, tovább-bontás enzimatikusan	85% hozam	[146]
170 - 230°C, AG	10 - 40 min	víz (l) + ZSM-5 (zeolit) + MW	5 - 100% hozam	[147]
165 - 245°C, 3 – 4 MPa	120 - 180 min	tengervíz (l) + szervetlen sók	80 - 98% hozam	[148]
250 - 350°C, AG	30 - 60 min	víz (l) + PP vagy cellulóz	48 - 100% hozam	[149]
200°C, AG	3 - 24 h	víz (l)	86 - 98% hozam	[150]
220 - 280°C, AG	20 - 60 min	víz (l) + Ni/Al ₂ CO ₃	9,7 - 93,12% hozam	[151]
190 - 400°C, 1 - 35 MPa	30 - 120 min	víz (l, g, sc)	39 - 90% hozam	[152]
400 - 550°C, 30 MPa	1 min	víz (sc)	41 - 78% hozam	[152]
195 - 210°C, 5 – 15 MPa	3 - 8 h	víz (l) + ZSM-5 + scCO ₂ duzzasztás	37 - 72% hozam, 74% CO ₂ -dal	[153]
210°C, 1,7 MPa	4 h	víz (l) + Zn-ac	93 - 95% hozam	[154]
400 - 570°C, AG	50 - 150 s	víz (l)	25 - 90% hozam	[155]
250 - 310°C, 1,5 - 16,5 MPa	12 min	víz (l), folyamatos	94% hozam	[156]

A legelső publikációk ebben az esetben is széles spektrumú szabadalmak. *Chambret* és társainak szabadalma [130] gyártási hulladék újrahasznosítására szól, így az elsődleges újrahasznosítási eljárások riválisa lehetett volna lényegében. *Mandoki* szabadalma [131] jóval

általánosabb, poliészterek semleges hidrolíziséről szól. Érdekessége, hogy ez a rendkívül kevés folyamatos eljárás egyike, amiben a műanyag folyamatos betáplálása egy extruder segítségével történik; a víz pedig gőz formájában reagál a polimerrel. Gazdaságossága kérdéses, hiszen nem terjedt el, hiszen a bejegyzés korszakában kevés motiváció volt a költséges újrahasznosítási eljárások alkalmazására. A táblázatból látható, hogy a semleges bontási eljárások paramétertartománya igen széles, jellemzően 200-350°C között, és szaturációs nyomás felett játszódik le a polimer hidrolízise. A tipikusan órás nagyságrendű bontási időt többek között katalízissel [135], [141], [151], [153], mikrohullámú kezeléssel [145], felületkezeléssel [143] próbálták csökkenteni a kutatók. A kutatások összehasonlítását nehezíti, hogy számos esetben nem a monomerré konverzió a kísérletek célja, így sokszor sem hozam, sem konverzióérték nincs összehasonlíthatóan szerepeltetve a publikációkban. Szintén nehezíti az összehasonlítást, hogy az alapanyag polimerizációfoka jelentősen befolyásolja a PET viselkedését, fizikai tulajdonságait, így végső soron a teljes bontási folyamat sebességét.

Több kutatás megállapítja, hogy a polimer olvadákfázisba lépése jelentősen gyorsítja a reakciót, arról azonban egymással részben ellentmondó információk találhatók a szakirodalomban, hogy a PET oldódik-e a vízben az olvadást követően. Sato és társai munkájukban [139] azt állítják, hogy a PET oldódása tapasztalható 230°C felett, azonban az egyetlen bizonyítékként hozott képek esetében ez az oldódás nem teljes, ahogy az a 6. ábrán látható.



6. ábra *Víz-PET rendszer fázisainak képe 493 és 523 K között Sato és társainak munkájából kiemelve. [139] A szerzők állítása szerint a PET oldódik a vízben, azonban ezt a képek nem támasztják alá*

Ezzel szemben Pan és társai azt állapították meg, hogy a PET 240°C-on egyáltalán nem oldódik vízben katalizátorok hozzáadása nélkül. [141] Saját továbbiakban bemutatott eredményeink

utóbbi állítást támasztják alá, vagyis azt, hogy a PET maga polimerként nem oldódik még magasabb hőmérsékleten sem a hidrotermális közeget jelentő vízben. Az ellentmondás okaként szolgálhat, hogy a terület sok esetben következtetlenül használja az oldódást, mint kifejezést; bár elegendő idő alatt egy bizonyos hőmérséklet felett a PET monomereire bomlik, ezek pedig feloldódnak a vízben, ez nem a PET klasszikus értelemben vett, fizikai oldódását jelenti. Bár természetesen értelmezhető a folyamat a kémiai oldódás különleges eseteként, a hidrolitikus reakció időigénye miatt a biztosított reakcióidőtől függetlenül teljesen ellentétes következtetésre vonható le azonos körülmények között a pontatlan oldódás-definíció miatt, amennyiben az oldódás egyetlen követelményeként a polimerfázis méretének csökkenését állítjuk. Szerintem félrevezető a hidrolízist magába foglaló komplex folyamatra az oldódás fogalmat használni, ezért a továbbiakban oldódásként egy kémiai szempontból változatlan molekula két fázis közötti anyagtranszportjára fogok csak hivatkozni.

A hidrolízist felületlimitált reakcióként leíró *Campanelli* és társai szerint a reakció heterogén jellegéből fakadóan elektrolitok jelenléte gyorsítja a bomlást a fázishatár-interfész tulajdonságainak befolyásolásán keresztül. [133] Fontos határ a bontási eljárások során a 300°C-os hőmérséklet, ennél melegebb közegben az etilén-glikol már számottevő bomlást szenved el a PET konverziójához szükséges idő alatt. [138] Szintén a folyamat szempontjából kritikus energiaigényt kísérelték meg a szükséges reakcióidőn keresztül mérsékelni *Pereira* és társai. [155] Ha a PET-et a korábban bemutatott folyamatokhoz képest jóval nagyobb, 400-570°C-os hőmérsékleten bontjuk, magas hozam érhető el csupán 1 perc alatt, ezt nevezik a szerzők „gyors hidrolízisnek”. Problémát jelenthet, hogy az etilén-glikol ezen a hőmérsékleten már jelentős bomlást szenvedhet.

Látható, hogy kevés példától eltekintve a terület döntően szakaszos technológiákra alapoz, a technológia éréséhez, gazdaságos üzemeltetéséhez azonban elengedhetetlen a folyamatosítás. [156] Előnynek tekinthető, hogy a korrózió szempontjából legkritikusabb magas hőmérsékletű térben nincs a korróziót erőteljesen fokozó magas vagy alacsony pH, elektrolitok. Szintén előny a víz, mint reakcióközeg alkalmazása. Jelenleg legjelentősebb hátránynak a mindent összevetve magas hőmérséklet és nyomás alkalmazásának szükségessége [157], illetve az ebből következő magas energiaigény; a döntően szakaszos kísérletek; a sok esetben nem meggyőző tisztaságú termékek [66] jelentik.

2.7. Hőhasznosítás

A *negyedleges újrahasznosítás* (kvaterner újrahasznosítás) vagy hőhasznosítás a műanyag hulladék kontrollált körülmények között történő égetését takarja. Népszerűségének fő oka, hogy egyszerű és rugalmas alapanyag tekintetében, valamint energiamérlege pozitív. Nem orvosolja ugyanakkor a műanyag hulladékok jelentette problémakör egy jelentős részét: anyag-visszanyerésre nem alkalmas, és nem kerüljük el sem a szén-dioxid, sem bizonyos toxikus gázok környezetbe kerülését sem; bár utóbbi tekintetében korszerű füstgáz-tisztító rendszerekkel lehetséges a környezeti kockázat mérséklése.

2.8. Az irodalmi tapasztalatok összegzése

A PET újrahasznosítására számos lehetőség kínálkozik. A mechanikai újrahasznosítás jelenleg a legmeghatározóbb, kompetitív ára, hatékonysága tiszta áramokra, technológiai érettsége miatt széleskörűen használt eljárás. Fontos tényező jelenlegi piacképessége szempontjából a főként PET csomagolást alkalmazó multinacionális vállalatok stratégiája, ebben egyre hangsúlyosabbak a fenntarthatósági szempontok, ez pedig jelentősen növeli a jó minőségű újrahasznosított PET iránti keresletet [34]. A jogalkotói oldal is aktívan erősíti a műanyag-újrahasznosítás piaci pozícióját; példának okáért itt említendőek az Európai Unió korábban már idézett irányelvei a csomagolóanyagok és csomagolási hulladékokra vonatkozóan [24], a hulladék-keretirányelv [23], vagy éppen az Unió 2019/904-es irányelve, ami az újrahasznosítási ipar számára jó minőségű alapanyagok biztosítása érdekében előírja a tagállamoknak a betétdíjas rendszer [DRS] bevezetését 2029-ig [158]. Az is látható az irodalomból, hogy önmagában a mechanikai újrahasznosítás hatékony, de nem teljes megoldás minden, jelentős PET-tartalmú hulladékáramra.

A kémiai eljárások közül jelenleg legelőrehaladottabb a metanolízis és a glikolízis. Mindkét technológia képes a monomerek nagy hatékonyságú előállítására, és az első, ezen technológiákra alapuló üzemek már építés alatt állnak. Mindkét technológia katalitikus, és elsősorban tiszta hulladékáramokra ismert a hatékonyságuk. A kémiai újrahasznosítás szempontjából releváns, szennyezettebb áramok esetén teljesítményük kérdéses, különös tekintettel a katalizátorok potenciális érzékenységre.

A hidrolízis intenzív fejlesztés alatt álló, de fejletlenebb technológia. A savas hidrolízis gyakorlati relevanciája robusztussága ellenére alacsony, tekintettel a rendkívül tömény savoldatokra, melynek alkalmazását megköveteli. A lúgos hidrolízis esetében szintén rendkívül

korrozív közeggel dolgozunk, azonban a savas hidrolízisnél kisebb töménységű oldatokra van szükség.

A semleges hidrolízis esetében sok esetben a két másik hidrolízis-útnál erélyesebb körülmények alkalmazására van szükség; ugyanakkor elkerüljük a rendkívül korrozív körülményeket a reaktorban. A semleges hidrolízis esetében a korábbiakhoz hasonlóan szinte csak szakaszos eljárásokkal kapcsolatos publikációk találhatók.

Különleges formája a hidrolízisnek a biodegradáció, azaz az enzimatis hidrolízis. Környezetbarát, hiszen közönséges körülmények között lejátszódik, viszont rendkívül lassú. Szerepe valószínűleg nem a gyártás irányába haladó monomerek előállításában lesz.

Az amino-, és ammonolízis N-atomok bevitelét is jelenti az eredeti monomerekre, vagyis az eljárással nem a monomereket, hanem egyéb vegyipari intermediereket lehet nyerni. A technológia alkalmazását akadályozza a korrozív közeg ez esetben is; jelenleg rendkívül kezdetlegesnek számít.

Az irodalomban ritkán vizsgált terület a szennyezések hatása a technológiák stabilitására nem csak termékminőség, de üzembiztonsági szempontból is. Számos esetben a szennyezőkkel szembeni robusztusság ellenőrzésének hiánya a laboratóriumi kísérletek méretskálájának korlátaiból fakad, ilyen vizsgálatokra ez a dolgozat sem terjed ki. Ugyanakkor célszerű a gyakorlati relevancia szempontjából kritikusan értékelni azokat a laborméretben rendkívül sikeres technológiákat, amik olyan lépéseket, megoldásokat tartalmaznak kulcsfontosságú pontokon, melyek esetében legalábbis felmerül nem, vagy nehezen kiküszöbölhető kitettség a PET-hulladékáramokban előforduló egyéb anyagokkal szemben. Ilyen, problémás lépések lehetnek példának okáért katalitikus lépések vagy az extrudálások. Ugyan önmagában a szennyezettebb áramokra való érzékenység nem jelenti a technológia teljes feleslegességét, mindenféleképpen korlátozza alkalmazhatóságát azon szennyezett áramok esetén, melyek feldolgozása jelenleg a kémiai újrahasznosítási eljárások legfontosabb feladata volna.

2.9. Kutatási célok az irodalom alapján

A semleges közegű hidrolízis az irodalom alapján egy potens újrahasznosítási út a jelenleg nehezen feldolgozható áramok esetén. A módszer ipari méretre még nem felskálázott, a magas hőmérsékletű térben nincs korróziót elősegítő sav vagy lúg; a víz pedig hozzáférhetőbb és olcsóbb közeget jelent a rivális kémiai újrahasznosítási technológiákban használt metanolnál, vagy az etilén-glikolnál. A hidrolízis rugalmas, olyan áramok feldolgozását is lehetővé teszi,

ami metanolízissal vagy glikolízissal jelenleg nem reális. Szintén cél a nemkatalitikus reakcióvezetés vizsgálata, ezzel nagyobb robusztusságot biztosítva a szennyezőkkel szemben. A semleges hidrolízis fő komparatív hátrányát az irodalmi tapasztalatok alapján a hosszú bontási idő, rossz hatékonyság jelenti. A gyorsítást segítheti az oldószerközeg folyamatos cseréje, hiszen az irodalom leírja, hogy a hidrolízis kevés víz jelenléte mellett egyensúlyra vezet [132], limitje az oldhatóság. Az irodalomban kevés a nem szakaszos üzemeltetéssel foglalkozó kutatás, az ezzel kapcsolatos információk kulcsfontosságúak a gazdaságilag megvalósítható méretnöveléshez.

Munkámban félfolyamatos eljárást fejlesztettem a PET semleges közegű hidrolízisére. A félfolyamatos reaktorrendszer egyedi lehetőséget jelent a hidrolitikus folyamat megismerésére. Elkülöníthetővé válik a polimer:víz arány és a nyomás hatása a szakaszos kísérletekkel ellentétben; jól vizsgálható emellett a bontási reakció időbeni előrehaladása. A folyamatos oldószercseréje elősegítheti a gyorsabb lefutást amennyiben az anyagtranszport jelentős limitációt jelent a bontási folyamatban; megismerhetővé válik a komplex bontási folyamat bizonyos részlépéseinek egymáshoz viszonyított relatív sebessége.

Vizsgálati tartománynak a 250-300°C-os tartományt választottam, ez az irodalmi tapasztalatok alapján szakaszos kísérletekben 10 perc-1 órás bontási időt jelentett. A hőmérséklettartomány ilyen módon való kijelölésével elkerüljük az általunk nem vizsgált, de értékes termék etilén-glikol bomlását, de már abban a tartományban dolgozunk, ahol a PET vélhetőleg olvadékalapotban van a reaktorban. A nyomás hatását a 10-30 MPa tartományban vizsgálom, ez elegendő arra, hogy a teljes vizsgálati tartományban a víz folyadék halmazállapotban legyen jelen. A kutatás kimondott célja, hogy az emelt hőmérsékletű közeg, a reaktor ne tartalmazzon az alapanyagon és vízen kívül semmit, ezzel minimalizálva a korrózió szempontjából kritikus szakasz korróziós terhelését; illetve jobb rugalmasságot, robusztusságot biztosítsunk a potenciálisan katalizátormérget tartalmazó hulladékoknak a technológia későbbi fejlesztése során.

3. Felhasznált anyagok

A kísérletek alapanyagaként az Eastman Chemical Company Eastar MN211 típusú PET polimer granulátumát (belső viszkozitás: $0,75 \pm 0,02$ dL/g) használtam.

A mérésekhez használt ultratiszta vizet a tanszéken elérhető, Purite HP700 kation-anion kombinált ioncserélő oszloppal készítettük, a víztisztítás alapanyagaként frissen desztillált csapvizet használtunk. Az ultratiszta víz vezetőképessége $<0,2$ $\mu\text{S/cm}$.

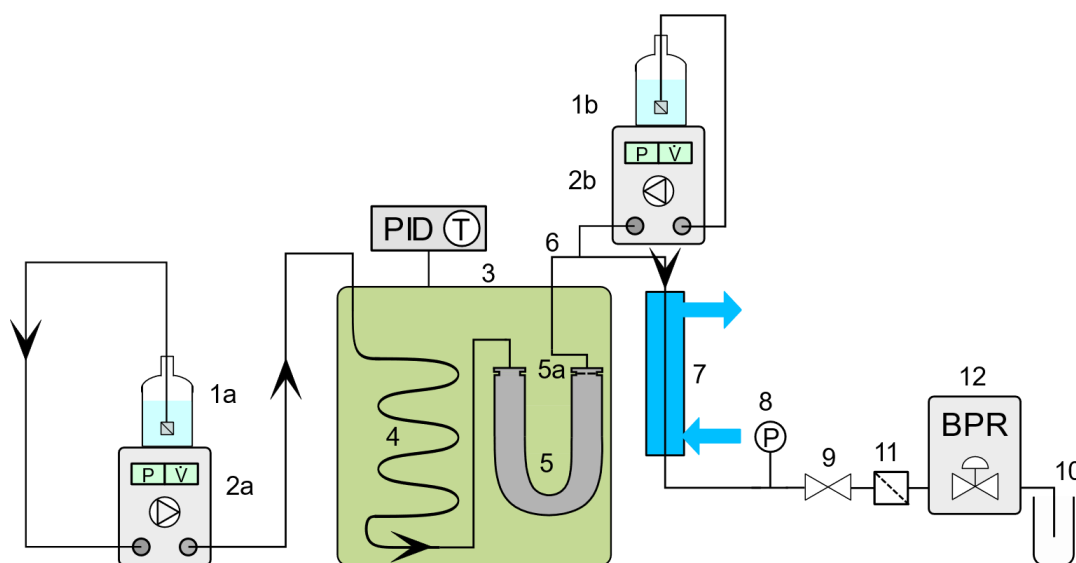
A mikroszemcsés, analitikai tisztaságú NaOH-ot (CAS: 1310-73-2) a segédáramhoz, a technikai tisztaságú 37%-os sósavat (CAS: 7647-01-0), a tartózkodási idő-eloszlás mérésekhez használt szilárd NaCl-ot (CAS: 7647-14-5; 99.5 % tisztaság) a Molar Chemicals Ltd.-től szereztük be. A befagyasztási kísérletekben a termék lecsapásához szükséges technikai tisztaságú, 85%-os foszforsavat (CAS: 7664-38-2) a Reanal Laborvegyszer Kft.-től szereztük be.

A kromatográfiás analízishez használt HPLC-tisztaságú metanolt (CAS: 67-56-1) a Fischer Chemicals Ltd.-től szereztük be. Az 97%-os tisztaságú szilárd ammónium-acetátot (CAS: 631-61-8), a 96%-os tisztaságú, 97%-os ecetsavat (CAS: 64-19-7) és a standardnek használt, >99%-os tisztaságú tereftálsavat (CAS: 100-21-0) a Molar Chemicals Ltd.-től szereztük be.

4. Kísérleti berendezés, analitikai módszerek

4.1. A készülék általános elrendezése

A munka során saját fejlesztésű, félfolyamatos polimerbontásra kialakított reaktorunkat használtam. A korábbiakban poli(bisfenol-A-karbonát) bontását végeztük az egyedi kialakítású, saját tervezésű reaktorrendszerünk segítségével, aminek fejlesztését a 2022. évi TDK konferencián mutattam be. A készülék általános konfigurációjának rajza látható a 7. ábrán.



7. ábra Készülék vázlatos rajza. 1 a, b: főáram (ultratiszta víz), illetve mellékáram (NaOH vizes oldata) tartálya; 2 a, b: HPLC szivattyú; 3: légtermosztát-kemence, 4: előmelegítő szakasz, 5: reaktor, 5a: szűrő, 6: T-csatlakozó, 7: hűtő, 8: manométer, 9: tűszelep, 10: mintagyűjtési pont, 11: szinterezett fémszűrő, 12: automata nyomásszabályzó szelep [BPR]

Az 5-ös reaktor tartalmazza a mérés előtt betöltött PET-granulátumot. A felfűtést követően, amikor a készülék elérte a beállított hőmérsékletet, megkezdődik a 2a szivattyúval a mozgó fázis víz folyamatosan áramoltatása, ez az időpont a reakcióidő mérésének kezdete. A PET bomlástermékei beoldódnak az áramló vízbe, így folyamatosan távoznak a reaktorból. Az oldat hűlése közben a termékek egy része kiválna a folyadékból, ezt egy lúgos segédárammal akadályozom meg, amit a 6-os ponton keverek be a 3-assal jelölt termosztált térből távozó termékoldatba. A nyomásszabályzás manuális szabályzás esetén a 9-es tűszeleppel, automatikus nyomásszabályzás esetén a 12-es automata nyomásszabályzó szeleppel (BPR) történik. Mintagyűjtésre a készülék végén, a 10-es ponton van lehetőség. A készülék részletes leírása a Függelékben található.

4.2. HPLC módszer a frakcionált minták analízisére

A kromatográfiás analitikához HPLC-PDA rendszert használtam, a detektálás UV-VIS abszorbancia elvén működött. A kromatográfiához két eluent használtam. Az „A” eluenshez 25mM ammónium-acetátot tartalmazó ecetsavas víz közegű puffert készítettem, úgy adagolva az ecetsavat, hogy a puffer pH-ja 4,7 legyen. A puffer és metanol 59:41 térfogatarányú elegyét készítettem, majd további ecetsavat adagoltam, hogy a keverék pH-ja 3 legyen, így kaptam az „A” eluent. A „B” eluent az A-eluenshez használt puffer és metanol 1:1 térfogatarányú elegyeként kaptam, ezúttal azonban nem alkalmazva a második savadagolási lépést.

A mérések során vett mintákat a „B” eluenssel hígítottam úgy, hogy a TPA-koncentráció a detektor mérési tartományába essen.

A kromatogramokon a TPA azonosítása retenciós idő alapján, standarddel való összehasonlítás útján; valamint a PDA-ban felvehető abszorpciós spektrum alapján, mind a standard mérése során, mind az irodalomban fellelhető spektrummal összevetve történt. A kvantitatív analízishez analitikai standard segítségével 7 pontos kalibrációs sort készítettem az 5-1025 mg/l-es koncentráció-tartományban. A rendszer stabilitását minden mérési sor esetében standardek szűrőpróbaszerű újra-injektálásával ellenőriztem.

A kromatográfiás rendszer, módszer, kalibráció részletes leírása a Függelékben található.

5. Eredmények

5.1. Stabilitáskereső mérések

A munka kiindulópontja a rendszer adaptálása volt PET alapanyag feldolgozására, illetve a stabil üzemhez szükséges paraméterek beállítása. A stabil üzem megteremtéséig a nyomást manuálisan szabályoztam a 9-es tűszeleppel, a készülék 7. ábrán látható elrendezéséhez képesti különbség, hogy ezeknél a méréseknél volt bekötve a BPR.

A betöltött alapanyag Eastar MN211 PET granulátum volt, ebből 0,5 g-ot használtam a mérések során. A folyadékáramok térfogatárama állandó 1-1 ml/min volt. A stabilitáskereső méréseket 300°C-on, 12 MPa-on végeztem. A készülék végén jelentkező folyadék-terméket egy közös frakcióba gyűjtöttem a teljes mérés során. A mérések részletes leírása megtalálható a Függelékben.

A hidrolitikus reakcióban a PET monomereire, tereftálsavra és etilén-glikolra bomlik. A stabil üzem megteremtéséhez kulcsfontosságú, hogy a termékek közül a vízben rendkívül gyengén oldódó TPA ne váljon ki a készülék vezetékeiben. Szobahőmérsékleten mindössze 0,0017 tömegszázalékos a tereftálsav telített vizes oldata [159], ezzel szemben már a kísérleteim hőmérséklet-tartományának alsó szélén, 250°C-on is 10,5 tömegszázalék ez az érték [160], ez 4 nagyságrend különbség. A stabilizálásra a 2022-es TDK konferencián bemutatott munkámban szereplő lúgos segédáramos stabilizálást választottam, vagyis a 7. ábrán látható mellékáram a méréseim esetében NaOH vizes oldata volt. A lúgos segédáram a termékoldattal elkeveredve söt képez, ennek oldhatósága nagyságrendekkel a TPA oldhatósága felett van, egy nagyságrendbe esik a reaktorban várható legnagyobb, a reakció hőmérsékletéhez tartozó telítési TPA koncentrációval. [161] A mellékáram alkalmazása biztosítja, hogy a bomlási reakciót magát nem befolyásolja az adagolt lúg, hiszen már csak a magas hőmérsékletű térből való távozást követően, szobahőmérsékletű oldatként kerül bekeverésre, a bontási reakció lefolyására nincs hatással. Emellett a készülék egy minimális szakaszon van csupán kitéve a magas (250-300°C) hőmérséklet és magas pH együttes jelenléte okozta erőteljes korróziós stressznek. A lúgos stabilizálás előnye, hogy a TPA-tartalom kinyerése a termékoldatból egyszerű savanyítást követő szűréssel megvalósítható.

A bekeverési pontban tapasztalható bázis-TPA arány határozza meg azt, hogy a készülék kiválásmentesen üzemeltethető-e. Az arány két szabadon befolyásolható tényező eredménye. Megválasztható a mellékáram térfogatárama, illetve koncentrációja. A térfogatáramot minden

esetben a főáram térfogatáramához kötöttem, ez valószínűleg segíti a bekeverési pont áramlási képét, a bekeverés jellegét állandóan tartani. Így a koncentráció megválasztásával alakítottam ki a stabil üzem feltételét.

A koncentráció megválasztása során először mérlegelt választás a TPA-val sztöchiometrikus lúgmennyiséget adó töménység. Ebben azonban nehézséget okoz, hogy a félfolyamatos üzemből fakadóan nehéz előre megjósolni a TPA felszabadulásának időbeli lefutását. Az várható volt, és a későbbi méréssel igazolásra is került, hogy a lefutás jellege miatt a teljes mérésre vetített várható átlagos TPA-koncentrációnál nagyságrendekkel nagyobb TPA koncentráció-érték jelentkezik a keletkezési görbe maximumában. A maximum értékét a lefutás ismerete nélkül nem lehet megbízhatóan becsülni, emellett a készülék legtöbb pontján az áramlás lamináris (62-77,5 Re-szám a vezetékek reaktort követő szakaszát kitevő 1/8" belső átmérőjű szakaszon) a gyenge keveredés is hátráltathatja a stabilizáláshoz szükséges reakciót. Az elméleti becslések rendkívüli komplexitása miatt a szükséges lúgkoncentráció meghatározását empirikusan, előkísérletekkel végeztem.

A stabilitáskereső kísérleteket 300°C-on és 12 MPa nyomáson végeztem. A hőmérséklet kiválasztásának oka, hogy ez a vizsgálati tartomány felső széle, így feltehetően itt a legnagyobb sebességű a TPA keletkezése, vagyis itt várható a legmagasabb TPA-koncentráció az összes mérés közül. Ennek megfelelően az a segédáram, ami ezen a hőmérsékleten képes a stabilizálásra, elvárhatóan az alacsonyabb hőmérsékleteken is megfelelő lesz. A készülék konfigurációja, a mérés menete, az eljárás az általános kísérleti eljárásnak megfelelően történt.

A szükséges lúgkoncentrációt a 4-10 tömegszázalékos tartományban, felező módszerrel kerestem. Amennyiben a lúgkoncentráció alacsonynak bizonyult, az áramlás megindítása után 10-20 perccel opálosodást tapasztaltam a kicsorgó folyadéokban. Ekkor, hogy a teljes eltömődést megakadályozzam, a mellékáram térfogatáramát jelentősen, tipikusan 2-4 ml/min-re emeltem. Ennek hatására az opálosodás néhány percen belül teljesen eltűnt. Elfogadható koncentrációnak azt tekintettem, ahol ilyen beavatkozásra nem volt szükség.

A stabilitáskereső méréseket a bontási folyamat végpontjának tekinthető időpontig végeztem. A végpont meghatározásához öt percenként mintát vettem a készülék végén éppen megjelenő folyadéktermékből, majd kis mennyiségű tömény sósav adagolásával a pH-t 1-esre csökkentettem. Amennyiben még jelentős mennyiségű TPA volt a mintában, fehér csapadékot, opálosodást tapasztaltam. Amikor már ilyen kiválás nem volt megfigyelhető, a termék TPA koncentrációja már olyan alacsony volt, hogy a szintén savadagolási lépéssel kezdődő

preparatív termékkinyerés során már nem választható le több TPA ebből az oldatból. Így ezt a pontot a folyamat végpontjának tekintettem, a mérést nem folytattam tovább.

A kísérletek alapján megfelelő lúgkoncentrációnak 8 tömegszázalékot választottam. Ezzel a lúgkoncentrációval a készülék képes volt a stabil, eltömődésmentes üzemre a választott paraméterek mellett.

5.2. Preparatív mérések

A preparatív mérések fő célja annak meghatározása volt, megvalósítható-e az alapanyag teljes konverziója a készülékben; illetve, hogy milyen mennyiségben és minőségben nyerhető ki a keletkezett termékoldatból a PET főtömegét adó monomer, a TPA. A kísérleteket 250 és 275°C-on végeztem, nyomásnak ezúttal is a stabilitáskereső kísérletek során alkalmazott 12 MPa-t választva.

A termékoldatot a magas pH stabilizálja, így a szobahőmérsékleten gyengén oldódó TPA nagy része leválasztható a termékoldat savanyításával. A preparatív mérésekben ezért a kapott, egy frakcióba gyűjtött termékoldat pH-ját 1-esre csökkentettem tömény sósav adagolásával. A keletkező fehér csapadékot a jobb szűrhetőség érdekében 1-2 óráig öregítettem szobahőmérsékleten, majd az elegyet szűrtem.

Ahhoz, hogy az így nyert hozam értelmezhető legyen, meg kellett vizsgálni a termék anyagi összetételét. Valószínűsíthető, hogy a szilárd csapadék főtömegében TPA. Ennek igazolására a Függelékben részletezett módon NMR-mintát készítettünk. A ^1H -NMR, illetve ^{13}C -NMR spektrumban egyértelműen domináns volt a TPA jele, más szennyező nyomnyi mennyiségben volt jelen, azonban ezek alacsony mennyisége miatt sem a szennyezők anyagi minősége, sem mennyisége nem azonosítható. Az azonban kijelenthető, hogy a szennyező mennyisége nem lehetett nagyobb 0,5-1 tömegszázaléknál, a kapott termék rendkívül tiszta. A továbbiakban ezek alapján a szilárd terméket tiszta TPA-nak tekintem. A termékekből mért NMR-spektrumok és az NMR-minták elkészítésének módja a Függelékben található.

A hozamot minden esetben tömegarányként fejeztem ki, bázisként a betöltött alapanyag feltételezhető TPA-mennyiségét kezelve; ez a fajta hozamdefiníció szokványos a szakterület irodalmában. [152] A TPA-mennyiség becsléséhez feltételeztem, hogy az alapanyag kizárólag szabályos PET-láncokat tartalmaz, a monomerek 1:1 molarányban épültek be a láncba, egyéb idegen anyagot pedig nincs jelen. Ebben az esetben a betöltött alapanyag tömegének ismeretében kiszámítható az elméleti TPA tartalom az 1. egyenletnek megfelelően.

$$m_{TPA,elm} = m_{alapag} * \frac{M_{TPA}}{M_{ism.egység}} = m_{alapag} * 0,8646 \quad (1)$$

Az egyenletben $m_{TPA,elm}$ [g] az alapanyag elméleti TPA-tartalma, m_{alapag} [g] a betöltött polimer tömege, M_{TPA} [g/mol] a tereftálsav mólótömege (166 g/mol), $M_{ism.egység}$ [g/mol] pedig a PET ismétlődő egységének mólótömege (192 g/mol).

A preparatív hozam, Y_p [-] így kifejezve az elméleti TPA-tartalomból:

$$Y_p = \frac{m_{TPA}}{m_{TPA,elm}} \quad (2)$$

ahol m_{TPA} [g] a preparatíván kinyert TPA, $m_{TPA,elm}$ [g] pedig a betöltött alapanyag elméleti TPA-tartalma. Az így kapott preparatív hozamértékeket összegeztem a 4. táblázatban. A táblázatban szintén szerepelnek azon stabilitáskereső mérések adatai, ahol eltömődést egy pillanatra sem tapasztaltam; ezekben a mérésekben az egyetlen különbség a preparatív mérésekhez képest az eltérő (magasabb) segédáram-koncentráció. Annak, hogy ez számottevő hatással lenne a hozamra, kicsi az esélye, így az összehasonlítás indokolt.

4. táblázat *A preparatív kísérletek hozamai, illetve a végponthoz tartozó reakcióidő. MPET-1.x: stabilitáskereső-mérés, MPET-TX: preparatív kísérlet*

Mérés kódja	T [°C]	P [MPa]	Y_p [%]	$t_{vég}$ [min]
MPET-1.1.	300	12	92,32	19,3
MPET-1.3.	300	12	96,35	13,4
MPET-1.4.	300	12	103,0	18,5
MPET-1.5.	300	12	93,29	16,2
MPET-T2	275	12	74,86	54,0
MPET-T3	250	12	79,97	73,3

Minden, a 4. táblázatban feltüntetett mérés esetén a reaktor felnyitáskor üres volt, nem tartalmazott szilárd visszamaradt anyagot, vagyis a konverzió minden esetben teljesnek tekinthető.

A táblázatban feltüntettem a végpontig eltelt reakcióidőt, vagyis az előírt hőmérséklet elérése után, a folyadékáramok elindításának pillanatától a leállításig eltelt időt. A végpont erős ingadozást mutat a választott végpontjelzés mellett, egyértelmű összefüggés a végpontig eltelő reakcióidő, illetve a hozam értéke között nem figyelhető meg az azonos hőmérsékleten végzett mérések esetén. Ez érthető, hiszen a végpont jelzése nem tekinthető közel sem pontosnak, a végpontjelzés eredményét a folyamat több, egymásra is ható, részben sztochasztikus részlépése

befolyásolja. Az kijelenthető, hogy alacsonyabb hőmérsékleten jelentős nagyobb a bontás időigénye.

A 100%-nál nagyobb hozamot magyarázhatja, hogy a hozam származtatott, nem közvetlenül mért mennyiség. Ahogy az 1. egyenletben látható, feltételezésekkel élek a hozam számítása során, és bár ezek reális közelítések, mégis elhanyagolásokat tartalmaznak. Emellett az is látható, hogy a hozam mérési ingadozása jelentős. A magas mérési ingadozás oka lehet a preparatív lépések okozta hiba, például az alapos mosás ellenére a termék felületén maradó abszorbeálódott só, az elégtelen szárítás vagy zárványként megmaradó víz. A kicsi kísérleti lépték azt jelenti, hogy a legjelentősebb, 3%-os maximális hozam-túllépés mindössze 15 mg-os hibát jelent a termék tömegében legalább 17-30 g oldat kezelése során!

A preparatív mérésekből levonható konklúzió, hogy a készülék és eljárás alkalmas stabil, üzembiztos működésre. A termék tereftálsav jó, 70-90%-os hozammal preparatíván kinyerhető már ilyen kis léptékben is (0,5 g betöltött anyag mérésenként), a kinyerés egyszerű savanyítást követő szűréssel megvalósítható. A kinyert TPA tisztasága jó, alkalmassá teszi új polimer-szintézis alapanyagának. Ahhoz azonban, hogy a folyamat lefutásáról, a paraméterek hatásáról információt nyerhessek pontosabb, érzékenyebb és nagyobb időbeli felbontást adó kísérleti módszerre volt szükség. Szintén felmerül kérdésként, hogy miért tapasztalható teljes konverzió mellett alacsonyabb hozam az alacsonyabb hőmérsékleteken, ehhez szintén más mérési módszer szükséges.

5.3. Frakcionált mérések

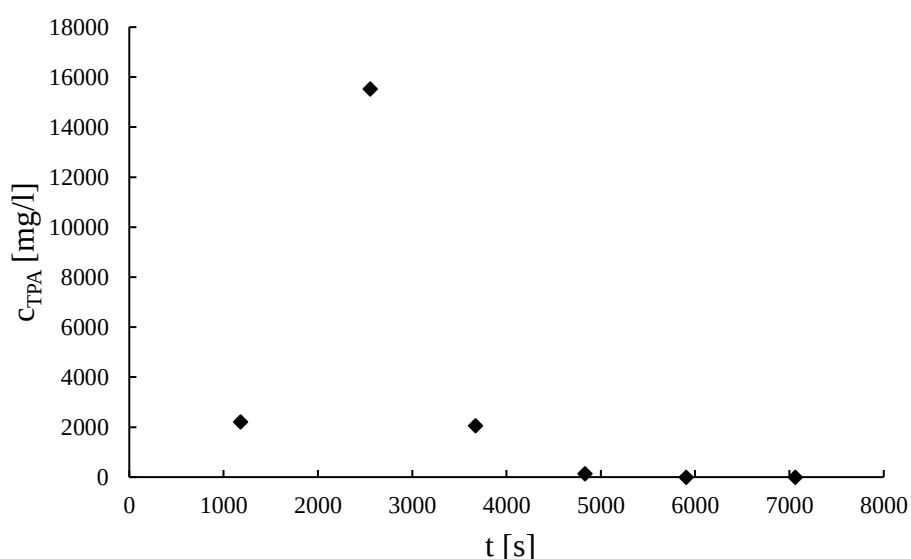
A preparatív mérések nem adtak elegendő információt a folyamat időbeli lefutásáról. A nagyobb időbeli felbontáshoz több részre osztott termékoldat-gyűjtés, frakcionált mintavétel szükséges. A mérési ingadozást csökkentendő alkalmaztam a 7. ábrán látható, 12-essel jelzett BPR-t automata nyomásszabályzásra a mérések során, ezzel a nyomás ingadozása $\pm 0,1$ MPa-ra csökkent. A jelentős preparatív hiba okozta mérési ingadozás csökkenthető volt azzal, hogy a mintakezelést preparatív eljárást helyett közvetlen analitikai módszerre módosítottam. Ehhez a mérés idejét kisebb, néhány perces frakciókra osztottam, majd a frakciókból mintát készítettem, amit HPLC-UV-VIS rendszeren vizsgáltam a 4.2. fejezetben leírtaknak megfelelően. Ezzel a készülék végén tapasztalható TPA-koncentráció-profil kaptam a mérési idő függvényében.

A folyamat frakciókra osztása során a cél az volt, hogy az intenzív változást, meredek görbelefutást jelentő szakaszokon kis frakciók, így nagyobb időbeli felbontás, az alacsonyabb meredekségű szakaszokon nagyobb frakciók legyenek. A feladat nehézségét az adja, hogy a

nem volt ismert a görbe alakja azt leszámítva, hogy valahol maximuma van, illetve a maximum elhelyezkedése sem volt ismert.

A felderítéshez a kijelölt három hőmérséklet-szint, 250, 275, illetve 300°C esetén előkísérletet végeztem 6-8 ekvidisztáns frakcióval; a tervezés alapja a preparatív kísérletekből közelítőleg ismert teljes bontási idő volt a 300°C-os előkísérlet kivételével, ahol a gyors lefutás miatt a preparatív kísérletekben tapasztaltnál képest nagyobb teljes reakcióidőt választottam.

Példaként a 250°C-os előkísérlet során durva mintázással, 20 perces frakciókkal kapott koncentrációlefutást ábrázoltam a 8. ábrán.



8. ábra 250°C-os előkísérletben mért koncentrációk

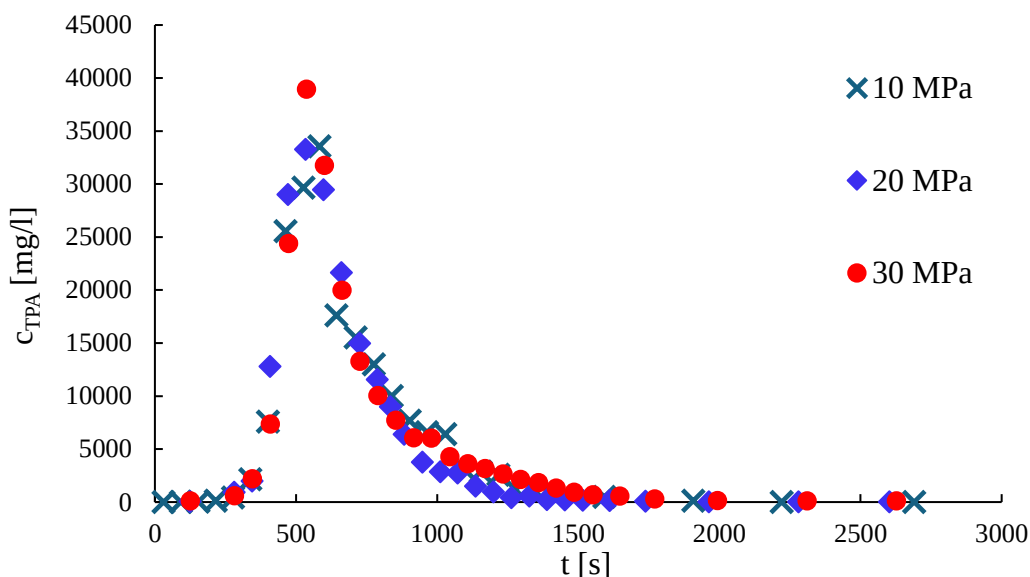
Látható, hogy az előkísérletek önmagukban nem alkalmasak a profil pontos vizsgálatára, ahhoz azonban elegendőek, hogy a maximum időbeli helyzetét jól becsülni lehessen, így egy részletes, tipikusan 26-35 frakcióból álló mintázási terv megfelelően elkészíthető legyen; valamint az intenzív változási szakasz becsült helyével legalább 7-10 frakció ezt a szakaszt vizsgálja.

A részletes mintázással eredetileg kísérleti terv szerint végrehajtott méréseket akartam végezni. Két faktornak a hőmérsékletet, illetve a nyomást választva 2^3 kísérleti tervet választottam; a hőmérséklet esetében 250, 275, illetve 300°C, a nyomás esetében pedig 10, 20, illetve 30 MPa szinteket beállítva. A terv célja a két faktor hatásának vizsgálata volt a folyamat sebességére, lefutására. A folyamatot minden esetben az előkísérletekben meghatározott reakcióidőhöz képest némileg hosszabban terveztem végezni, végpontnak azt az időt választva, amikor a TPA-koncentráció az adott frakcióban már csak a kalibrációs tartomány alsó széléhez közeli érték volt. Ezt a tervet azonban végül elvettem, a hatásokat külön vizsgáltam.

5.4. A nyomás hatása

A felvázolt kísérleti terv elvetésének elsődleges oka a nyomás hatásának várható mértéke volt. Az irodalom szakaszos kísérletekre alapszik, ezért nincs olyan kísérleti adat, amelyben egyértelműen elkülöníthető a polimer:víz arány és a nyomás hatása. A félfolyamatos üzemeltetés lehetőséget nyújt az elkülönített vizsgálatra, hiszen a nyomás számos fontos paramétert befolyásol a szubkritikus közegben (például sűrűség, oldóképesség, víz autoprotolízise). Felmerült azonban, hogy ezek a tényezők mindössze csekély hatást fejtenek ki a bontási reakcióra, ezért a nyomás hatását nem kísérleti tervben, hanem a hőmérséklettől elkülönítve vizsgáltam.

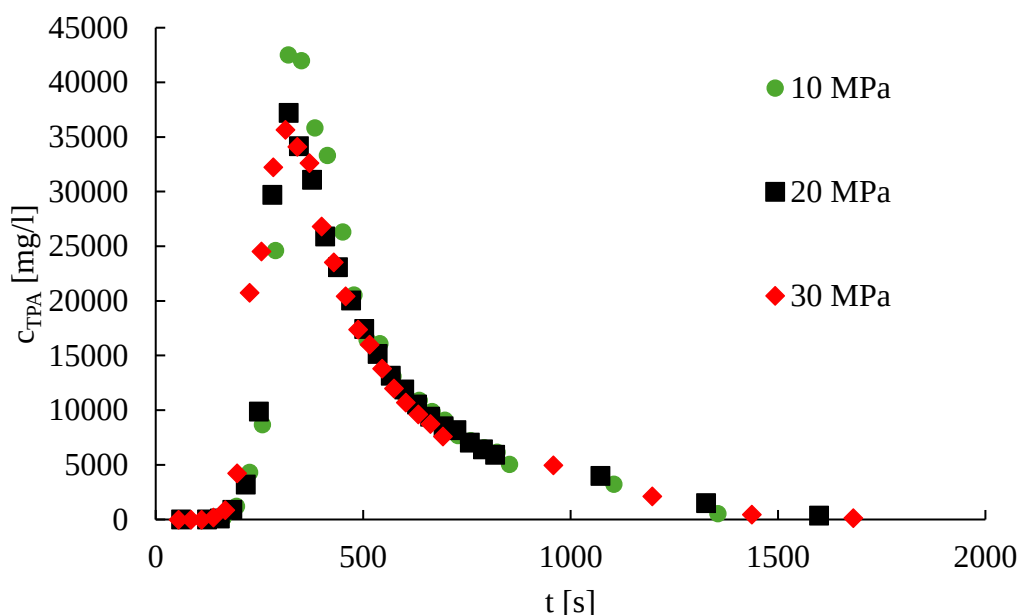
A nyomás hatását két hőmérsékleten, 275, illetve 300°C-on vizsgáltam 10, 20, illetve 30 MPa nyomáson. A frakcionált mérések mintázási tervét a korábban leírtaknak megfelelően készítettem el. A 275°C-on, különböző nyomásokon végzett mérések TPA-koncentrációprofiljai láthatóak a 9. ábrán.



9. ábra Frakcionált mérések koncentrációprofiljai a 275°C-os mérések esetében. *t* a reakcióidőt, vagyis az áramlások megindításától eltelt időt jelöli.

Megfigyelhető, hogy a nyomás valóban nincs számottevő hatással sem a profil alakulására, sem elhelyezkedésére. Minden esetben megfigyelhető a nagy meredekségű felfutó szakasz, egy maximum, majd egy ellaposodó lefutó szakasz.

A 300°C-os mérésekben kapott görbéket ábrázoltam a 10. ábrán.



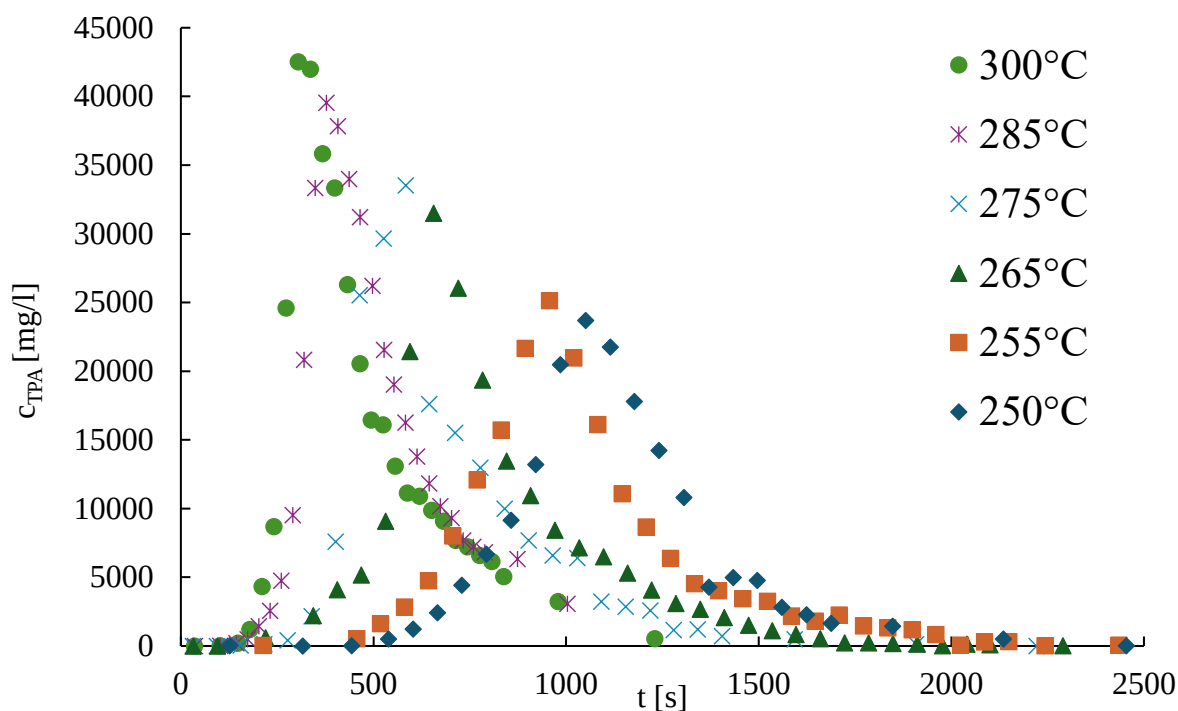
10. ábra Frakcionált mérések koncentrációprofiljai a 300°C-os mérések esetében. t a reakcióidőt, vagyis az áramlások megindításától eltelt időt jelöli.

A 275°C-os mérésekhez hasonlóan a magasabb hőmérsékleten sincs számottevő hatása a vizsgált tartományban a nyomásnak sem a lefutás alakjára, sem a reakció idejére.

Összegezve, a nyomás a vizsgált tartományban nincs jelentős hatással a folyamat alakulására, így a továbbiakban a nyomás hatását nem vizsgáltam.

5.5. A hőmérséklet hatása

A nyomás hatása elhanyagolhatónak bizonyult, így a továbbiakban egy kivétellel 10 MPa-os méréseket végeztem csak, azonban az eredeti három hőmérséklet-szintet további három szinttel egészítettem ki. A hőmérséklet hatását 10 MPa-on vizsgáltam 255, 265, 275, 285, ill. 300°C-on, illetve 20 MPa nyomás mellett 250°C-on. A nyomás hatása elhanyagolható, így az eltérő nyomás ellenére összehasonlítható a 250°C-os mérés a 10 MPa-os sorozattal. A mintázást minden esetben a korábban bemutatott elvek mentén kialakított mintázási terveknek megfelelően végeztem. Az így kapott koncentrációprofilokat ábrázoltam a 11. ábrán.



11. ábra A hőmérséklet hatása a készülék végén mért koncentrációprofilra. A mérések a 10 MPa nyomáson végzett mérésekből származnak, a 250°C-os mérést kivéve (20 MPa)

Az abszcissza a reakcióidő, ennek nullpontját az áramlás megindítása jelenti. Látható, hogy a vártak megfelelően egy indukciós szakasz után gyors felfutás, koncentráció-maximum, majd elnyújtott lecsengés tapasztalható a koncentráció alakulásában. A koncentráció legnagyobb maximuma ~ 42.000 mg/l, azaz valamivel több, mint 4 tömegszázalék; ez 3 nagyságrenddel nagyobb a szabad TPA szobahőmérsékletű oldhatóságánál. Az 1500 másodperces teljes bontási idő 1+1 ml/min-es térfogatárammal számolva a bekeverési pontban, és az alapanyag elméleti TPA tartalma, ami ebben az esetben 428,9 mg, azt jelenti, hogy az átlagos koncentráció a teljes mérésre vetítve kb. 17 mg/l; ez nagyságrendekkel elmarad a csúcspontban tapasztalható értékből. Jól látható tehát, hogy a módszerfejlesztésben már jelzetteknek megfelelően a lefutás ismeretének hiányában nem igazán lehetséges a szükséges lúgkoncentráció elméleti becslése.

Ahogy az várható, a hőmérséklet emelése gyorsítja a bontási folyamatot; a magasabb hőmérsékleteken a görbe félértékisélessége kisebb, a felfutási szakasz meredekebb, a koncentráció maximuma nagyobb érték. Az is megfigyelhető, hogy az alacsonyabb hőmérsékleteken a felfutási szakasz meredekségének csökkenésével a koncentrációprofil szimmetrikusabbá válik, bár a folyamat végét jellemző elnyúló szakasz itt is hosszabb a felfutásnál. Megfigyelhető az is, hogy a hőmérséklet növelésével tapasztalható gyorsulás lelassul a vizsgálati tartomány felső határán, a 285, illetve 300°C-os mérések lefutása már szinte megegyező.

A sűrű mintázás lehetőséget teremt a görbék kvantitatív összehasonlítására, ehhez azonban szükséges egy mérőszám, amivel a folyamat sebessége jellemezhető. A mérőszámhoz több opciót mérlegeltem:

- 1) A hidrolízis sebességének jellemzése a koncentrációgörbe deriváltjával. A koncentrációgörbe felfutó szakaszára egyenes illesztése, majd a meredekségből *látszólagos* reakciósebesség számítása.

A meredekség rendkívül érzékeny a mérési hibára, és a felfutó szakasz sok esetben mindössze 3-4 pontot jelent. Szintén negatívum, hogy az elnevezés félrevezető, hiszen valójában a készülék végén mért koncentrációgörbe a teljes, komplex bontási folyamat eredménye, ami magán a hidrolitikus reakción kívül függ több anyagtranszport lépéstől is. Emellett nem nyújt semmilyen információt a görbe maximumon túli szakaszáról.

- 2) A maximális hozam elérésének időpontja.

A problémát az okozza, hogy ahogy a koncentrációgörbékben látszik, a folyamat végét jellemző, kimosódási szakasz exponenciálisan elhúzódó, így az összes keletkező TPA kimosódását elérni irreálisan sok idő és folyadék lenne, emellett gyakorlati relevanciája is limitált ennek az információnak. Szintén fontos megjegyezni, hogy ebben az esetben a végpont tulajdonképpen az analitikai műszer kimutatási határától függene.

- 3) A maximális koncentráció elérésének ideje.

Egy látszólag önkényes meghatározást nélkülöző sebesség-jellemző, azonban nem nyújt lehetőséget a maximumon túl eső terület figyelembevételére; ami sok esetben számottevő, a teljes hozam több, mint feléért felelős régió. Emellett a mintázás jellegéből adódóan a maximum pontos helye nem ismert, csak az az 1-2 perces tartomány (frakció), ahol elhelyezkedik.

- 4) Kitüntetett hozam-pont elérésének ideje.

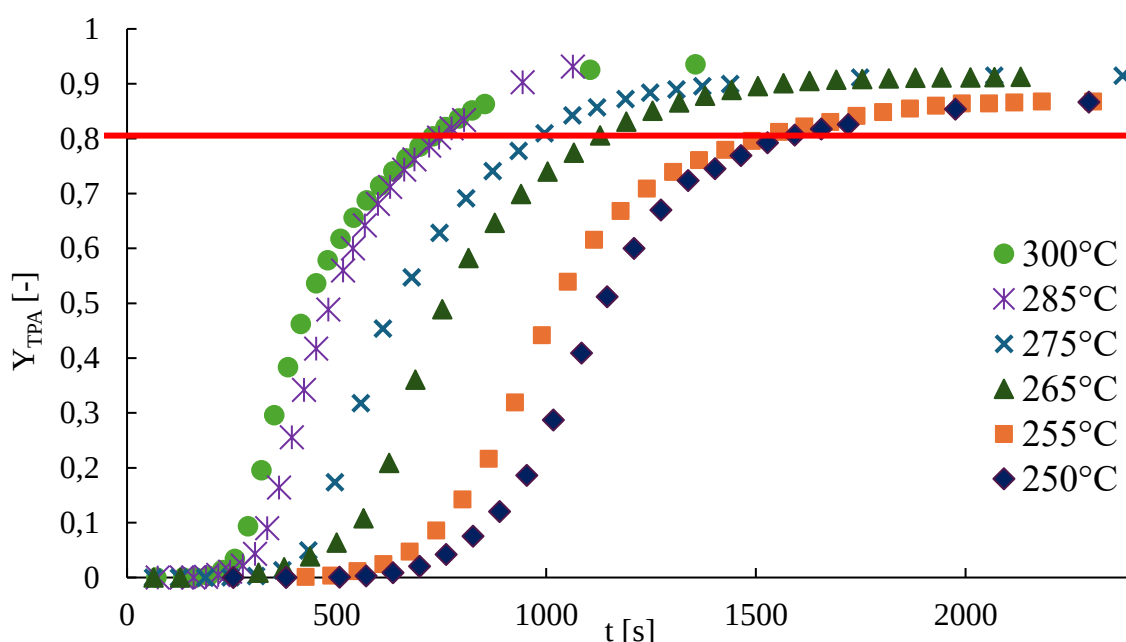
Ez a választás tulajdonképpen egy gazdasági vagy technológiai racionális kompromisszumot jelentő vágási pontot jelent, ami felett nem érdemes a kimosást folytatni. Ezt az opciót választottam, mert egy technológiafejlesztés során értékes információt tartalmaz, és képes figyelembe venni a lecsengő szakasz jellegét is.

A kitüntetett hozam-ponthoz először a 11. ábrán látható koncentráció-görbék kumulatív hozamgörbéké kellett alakítani. Az elméleti kumulált hozam, vagyis az adott frakcióig tartó időszakban kihozott összes TPA a 3. egyenletnek megfelelően, a frakciók HPLC-vel meghatározott TPA-tartalmából számolható, amennyiben a frakciók sűrűségét 1 g/cm^3 -nek veszem.

$$Y'_{HPLC,i} = \frac{\sum_{j=1}^i c_{TPA,j} m_j}{m_{TPA,elm}} \quad (3)$$

ahol $Y'_{HPLC,i}$ [-] a kumulált HPLC-hozam az i -edik frakcióig, $c_{TPA,j}$ [mg/g] az adott frakció TPA tartalma a HPLC mérésekből, tömegkoncentrációvá konvertálva a sűrűség fentebb említett feltételezésével, m_j [g] az adott frakció tömege, $m_{TPA,elm}$ [g] az alapanyag elméleti TPA tartalma az 1. egyenletnek megfelelően számítva.

Az így meghatározott kumulatív hozamot ábrázoltam az idő függvényében az egyes hőmérsékleteken a 12. ábrán.

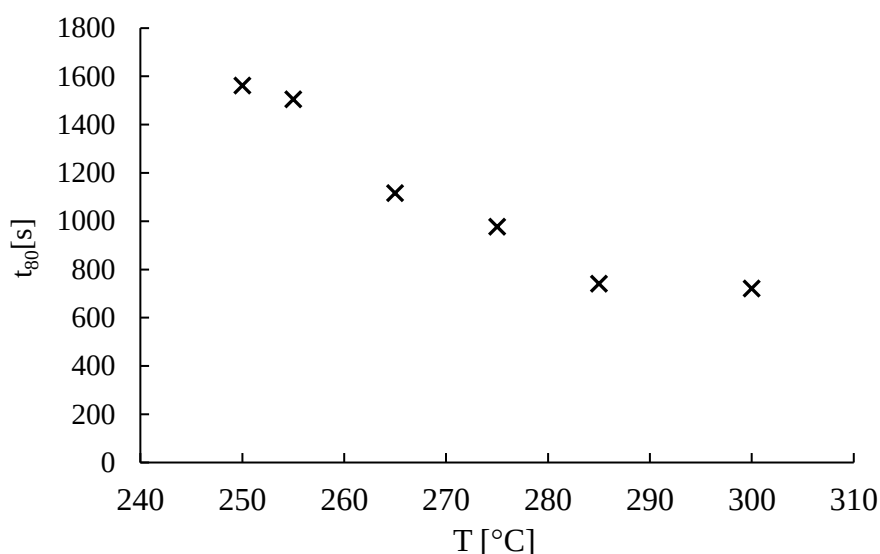


12. ábra Kumulált HPLC-hozamok az idő függvényében a 10 MPa-os mérések esetében, a 250°C-os mérés kivételével. Ebben az esetben a 20 MPa-os mérés eredményei ábrázolva; a nyomás hatása inszignifikáns a lefutásra, így az összehasonlítás nem helytelen. Vörössel jelölve a 80%-os hozam-szint

A 12. ábrán látható, hogy a végső kumulatív elméleti hozam a hőmérséklettől csak kis mértékben függ, 87-94% közötti érték a mérési tartományban.

Az ábrán vörös vonallal jelöltem a mérőszámhoz kiválasztott 80%-os hozamszintet. A görbék lefutásán látható, hogy ezen a hozamponton már figyelembe veszem a görbe szinte egészét anélkül, hogy az ellaposodó és így mérési bizonytalanságnak fokozottan kitett végső kimosódási szakasz jelentősen zavarná a kapott időértéket.

Az egyes hőmérsékleteken a 80%-os hozam eléréséhez szükséges időt (t_{80}) ábrázoltam a 13. ábrán.



13. ábra 80%-os hozam eléréséhez szükséges idő a 10 MPa-os mérési sorban. A 250°C-os mérés esetében a mérési hibás kísérlet miatt a 20 MPa-os méréssel helyettesítve

Ahogy látható, a hőmérséklet emelésével konzisztensen csökken a 80%-os hozam eléréséhez szükséges idő, ez egyezik a korábbi tapasztalataimmal. A csökkenés alakjából nem vonható le ennél konkrétabb konklúzió a kijelölt hozamérték önkényes jellegéből fakadóan. Megfigyelhető azonban, hogy a 285°C-ról 300°C-ra történő emelés közben ez az idő már nem csökken érdemben, a hőmérséklettel elérhető sebesség-növekedés 285°C felett kicsi. Ez egybeesik azzal a vizuális tapasztalattal, hogy a 11. ábrán a 285 és 300°C-os koncentrációgörbék lefutása nagyon hasonló.

A hidrolitikus reakció biztosan gyorsul a hőmérséklet emelésével, de a teljes bontás egy komplex, többlépéses folyamat. A polimer anyaga a bomlás valamelyik lépcsőfokán anyagátadással a vizes fázisba kerül, a polimer monomereire bomlik, majd a monomerek oldata konvektív anyagtranszporttal a reaktortól a mintagyűjtési pontig jut. Az, hogy 285 és 300°C között a teljes bontási folyamat nem gyorsul érdemben valószínűsíti, hogy a folyamat bontási reakciót magába foglaló részlépése ezen a hőmérsékleten már elhanyagolható mértékben befolyásolja a teljes bontási folyamat bruttó sebességét. Ez azt jelenti, hogy a komplex folyamat valamely más részlépése lehet a limitáló. Ilyen lehet a bomlást követő vagy azzal párhuzamos anyagátadás a polimerolvadék-víz fázishatáron, illetve az oldott termék reaktortól mintagyűjtési pontig való eljutása.

Szintén ezt a limit-eltolódást valószínűsíti, hogy a 11. ábrán látható görbék lefutása 250 és 300°C között kvalitatívan változik, az átmenet a két görbealak között azonban folytonosnak feltételezhető a görbék alakja és elhelyezkedése alapján. A változás jellege azt valószínűsíti, hogy a sebességmeghatározó lépés a részfolyamatok eltérő sebességváltozása miatt megváltozik részben vagy egészben a vizsgálati tartományban. A sebességlimitáló részlépés felderítése fontos információval szolgál a méretnövelés vagy az intenzifikálás során.

A görbék alakján megfigyelhető, hogy magasabb hőmérsékleteken (285-300°C) a lefutás hasonlít egy reális csőben áramló fluidum impulzuszavarásra adott válaszra, vagyis egy tartózkodási idő-eloszlás függvényre. Ennek a feltételezésnek az ellenőrzésére nyújt lehetőséget a tartózkodási idő-eloszlás vizsgálata.

5.6. A tartózkodási idő-eloszlás

Áramlásos rendszerben a tartózkodási idő az az idő, amit a kérdéses molekula a kijelölt szakaszon, ebben a konkrét esetben a reaktortól készülék végpontjáig tartó szakaszon tölt. Amennyiben feltételezhető a tökéletes kizorítás, vagyis az, hogy bármely folyadékelem azonos időt tölt a kérdéses szakaszon, a tartózkodási idő megegyezik az átlagos tartózkodási idővel, ezért egyszerűen számítható a készülék és a kísérlet paramétereiből:

$$\bar{t}_{tart} = \frac{V}{\dot{V}} \quad (4)$$

ahol $V[\text{m}^3]$ a kérdéses szakasz áramló közeg számára hozzáférhető térfogata, $\dot{V} [\text{m}^3/\text{s}]$ pedig a fluidum térfogatárama. Ez az egyszerű képlet dugószerű áramlás esetén is csak abban az esetben igaz, ha az áramló fluidum sűrűsége állandó a teljes szakaszon. Ez azonban nem teljesül az általam használt készülékben, ahol a 250-300°C-os reaktor, illetve a szobahőmérsékletű kilépési pont között a víz sűrűsége körülbelül harmadával nő. Ebben az esetben nem lehet elkerülni, az eredeti, tömegmegmaradásra visszavezethető kontinuitási egyenletből levezethető forma használatát, ez látható az 5. egyenletben.

$$\bar{t}_{tart} = \int_L \frac{A * \rho}{\dot{m}} dL \quad (5)$$

ahol $\bar{t}_{tart} [\text{s}]$ az átlagos tartózkodási idő, $A [\text{m}^2]$ az áramlási keresztmetszet az adott pontban, $\dot{m} [\text{kg}/\text{s}]$ a fluidum tömegárama, $\rho [\text{kg}/\text{m}^3]$ a fluidum sűrűsége, $L [\text{m}]$ a szakasz hossza. A kontinuitási elv értelmében a tömegáram kiemelhető, amíg nincs számottevő ki-, vagy belépő anyagáram az áramlásba. Jól mutatja a feladat nehézségét, hogy a használt készülék esetében

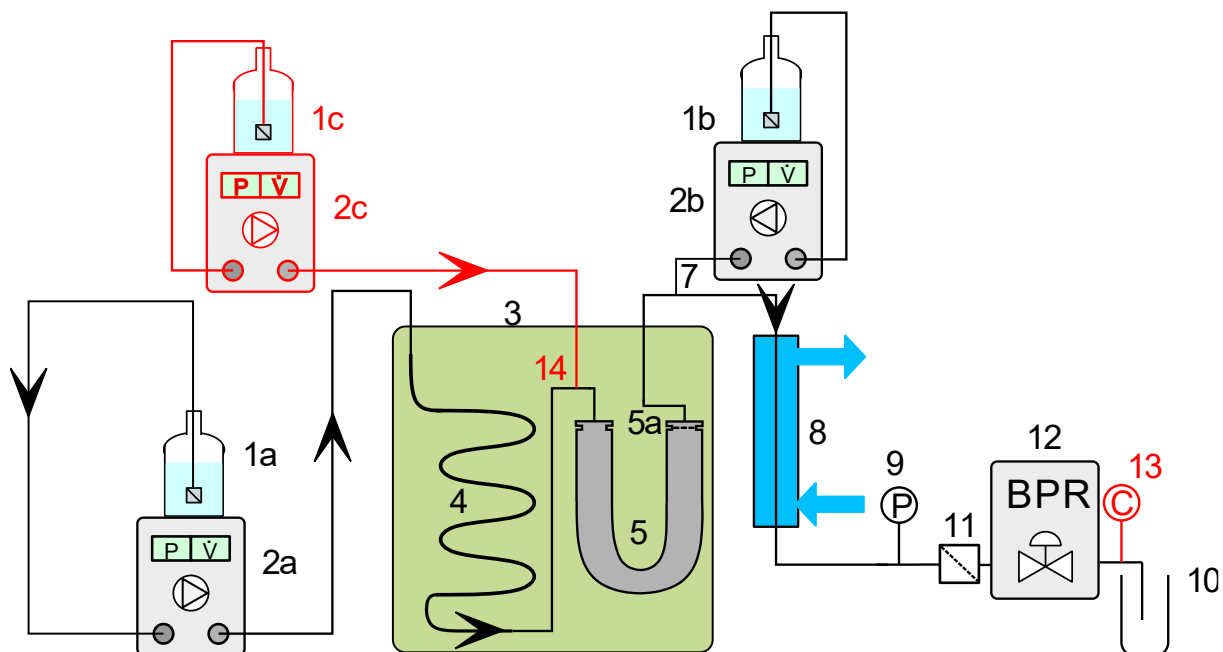
az integrál egyik tagja sem emelhető ki, tekintettel a változó sűrűsége, keresztmetszetre, illetve a mellékáram belépésére. Ahhoz, hogy kiszámítsam az átlagos tartózkodási időt, a készülék minden pontján ismernem kéne legalább a hőmérsékletet, ami nem megvalósítható ezzel a mérési elrendezéssel.

Ráadásul, a valóságban a tökéletes kiszorítás sem feltételezhető számottevő hiba elkövetése nélkül. Ilyen esetben (azaz a valóságban mindig) a molekula tartózkodási ideje a szakaszon nem determinisztikus, hanem valószínűségi eloszlást követ. Ennek leírására szolgál a tartózkodási idő-eloszlás [TIE], ami tulajdonképpen annak a valószínűségi változónak a sűrűségfüggvénye, hogy egy részecske mennyi időt tölt várhatóan a vizsgált szakaszon. A tartózkodási idő-eloszlás mérése bevett diagnosztikai eszköz a mérnöki gyakorlatban, segítségével felderíthetők áramlási anomáliák, esetleges holtterek vagy recirkulációs áramok a készülékben. A munka kontextusában azonban ennél is több információt hordoz; megmutatja, hogy amennyiben a TPA reaktorbeli keletkezése a teljes folyamathoz képest elhanyagolható idő alatt megtörténik, milyen jellegű koncentrációgörbe várható a készülék végpontján pusztán a kimosódás eloszlása miatt. Amennyiben az eloszlás hasonlít elhelyezkedésében és lefutásában a polimerbontás során kapott TPA-koncentrációgörbére, a folyamat döntően kimosódás-limitált.

5.7. A tartózkodási idő-eloszlások mérése; a limitáló részlépés

A tartózkodási idő-eloszlás mérése során a készülékre a normál működést lehető legjobban modellező módon valamilyen, a reakció körülményei között stabil anyagot injektálunk a készülék megfelelő pontjára, majd az anyag megjelenését figyeljük a vizsgált szakasz végén. Nyomjelzőnek a méréseim során NaCl 10 tömegszázalékos vizes oldatát választottam.

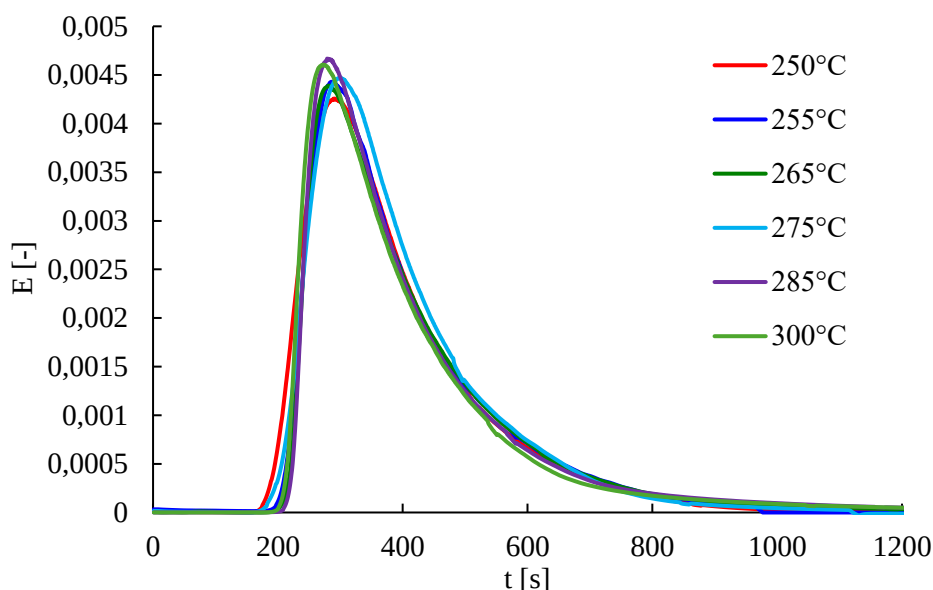
A készülékre jellemző tartózkodási idő-eloszlás mérését NaCl-oldat nyomjelző segítségével vizsgáltam. A készülék ezen mérésekhez adaptált verziója látható a 14. ábrán.



14. ábra Készülék vázlatos rajza a tartózkodási-idő mérésekhez. A készülék 7. ábrán látható állapotához képest különbségek vörössel kiemelve: 1c: nyomjelző-oldatot tartalmazó tartály, 2c: HPLC szivattyú, 13: vezetőképesség-mérő, 14: injektálási pont

Az ábrán vörössel emeltem ki a 4.1. fejezetben található, 7. ábrán látható konfigurációjához képest eszközölt különbséget jelentő elemeket. A legfontosabb különbségek, hogy ezekben a mérésekben a reaktorba nem töltöttem polimert, illetve a mellékáramot ultratiszta vízre cseréltem. A nyomjelző injektálása a reaktor előtt közvetlenül történt, mérése pedig a készülék végén, vezetőképesség mérésen keresztül történt. A mérések részletes kísérleti eljárása a Függelékben található.

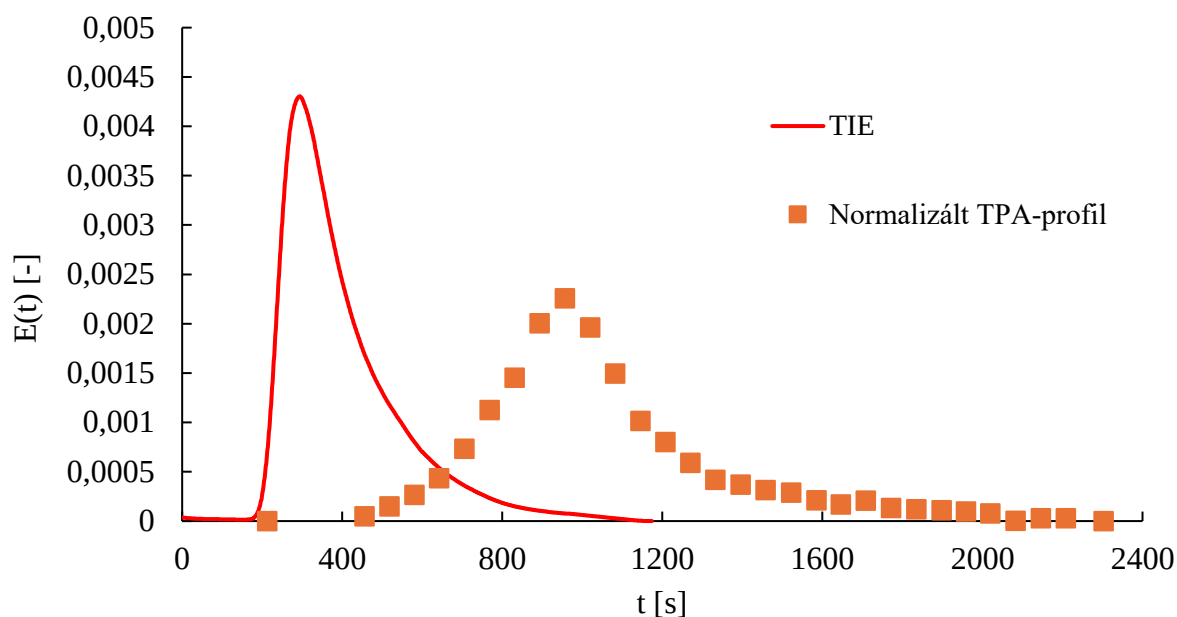
A tartózkodási időre hatással lehet a nyomás és a hőmérséklet. Mivel a nyomás bizonyítottan nem gyakorol jelentős hatást a bontási folyamatra, a 10 MPa-os mérési sorhoz (255-300°C) végeztem tartózkodási idő-méréseket. A kapott vezetőképesség-idő adatsorokból a Függelékben részletezett adatkezelést követően kaptam a használt eloszlásokat. Az adatkezelés részeként mozogátlagos simítást, alapvonal-korrekciót, normalizálást végeztem. Az így kapott eloszlások láthatóak a 15. ábrán. Az összes TIE-t ábrázoló grafikon esetében a TIE-görbéhez használt adatsor valójában 1 s-os gyakoriságú pontok sora, azonban a grafikonok láthatósága érdekében a sűrű mintázásra tekintettel ezeket a görbéket folytonos vonallal reprezentáltam. Az ábrázolás a pontok közt lineáris interpolálással kapott függvénynek értelmezhető, ennek gyakorlati jelentősége a görbék értelmezési módja, illetve a nagy adatpont-sűrűség miatt kicsi.



15. ábra A készülék tartózkodási idő-eloszlásának sűrűségfüggvénye 10 MPa nyomás mellett a különböző hőmérsékletek esetén

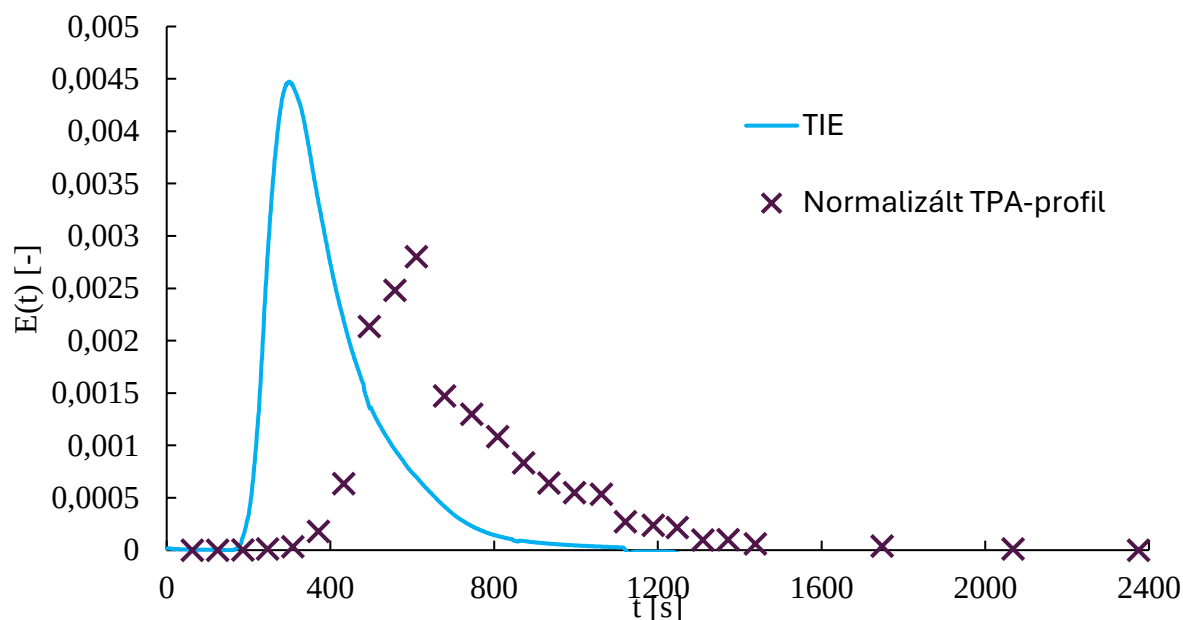
Látható, hogy a tartózkodási idő egyetlen értékkel való becslése jelentős hibát okozna, a hosszú vezeték és az áramlás lamináris jellege miatt a teljes kimosódás elnyújtott, ellaposodó görbét követ. A hőmérséklet kicsi, de nem elhanyagolható hatással van az eloszlásra, ezért a polimerbontással kapott koncentrációprofilokat az adott hőmérsékleten mért TIE-sal hasonlítottam össze.

255°C-on összehasonlítva a két görbét (16. ábra) látható, hogy mind lefutásukban, mind elhelyezkedésükben különböznek; a TIE-sal leírható kimosódás nem írja le önmagában a folyamat lefutását. A TIE egyezése a kísérleti TPA-profillal azt jelentené, hogy a TPA felszabadulása a TIE-mérés injektálásához hasonló, vagyis a teljes bomlási folyamathoz képest elhanyagolhatóan rövid időn belül elbomlik a polimer, és a nagy hozam eléréséhez szükséges idő valójában szinte kizárólag a kimosódás miatt jelentkezik. 255°C-on jól láthatóan nem ez a helyzet; a TPA-profil sem időbeli elhelyezkedésében, sem a lefutás jellegében nem mutat közelítő egyezést sem a TIE-vel. A hőmérséklet itt még nem elegendő a PET pillanatszerű elbontásához, ezért a hőmérséklet emelése 255°C-ról jelentősen gyorsítja a teljes bontási folyamatot, feltehetően magának a hidrolitikus reakció sebességének a megnövelésén keresztül.



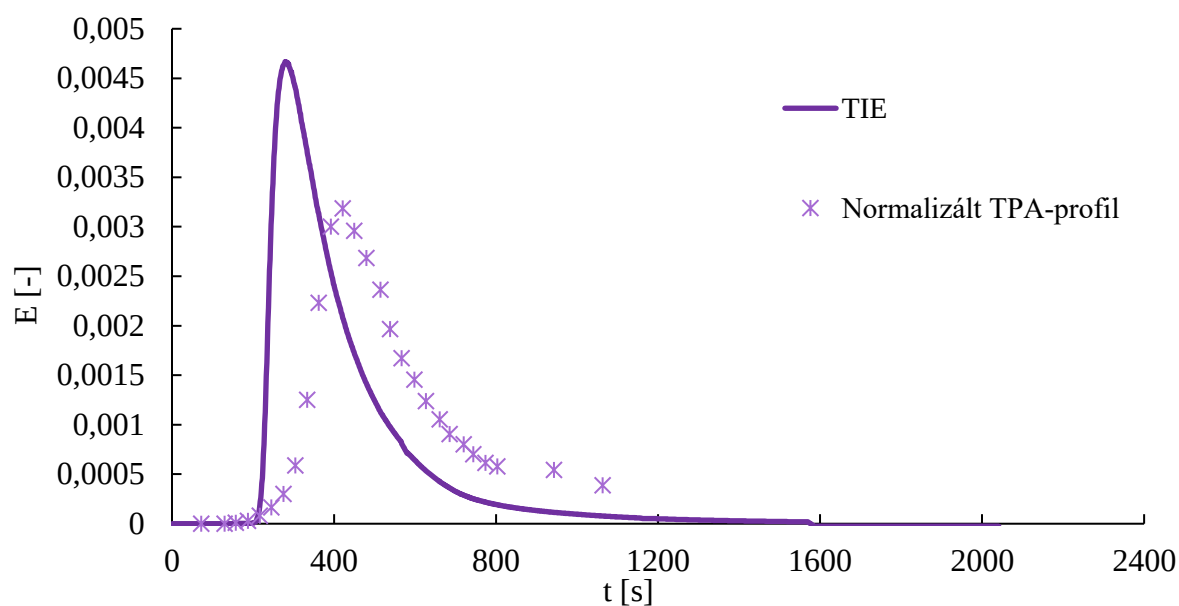
16. ábra Tartózkodási idő-eloszlás (vörös) összehasonlítása a bontásban kapott TPA-profillal (narancs négyzet) 255°C-on. Az összehasonlíthatósághoz a TPA-profil pontjait normalizáló konstanssal szoroztam, így a koncentráció-profil integrálja is 1, a két görbe pontjainak értékei összevethetőek

275°C-on összehasonlítva a két görbét (17. ábra) látható, hogy bár egyezésről nem lehet beszélni, a lefutás és az elhelyezkedés is jobban hasonlít, mint 255°C-on.



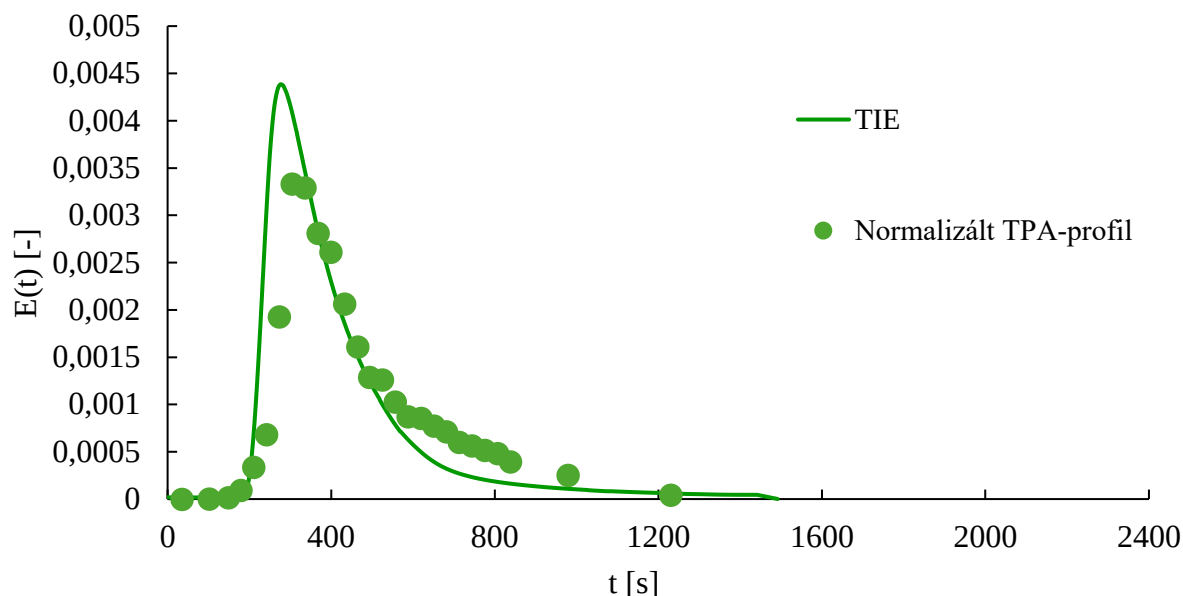
17. ábra Tartózkodási idő-eloszlás (világoskék) összehasonlítása a bontásban kapott TPA-profillal (lila kereszt) 275°C-on. Az összehasonlíthatósághoz a TPA-profil pontjait normalizáló konstanssal szoroztam, így a koncentráció-profil integrálja is 1, a két görbe pontjainak értékei összevethetőek

285°C-on (18. ábra) már alakra kifejezetten hasonló a két görbe, de koncentrációprofil növekedő szakasza később kezdődik, mint a TIE-görbéé.



18. ábra Tartózkodási idő-eloszlás (lila vonal) összehasonlítása a bontásban kapott TPA-profillal (világoslila kereszt) 285°C-on. Az összehasonlíthatósághoz a TPA-profil pontjait normalizáló konstanssal szoroztam, így a koncentráció-profil integrálja is 1, a két görbe pontjainak értékei összevethetőek

A mérési tartomány felső szélén, 300°C-on már szembe tűnően szinte azonos a két görbe lefutása, ahogy az a 19. ábrán látható.



19. ábra Tartózkodási idő-eloszlás (zöld vonal) összehasonlítása a bontásban kapott TPA-profillal (zöld kör) 300°C-on. Az összehasonlíthatósághoz a TPA-profil pontjait normalizáló konstanssal szoroztam, így a koncentráció-profil integrálja is 1, a két görbe pontjainak értékei összevethetőek

A hasonlóság értékeléséhez fontos azt is figyelembe venni, hogy a TIE mérése modellvegyülettel történik, így tökéletes azonosság nem várható. A két görbe ilyenén hasonlósága azt jelzi, hogy jó közelítéssel a TPA felszabadulása az áramlás megindítását követően rövid időn belül megtörténik, a 14 perces maximális hozam eléréséhez szükséges idő szinte kizárólag a kimosódás, vagyis a TPA reaktortól mintagyűjtésig tartó transzportja következtében jelentkezik. A megfigyelés jelentősége intenzifikálási, optimalizálási szempontból abban rejlik, hogy amíg az egész bontási folyamat mechanizmusában nem változik meg, a hőmérséklet további emelése pusztán a TIE változásán keresztül hat a teljes folyamat sebességére. Mivel ez kicsi hatás, ahogy az a 15. ábrán látható, a hőmérséklet emelése 300°C felett nem járhat számottevő sebességnövekménnyel a folyamat egészére nézve.

A TIE-mérések tapasztalataira alapozva kijelenthetőek az alábbiak:

- 1) A vizsgálati hőmérséklet-tartomány alsó felében a kimosódás nem magyarázza a készülék végi koncentrációprofil alakját és elhelyezkedését, a bomlási reakció, illetve az anyagtranszport a két fázis között szignifikánsan befolyásolja a PET-bontás időbeli lefutását.
- 2) A vizsgálati tartomány legfelső hőmérséklet-szintjein, 285, illetve 300°C-on a TIE nagyon hasonlít a készülék végén mérhető koncentrációprofilra. 285°C-on már hasonló lefutás mellett a görbék elhelyezkedése még mutat némi eltérést. 300°C-on már mind

elhelyezkedésében, mind lefutásában hasonló a két görbe. Ez azt jelenti, hogy a magasabb hőmérsékleteken TPA az áramlás megindítása után gyorsan felszabadul, és a folyamat legnagyobb részben a TPA kimosódása történik a reaktorból.

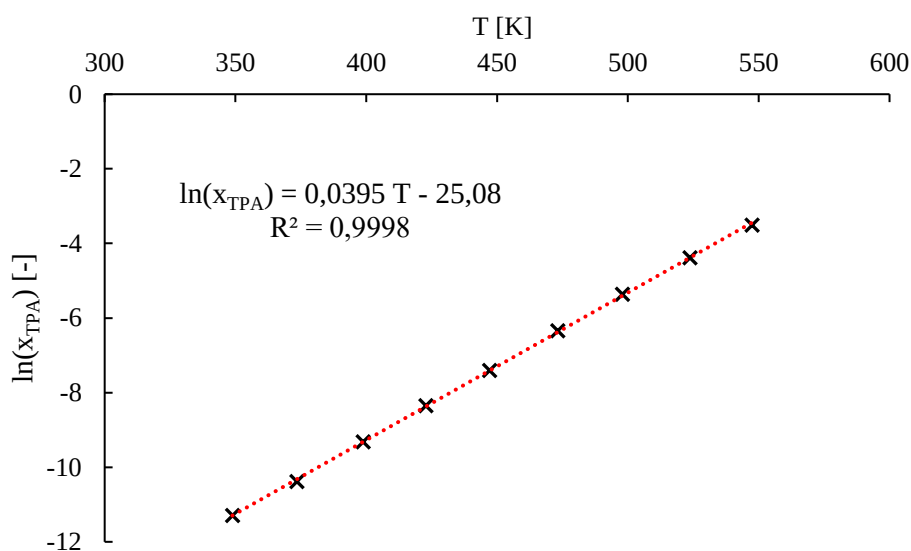
- 3) A folyamat a hőmérséklet emelésével 300°C felett nem gyorsítható érdemben, mert ebben a régióban a konvektív anyagtranszport a sebességmeghatározó lépés.
- 4) A bontási folyamat jelentősen lerövidíthető lehet a kimosódás gyorsításával vagy esetleges kiváltásával.
- 5) A semleges közegű hidrolízis a tapasztalatok alapján jóval kompetitívebb technológia, mint amit az irodalom jelenlegi állása előre jelez, a katalizátorok bevezetése helyett jóval robusztusabb és egyszerűbb megoldás lehet a félfolyamatos-folyamatos üzemeltetés.

5.8. A folyamat méretnövelése

Bár a TIE értelmezése során implicit feltételezésként megjelent, mindezidáig nem bizonyítottam kísérlettel, hogy az olvadék és a víz valóban heterogén rendszert alkotnak a reaktorban. A reaktorban uralkodó körülményekre csak közvetett információim voltak, a reaktor mérete nem tette lehetővé a betekintést a folyamat köztes pontján a reaktorban uralkodó körülményekbe. Ehhez a folyamat befagyasztása szükséges a bontás köztes pontján. Ahhoz, hogy a reaktor belseje vizsgálható legyen a kiemelést követően, méretnövelést kellett végeznem. A méretnövelést követően a reaktorrendszer egyetlen elemében tért el a 4.1. fejezetben, a 7. ábrán látható berendezés-konfigurációtól: a reaktort egy nagyobb, 1 col átmérőjű, 6,67 cm hosszú, egyenes reaktorra cseréltem, amit a mérések során vízszintesen helyeztem a készülékbe. Az alapanyag mennyiségét ~20-szorosára, 9,3-9,4 g-ra növeltem.

A méretnövelés miatt bár a folyadékáramok térfogatáramát nem növeltem, így is nagyobb mennyiségű TPA megjelenésére kellett számítani a segédáram bekeverési pontjában, így a segédáram koncentrációját is meg kellett növelni. A növelés mértéke azonban közel sem egyértelmű; ahogy azt már az eredeti készülék esetében részleteztem, a sztöchiometrikus mennyiségű NaOH adagolása nem bizonyult elegendőnek már a kisebb reaktor esetén sem. A TPA koncentrációk ismeretében meghatározható, hogy a mérések során a legmagasabb koncentráció a 300°C-os mérésekben tapasztalt, ~42g TPA/l-es érték volt. Ez a segédáram bekeverése előtt ~84 g/l-es tömegkoncentrációt jelent, ez NaOH ekvivalensre átszámolva 4,3 tömegszázalékos segédáram-koncentrációt eredményezne. A gyakorlati tapasztalat azt mutatta, hogy ennek a koncentrációnak csaknem a kétszerese volt szükséges a stabil üzemhez!

A méretnövelt reaktor esetén nem állt rendelkezésre a TPA koncentrációcsúcs magassága, így csak abból indulhattam ki, hogy valószínűleg a méretnövelt készülékben a koncentráció maximuma az eredeti reaktorban tapasztalt maximum és a TPA reakció hőmérsékletén vett vízdoldhatósága között lesz. Ebben nehézséget jelent, hogy az irodalomban a TPA szubkritikus vízbeli oldhatósága csupán 274°C-ig érhető el, így a befagyasztás-kísérletek hőmérsékletének választott 285°C-on tapasztalható telítési koncentrációhoz az adatok extrapolálására volt szükség. Természetesen az extrapolálás limitáltan használható művelet, de a jelenlegi, koncentráció becslésére szolgáló számításához elfogadható megoldás. Az extrapolációhoz *Takebayashi* és társainak cikkét használtam. [160] A forrásban a telítettség-értékek molszázalék formájában érhetőek el, ez azonban nem lineáris függvénye a hőmérsékletnek. Az összefüggés viszont jól linearizálható, ha a TPA mólörtjének logaritmusát veszem, az így illeszthető egyenes R-négyzet értéke 0,9998. Az így kapott telítési koncentráció-hőmérséklet összefüggést, illetve a forrás mérési eredményeit ábrázoltam a 20. ábrán.



20. ábra Tereftálsav oldhatósága szubkritikus vízben 10 MPa-on Takebayashi és társainak munkája alapján (fekete kereszt), illetve az illeszthető egyenes (vörös szaggatott vonal) [160]

Az illesztett egyenes alapján az extrapolációt elvégezve 285°C-ra (558,15 K) a telített TPA oldat 4,9 molszázalék TPA-t tartalmaz, ez NaOH-ekvivalensben 15,5 tömegszázalékos oldatot jelent. Ez már jelentős lúgtöménység, így előkísérletet végeztem, hogy elegendő-e a méretnövelt reaktor esetén a telítési koncentrációhoz számoltból felfele kerekített töménységű, 16 tömegszázalékos NaOH oldat a stabilizáláshoz. Az előkísérlettel felmértem azt is, közelítőleg milyen a bontási folyamat lefutása a méretnövelt reaktorban. Az előkísérletet 285°C-on és 14-18 MPa nyomáson végeztem a preparatív mérésekkel közel azonos kísérleti

eljárással, a folyadékot azonban 5-10 perces frakciókban gyűjtöttem, a frakciókat a preparatív mérésekkel megegyezően preparáltam. A számított 16 tömegszázalékos NaOH oldat elegendőnek bizonyult, kiválást nem tapasztaltam a mérés során. A folyamat 80 perc áramoltatás alatt gyűjtött terméke összesen az alapanyag TPA-tartalmának 50%-át tartalmazta kiszűrhető termékként. Ez jelentősen lassabb termékkinyerést jelent, mint a kisreaktoros mérések esetén, az azonban nem volt ismert, hogy ez a lassulás melyik részlépésnek volt betudható. A kihordási lépés biztosan felelős legalábbis részben a lassabb lefutásért, hiszen a folyadékáramokat nem növeltem a méretnövelés során.

5.9. Befagyasztás-kísérletek

Az előkísérlet tapasztalatai alapján befagyasztáshoz 8, 14, ill. 25 percet jelöltem ki az áramlás megindítása után (reakcióidő), ezzel a várhatóan az alacsony konverziós tartományból jelöltem ki pontokat.

A kijelölt reakcióidő elérését követően a folyamatot 1 perc alatt befagyasztottam, a részletes mérési leírás a Függelékben található. A befagyasztást követően a reaktort kiemeltem, a reaktorból kicsorgó folyadékot gyűjtöttem, majd a reaktort NaOH-oldatos fürdőbe helyeztem, így a reaktorban szabadon található TPA-t kioldottam.

A 8 perc utáni befagyasztás esetében a kis konverciónak köszönhetően jól megfigyelhető a polimerolvadék elhelyezkedése a reaktorban (21. ábra).



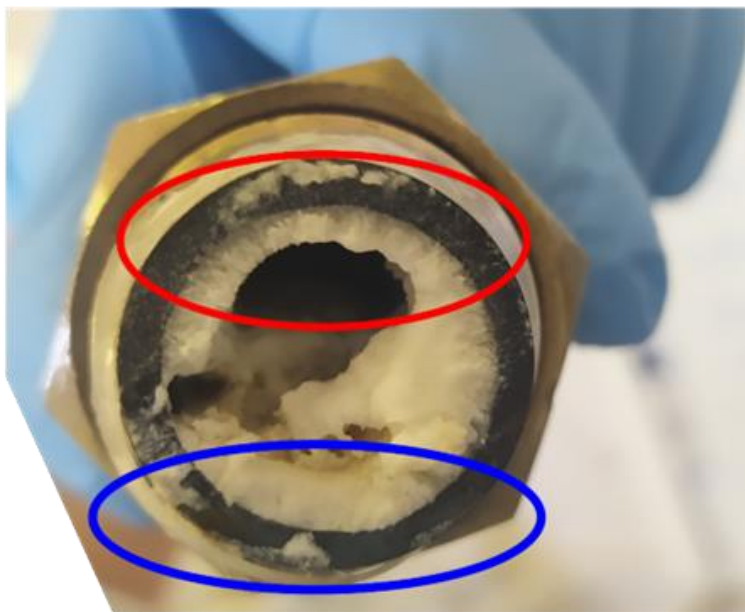
21. ábra A reaktorban maradt polimer a belépési (balra), illetve a kilépési (jobbra) végről fotózva

A 21. ábrán a reaktor képe látható a befagyasztás, valamint a reaktorban elhelyezkedő folyadék eltávolítása után közvetlenül. A reaktorban lévő anyag egy látszólag homogén szilárd fázist képez, az anyag kemény, lúgban nem oldódik, vagyis elbomlatlan vagy részlegesen elbomlott polimer. Az anyag elhelyezkedéséből megállapítható, hogy a polimer a reakció hőmérsékletén olvadékként terülve helyezkedik el a reaktorban a víz fázisa alatt, az interfész közel sík. A

reaktor felső szakaszán odafagyott polimer nem található annak ellenére, hogy a befagyasztás közben a hűtés ezen a szakaszon a legintenzívebb. Ebből levonható a konklúzió, hogy a befagyasztás pillanatában a polimer a reaktor alján összegyűlve, egy közös olvadékfázisként helyezkedik el.

Az interfész síkja a vízszintessel nem párhuzamos, a befagyott olvadék szintje alacsonyabb a belépési pont közelében. Mivel a különbség jelentős ahhoz képest, hogy a reaktort vízszintezve helyeztük a készülékbe, valószínű, hogy a polimer fogyása nagyobb sebességű a belépési pont közelében. Valószínűleg ez annak köszönhető, hogy a reaktor elején friss az oldószer, a TPA-ra itt hat a legnagyobb gradiens. Ez azt is jelenti, hogy a TPA (vagy valamilyen TPA-tartalmú polimerszármazék) beoldódása számottevően hátráltatja további TPA beoldódását a reaktor belépési ponttól távolabbi szakaszán. Ez megerősíti mind az irodalom, mind saját kísérleteink azon tapasztalatát, hogy a víz telítődése a TPA-val hátráltatja a bontási folyamatot; ezért a folyamatos oldószercsere, ami a félfolyamatos, folyamatos eljárások sajátja segíti a bontás folyamatát.

Ennél is több információt szolgáltat a befagyasztás mérések közül a legnagyobb konverziónál, 25 perc után befagyasztott reaktor képe (22. ábra).



22. ábra A reaktor 25 perc reakció után befagyasztva. A szilárd maradék két, egymástól elhelyezkedésében, kémiai tulajdonságaiban és morfológiailag is különböző csoportra bontható. Kékkel karikázva az elreagálatlan polimer, pirossal a kicsapódott TPA

A reaktor alján ezúttal is megfigyelhető a tömör, nem lúgoldható polimermaradvány (22. ábrán kékkel karikázott), ami az elreagálatlan anyagot képviseli. Megjelenik ezzel szemben egy más

morfológiájú, tús kristályokból álló rész (22. ábrán vörössel karikázva), ami a cső alakú reaktor teljes területét közel azonos vastagságban lefedi (kivétel az alsó szakasz, ahol a visszamaradt polimer helyezkedik el). Ez az anyag a lúgoldható tereftálsav. A korábban bemutatottaknak megfelelően a befagyasztás pillanatában a reaktorban elhelyezkedő víz TPA-koncentrációja jelentősen meghaladja a szobahőmérsékletű telítési értéket; ezért a befagyasztás közben a TPA kiválik az intenzíven hűtött falakra. A reaktor felső szakaszán található szilárd anyag teljes egészében feloldódott a lúgban, polimer ezúttal is csak a reaktor alján összegyűlve maradt.

Csekély annak a valószínűsége, hogy a polimerláncok számottevő mértékben feloldódtak volna a reaktorban jelenlevő vízben, mégsem vált volna ki polimerszerű anyag a reaktor falának felső szakaszán érzékelhető mennyiségben. Ez azt jelenti, hogy a PET-láncok nem oldódnak számottevően a vízben bomlás nélkül, vagyis kísérleti bizonyítékkal is alátámasztottam az *Irodalmi összefoglalóban* jelzett megállapításomat, hogy Sato és társainak [139] PET-oldódásra vonatkozó megállapítása helytelen; a PET olvadéka és a víz külön fázist képez.

A befagyasztási kísérletek arra is lehetőséget teremtenek, hogy összevethessem a reaktorbeli konverziót a rendszer végében tapasztalt hozammal. Az egyes befagyasztások után a reaktorból kiemelt, nem lúgoldható maradványok, vagyis az elbomlatlan polimer tömegéből konverziót számoltam, ezt foglaltam össze az 5. táblázatban. A preparatív hozam-értékek az előkísérletből származnak, az összehasonlítás alapját az adja, hogy a mérést teljesen megegyező módon végeztem a befagyasztás-kísérletekkel; így jogosan feltételezhető, hogy a hozam hasonlóan alakul az egyes mérések adott időpontjaiban.

5. táblázat Visszamaradt műanyag-tömegből számított konverzió a befagyasztás-mérések esetén. A preparatív hozam-értékek a korábbiakban bemutatott módon, az előkísérlet frakciói alapján lineáris interpolációval meghatározva

Mérés kódja	Befagyasztásig eltelt reakcióidő [min]	Konverzió (reaktorban) [%]	Preparatív hozam [%]
MPF-3	8	10,2	0,4
MPF-4	14	15,9	4,9
MPF-2	25	73,3	11,5

Szembetűnő a diszparitás a konverzió és a hozam értéke között a bontási folyamat köztes pontjain. Jól látható, hogy a reaktorbeli konverzióval jellemezhető hidrolitikus reakció jelentősen előrehaladottabb a készülék végi preparatív hozamhoz képest. Természetesen a preparatív hozam alacsonyabb kell, hogy legyen a konverziónál, az eltérés mértéke azonban azt

mutatja, hogy jelentős sebesség-különbség van a hidrolízis és a kihordás között, a kihordás lassúsága jelentősen visszafogja a teljes bontási folyamat előrehaladását. Ugyan az eltérő paraméterek miatt az eredmények nem közvetlenül összevethetőek a kisreaktoros mérésekkel, hasonlóan abba az irányba mutatnak, hogy a magasabb hőmérsékleteken a reakció a katalízis hiányában sem a limitáló részlépés, a legnagyobb hatása a kimosódásnak van a folyamatra; ennek megfelelően a folyamat intenzifikálása elsősorban nem a reakción, hanem a kimosódás gyorsításán keresztül valósítható meg.

6. Konklúzió

A munkám során a polietilán-tereftalát [PET] félfolyamatos neutrális hidrolízisével foglalkoztam. A hidrolízis a PET kémiai újrahasznosítására alkalmas eljárásá fejlesztése segítheti a PET piacának körforgásossá válásához vezető törekvéseket. A hidrolitikus bontási eljárás során a polimer észterkötéseinek hidrolízisét követően felszabadulnak a monomerek, az etilén-glikol és a tereftálsav [TPA]. Az így kapott monomerek, amennyiben szükséges, intenzíven tisztíthatóak, majd visszavezethetők a polimerizációs technológia megfelelő szakaszára. Az így szintetizált polimer minősége a másodlagos újrahasznosítással nyert termékekkel ellentétben megegyezik a fosszilis eredetű polimer minőségével.

A neutrális hidrolízis hidrotermális, azaz magas nyomású és hőmérsékletű vizes közegben játszódik le. A neutrális közeg előnye, hogy a magas hőmérsékletű térben a semleges pH miatt a korróziós stressz jóval kisebb, mintha savas vagy lúgos katalízist alkalmaznánk, az egyéb katalizátor elhagyása növeli a rendszer robusztusságát, hozzáférhetőségét.

A munkámban bemutatott saját fejlesztésű készülék alkalmas a PET bontására, a bontás stabil, jól ismételhető. A készülék kulcsfontosságú eleme a lúgos segédáram, ami megakadályozza a keletkező TPA szabályozatlan kiválását a hűtőben. A kapott termékoldatból a TPA savanyítást követően szűréssel kinyerhető. Nagyobb léptékben gyors (elsősorban kvencs) hűtés követő fázisválasztóban a TPA a víztől valószínűsíthetően elválasztható, azonban az elképzelés igazolására méretnövelt berendezéseken végzett kísérletek szükségesek.

A 250-300°C-on, 12 MPa-on végzett kísérletekben a preparatív termék NMR segítségével vizsgált tisztasága kiváló, nyomnyi szennyezőt tartalmaz egyéb tisztítási lépések alkalmazása nélkül is. A preparatív hozam 74-100 tömegszázalék elméleti TPA tartalomra vonatkoztatva.

A hőmérséklet és a nyomás hatását a folyamat lefutására frakcionált mérésekkel vizsgáltam. A nyomás hatása a 10-30 MPa-os tartományban inszignifikáns a folyamat sebességére nézve. A hőmérséklet hatására a folyamat gyorsul a 250-285°C-os tartományban, azonban 285-300°C között már nem figyelhető meg érdemi gyorsulás. Ennek okát NaCl nyomjelzővel végzett tartózkodási idő-eloszlás [TIE] mérésekkel határoztam meg. A TIE a komplex bontási folyamat utolsó lépésének, a kimosódás leírására használható. A TIE nagyon hasonlít a bontási folyamatban kapott koncentrácioprofilokra a 285-300°C-os tartományban, vagyis ezen a hőmérsékleten a kimosódás egyértelmű sebesség-limitáló lépés. Mivel a TIE lefutására, és így a kimosódás sebességére a hőmérséklet kis hatással van, nem indokolt a bontás 300°C-nál nagyobb hőmérsékleten végzése.

A fázisok viselkedését a bontás során méretnövelést követő befagyasztással vizsgáltam. A befagyasztás egyértelműen alátámasztja, hogy a PET olvadéka és a víz heterogén rendszert alkot, ahol az olvadék a víz alatt helyezkedik el. A befagyasztási mérések szintén alátámasztják, hogy a bomlási reakció jelentősen gyorsabban játszódik le a kihordáshoz képest, így a technológia felskálázásához fontos sebességnövelés a konvektív anyagtranszport javításával érhető el. Ez a méretnövelés során viszonylag egyszerűen megvalósítható, így a felvázolt technológia ígéretes akár a ma feldolgozhatatlan PET áramok kezelésére.

7. Kitekintés, a fejlesztés irányai

A munka bizonyos részletei alapjául szolgáltak 2024. júniusában megjelent cikkünknek [162]. Az azóta végzett munka eredményeképp kijelenthető, hogy a bemutatott eljárás kritikus pontja jelenleg az anyagtranszport relatív lassúsága. Ez a jelenlegi méretskálán nem optimálható kielégítően, de néhány méretnövelési lépést követően az áramlási karakterisztika és így az anyagtranszport jelentősen javítható, így az eljárás jelenleg legproduktívabb PET-szolvolitikus eljárásokkal vetekedhet, katalizátor vagy szerves oldószer alkalmazása nélkül. Ugyan az ipar jelenleg elsősorban a glikolitikus és metanolitikus eljárásokra fókuszál, ezek a technológia lényegéből adódó limitációik okán nem lehetnek képesek rövid távon minden probléma megoldására.

Saját publikációnkkal szinte párhuzamosan (2024. június vége) jelent meg *Jaime-Azuara* és társainak munkája [156], melynek kiemelt jelentősége van a bemutatott munka értékelése szempontjából. A publikáció szintén PET neutrális hidrolízisével foglalkozik, és egy folyamatos készüléket mutat be. A legnagyobb kihívást a polimer betáplálása jelenti a nagy

nyomású, 10-20 MPa-os térbe, a hivatkozott publikációban ezt egy extruder és egy fogaskerékes szivattyú kombinációjával valósították meg, így 12 perces átlagos tartózkodási idő mellett 94% hozamot értek el 310°C-on. A munkámban bemutatott készülék nagyon hasonló bontási idővel ér el hasonló hozamot, bár ahogy az eredményeimből látszik, a valós reakcióidő feltehetően a mi félfolyamatos eljárásunkban kisebb, és a lassú kimosódás okozza a szükséges bontási időt. Mindenképpen fontos eredménye az idézett kutatóknak, hogy bemutattak egy stabilan működtethető folyamatos berendezést. A nálunk is megjelenő TPA-kiválás problémát velünk ellentétben turbulens áramlási viszonyok biztosításával oldották meg a hűtőben, vagyis a termékoldat jelentős részét recirkuláltatták, ezzel a hűtőben olyan viszonyokat teremtve, hogy a kiváló TPA szuszpendálva maradjon. Ez bár nem igényel lúgoldatot, skálázhatósága kérdőjeles. A folyamatos üzemeltetés nehézségét mutatja a polimerolvadék betáplálására szolgáló készüléksor.

A félfolyamatos üzemű bontás nagy léptékben is minimum megfontolandó olyan problémásabb hulladékáramoknál, mint a többrétegű fóliák, szendvics-kompozitok, szervesetlen szennyezőket vagy éppen töltőanyagokat tartalmazó PET-áramok. Ezek a komplex áramok jelentik az egyik legnagyobb kihívást, melyre csak kémiai újrahasznosítási eljárással lehet megoldást találni. Az anyagi komplexitás a bontás során is kihívást jelenthet, de az igazi problémát a heterogenitások viselkedése jelenti a folyamatos reaktorban, különösen a betáplálásra szolgáló készülékrendszeren.

A folyamatosítás számos előnnyel bír a félfolyamatos eljáráshoz képest (szabályozhatóság, stationer állapot, termelékenység), ugyanakkor látható, hogy legalábbis *Jaime-Azuara* és társainak publikációja alapján egyelőre a folyamatos és a félfolyamatos eljárás közti sebességkülönbség csekély, amellett, hogy a félfolyamatos eljárás jóval egyszerűbb és olcsóbb berendezéssel is megvalósítható. A gazdasági aspektus minden vegyipari eljárásnál fontos szempont, a hulladék-újrahasznosítás esetében azonban kritikus. A szakirodalomban sokszor méltatlanul kevés figyelmet kapó szempont, hogy az újrahasznosító-ipar rendkívül kis profitsávval üzemel, így egy tudományosan és technikailag szofisztikált, de drága eljárás sok esetben alapjaiban lehetetleníti el a technológia elterjedését. Így a teljes folyamatosítás bár elsőre egyértelműnek tűnő fejlődési lépcső, szükségessége megfontolandó, különösen bonyolultabb áramok feldolgozása esetén.

A félfolyamatos neutrális hidrolízis az általunk bemutatott elv alapján nem igényel különleges, bonyolult, vagy sérülékeny berendezést, az elterjedését nehezíthető fő faktor a nagynyomású üzemeltetés lehet. A 10-20 MPa azonban nem tekinthető extrémnek a vegyipari gyakorlatban

és a hulladék ártalmatlanítási iparágban sem, például a nedves levegős oxidáció ugyanebben a nyomás (és hőmérséklet-) tartományban üzemelő bevált, jellemzően vegyipari ártalmatlanítási eljárás.

Jelenleg a vázolt eljárás legnagyobb kihívása az energiahatékonyság kérdése. A költségvonzat jelentős hányadát a nagy mennyiségű tiszta víz igénye, illetve a felfűtés energiaigénye jelenti. A bontási folyamat a teljes befektetett hő töredékét igényli csupán, a hőenergia túlnyomó többsége pusztán a közeg biztosítására szolgál, a folyamatban nem nyelődik el. Ez azt jelenti, hogy nagy fokú hőintegrációval jelentősen javítható a rendszer energiaigénye. A termékáram stabilizációja ebből a szempontból is fontos tényező; mivel a termékáram egyáltalán nem érzékeny a hűtés módjára, sebességére, a hűtő teljes egészében a legjobb hőintegrációra méretezhető. Mind a tiszta víz-igény, mind az energiaigény jelentősen mérsékelhető az anyag-, és a hő jelentős visszaforgatásával. Ez részletesebben nagyobb léptékben vizsgálható csak, azonban nem látszik kritikus elvi akadály egyik kihívással kapcsolatban sem.

A munkában nem foglalkoztam az etilén-glikol visszanyerésének lehetőségeivel. A víz-etilén-glikol rendszer elválasztása egy ipari szinten megvalósítható folyamat, hiszen maga az etilén-glikol előállítása is tartalmaz egy víz-etilén-glikol elválasztási lépést [163]; így ez a kinyerés nem okozhat megoldhatatlan problémát.

A legfontosabb kérdés azonban minden újrahasznosítási eljárás esetében az, hogy hogyan működik az eljárás valós, szennyezett, heterogén hulladékáramok esetén. A bemutatott kísérletek léptéke nem teszi lehetővé ennek részletes vizsgálatát. Egy mérést végeztünk használt PET-palack feldarabolásával kapott alapanyagon, a kísérlet során az eljárás a tiszta polimert feldolgozó mérésekhez hasonlóan üzemelt, a bemutatott eredményektől alig elmaradó hozamú és tisztaságú preparatív terméket kaptunk. Természetesen a PET-palack az egyik legkevésbé problémás PET-hulladékáram, de az előkísérlet mégis bizakodásra ad okot.

Összegezve a további feladatokat, a fő kérdések az energiahatékonyság, illetve a valós hulladékáramok feldolgozhatósága köré szerveződnek, melyeket méretnövelést követően lehet hatékonyan vizsgálni a továbbiakban. A félfolyamatos neutrális hidrolízis egy kompetitív kémiai újrahasznosítási módszer köszönhetően feltételezhető robusztusságának, egyszerűségének, hatékonyságának. A méretnövelést követően jó eséllyel orvosolható a legtöbb, ma hátrányt jelentő tulajdonsága, így méltó kihívója lehet a jelenleg népszerűbb PET újrahasznosítási eljárásoknak.

Irodalomjegyzék

- [1] V. Kouloumpis, R. S. Pell, M. E. Correa-Cano, and X. Yan, Potential trade-offs between eliminating plastics and mitigating climate change: An LCA perspective on Polyethylene Terephthalate (PET) bottles in Cornwall, *Sci. Total Environ.*, vol. 727, p. 138681, 2020, doi: [10.1016/j.scitotenv.2020.138681](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138681)
- [2] J. Cheng, R. Gao, Y. Zhu, and Q. Lin, Applications of biodegradable materials in food packaging: A review, *Alexandria Eng. J.*, vol. 91, no. January, pp. 70–83, 2024, doi: [10.1016/j.aej.2024.01.080](https://doi.org/10.1016/j.aej.2024.01.080)
- [3] G. Obersteiner, M. Cociancig, S. Luck, and J. Mayerhofer, Impact of optimized packaging on food waste prevention potential among consumers, *Sustain.*, vol. 13, no. 8, 2021, doi: [10.3390/su13084209](https://doi.org/10.3390/su13084209)
- [4] A. Özdemir and A. Önder, An environmental life cycle comparison of various sandwich composite panels for railway passenger vehicle applications, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 36, pp. 45076–45094, 2020, doi: [10.1007/s11356-020-10352-8](https://doi.org/10.1007/s11356-020-10352-8)
- [5] J. C. Kelly, J. L. Sullivan, A. Burnham, and A. Elgowainy, Impacts of Vehicle Weight Reduction via Material Substitution on Life-Cycle Greenhouse Gas Emissions, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 20, pp. 12535–12542, 2015, doi: [10.1021/acs.est.5b03192](https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03192)
- [6] Plastics Europe, The Circular Economy for Plastics. A European Analysis, 2024. [Online: 2024. 10. 14.]. Available: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/the-circular-economy-for-plastics-a-european-analysis-2024/>
- [7] J. Y. Ko and J. W. Day, A review of ecological impacts of oil and gas development on coastal ecosystems in the Mississippi Delta, *Ocean Coast. Manag.*, vol. 47, no. 11-12 SPEC. ISS, pp. 597–623, 2004, doi: [10.1016/j.ocecoaman.2004.12.004](https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2004.12.004)
- [8] R. Lovindeer *et al.*, Ecosystem-level Impacts of Oil Spills: A Review of Available Data with Confidence Metrics for Application to Ecosystem Models, *Environ. Model. Assess.*, vol. 28, no. 6, pp. 939–960, 2023, doi: [10.1007/s10666-023-09905-1](https://doi.org/10.1007/s10666-023-09905-1)
- [9] J. E. Johnston, E. Lim, and H. Roh, Impact of upstream oil extraction and environmental public health: A review of the evidence, *Sci. Total Environ.*, vol. 657, pp. 187–199, 2019, doi: [10.1016/j.scitotenv.2018.11.483](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.483)

- [10] M. Yu, M. Umair, Y. Oskenbayev, and Z. Karabayeva, Exploring the nexus between monetary uncertainty and volatility in global crude oil: A contemporary approach of regime-switching, *Resour. Policy*, vol. 85, no. June, 2023, doi: [10.1016/j.resourpol.2023.103886](https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2023.103886)
- [11] A. M. Jaffe, Geopolitics and the oil price cycle — An introduction, *Econ. Energy Environ. Policy*, vol. 9, no. 2, pp. 1–9, 2020, doi: [10.5547/2160-5890.9.2.AJAF](https://doi.org/10.5547/2160-5890.9.2.AJAF)
- [12] C. J. Moore, Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat, *Environ. Res.*, vol. 108, no. 2, pp. 131–139, 2008, doi: [10.1016/j.envres.2008.07.025](https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.07.025)
- [13] J. Sajiki and J. Yonekubo, Leaching of bisphenol A (BPA) to seawater from polycarbonate plastic and its degradation by reactive oxygen species, *Chemosphere*, vol. 51, no. 1, pp. 55–62, 2003, doi: [10.1016/S0045-6535\(02\)00789-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00789-0)
- [14] K. Zhang *et al.*, Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review, *Environ. Pollut.*, vol. 274, 2021, doi: [10.1016/j.envpol.2021.116554](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116554)
- [15] X. Mao *et al.*, The impact of microplastic pollution on ecological environment: a review, *Front. Biosci. - Landmark*, vol. 27, no. 2, 2022, doi: [10.31083/j.fbl2702046](https://doi.org/10.31083/j.fbl2702046)
- [16] R. VishnuRadhan, T. I. Eldho, and T. D. David, Can plastics affect near surface layer ocean processes and climate?, *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 140, no. January, pp. 274–280, 2019, doi: [10.1016/j.marpolbul.2019.01.052](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.052)
- [17] M. Jang, W. J. Shim, G. M. Han, Y. Cho, and S. H. Hong, Plastic debris as a mobile source of additive chemicals in marine environments: In-situ evidence, *Sci. Total Environ.*, vol. 856, no. July 2022, p. 158893, 2023, doi: [10.1016/j.scitotenv.2022.158893](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158893)
- [18] F. Yu *et al.*, Effect of landfill age on the physical and chemical characteristics of waste plastics/microplastics in a waste landfill sites, *Environ. Pollut.*, vol. 306, no. April, p. 119366, 2022, doi: [10.1016/j.envpol.2022.119366](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119366)
- [19] United States Environmental Protection Agency, Facts and Figures about Materials, Waste and Recycling: Plastics: Material-Specific Data, 2024., [Online: 2024.10.14.], Available: <https://www.epa.gov/facts-and-figures-about-materials-waste-and-recycling/plastics-material-specific-data>

- [20] H. G. Hancock and P. Hubbauer, Recycling turns scrap phones into new plastic products, *BELL Lab. Rec.*, vol. 53, no. 11, pp. 427–429, 1975
- [21] A. Wood, Plastics' challenge in packaging. disposability, *Mod. Plast.*, vol. 47, no. 3, pp. 50–54, 1970, [Online: 2024.10.14.] Available: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0014747171&partnerID=40&md5=3a4872d4549558089e87eaa6d831a14d>
- [22] Plastics Europe, The circular economic for plastics. An European overview, *Plast. - Facts 2022*, p. 81, 2022, [Online]. Available: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/the-circular-economy-for-plastics-a-european-overview-2/>
- [23] Európai Parlament; Európai Unió Tanácsa, Az Európai Parlament és a Tanács 2008/98/EK Irányelve (2008. november 19.) a hulladékokról és egyes irányelvek hatályon kívül helyezéséről, *Az Európai Unió Hivatalos Lapja*, no. 312, pp. 3–30, 2008
- [24] 1994/62/EK irányelv a csomagolásról és a csomagolási hulladékokról. 1994
- [25] Plastics Europe, Plastics - The fast facts 2023, [Online: 2024.10.14.]. Elérhető: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/>
- [26] B. Shojaei, M. Abtahi, and M. Najafi, Chemical recycling of PET: A stepping-stone toward sustainability, *Polym. Adv. Technol.*, vol. 31, no. 12, pp. 2912–2938, 2020, doi: [10.1002/pat.5023](https://doi.org/10.1002/pat.5023)
- [27] K. Novakovic *et al.*, Zero-waste circular economy of plastic packaging: The bottlenecks and a way forward, *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 38, no. September, p. e00735, 2023, doi: [10.1016/j.susmat.2023.e00735](https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00735)
- [28] G. Güçlü and M. Orbay, Alkyd resins synthesized from postconsumer PET bottles, *Prog. Org. Coatings*, vol. 65, no. 3, pp. 362–365, 2009, doi: [10.1016/j.porgcoat.2009.02.004](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.02.004)
- [29] Y. Guo, X. Ma, Y. Yan, and Y. Fu, Influence of temperature and relative humidity on perm-selectivity of PET packaging film, *Adv. Mater. Res.*, vol. 295–297, pp. 1206–1210, 2011, doi: [10.4028/www.scientific.net/AMR.295-297.1206](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.295-297.1206)
- [30] H. Y. Jeon, S. H. Cho, M. S. Mok, Y. M. Park, and J. W. Jang, Assessment of chemical resistance of textile geogrids manufactured with PET high-performance yarn, *Polym. Test.*, vol. 24, no. 3, pp. 339–345, 2005, doi: [10.1016/j.polymertesting.2004.10.006](https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.10.006)

- [31] K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, Polyethylene terephthalate-I. Chemistry, thermodynamics and transport properties, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 9, pp. 2197–2214, 1986, doi: [10.1016/0009-2509\(86\)85070-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)85070-9)
- [32] S. H. Park and S. H. Kim, Poly (ethylene terephthalate) recycling for high value added textiles, *Fash. Text.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–17, 2014, doi: [10.1186/s40691-014-0001-x](https://doi.org/10.1186/s40691-014-0001-x)
- [33] B. Duh, Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate), *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, no. 11, pp. 3147–3154, 2002, doi: [10.1016/S0032-3861\(02\)00138-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00138-6)
- [34] M. J. Forrest, *Recycling of Polyethylene Terephthalate*, 2nd Edition, Berlin/Boston: De Gruyter, 2019.
- [35] S. Kolluru, A. Thakur, D. Tamakuwala, V. V. Kumar, S. Ramakrishna, and S. Chandran, Sustainable recycling of polymers: a comprehensive review, *Polymer Bulletin*, vol. 81, no. 11. Springer Berlin Heidelberg, 2024, doi: [10.1007/s00289-024-05195-z](https://doi.org/10.1007/s00289-024-05195-z)
- [36] C. Podara *et al.*, Recent Trends of Recycling and Upcycling of Polymers and Composites: A Comprehensive Review, *Recycling*, vol. 9, no. 3, 2024, doi: [10.3390/recycling9030037](https://doi.org/10.3390/recycling9030037)
- [37] T. Li, G. Theodosopoulos, C. Lovell, A. Loukodimou, K. K. Maniam, and S. Paul, Progress in Solvent-Based Recycling of Polymers from Multilayer Packaging, *Polymers (Basel)*, vol. 16, no. 12, pp. 1–17, 2024, doi: [10.3390/polym16121670s](https://doi.org/10.3390/polym16121670s)
- [38] L. K. Nait-Ali, X. Colin, and A. Bergeret, Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 2, pp. 236–246, 2011, doi: [10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.004](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.004)
- [39] European Commission, Food and Feed Information Portal Database - Recycling Companies Register. Food and Feed Information Portal Database [Online: 2024.10.14.], Available: <https://ec.europa.eu/food/food-feed-portal/screen/home>
- [40] *A BIZOTTSÁG (EU) 2022/1616 RENDELETE az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő, újrafeldolgozott műanyagokról és műanyag tárgyokról, valamint a 282/2008/EK rendelet hatályon kívül helyezéséről*, no. 243. Európai Bizottság, 2022.

- [41] V. Romano, EU Commission rejects priority industry access to recycled PET bottles, *Euractiv*, 2023, [Online: 2024.10.14.], Available: <https://www.euractiv.com/section/circular-economy/news/eu-commission-rejects-priority-industry-access-to-recycled-pet-bottles/>
- [42] L. K. Krehula, A. P. Siročić, M. Dukić, and Z. Hrnjak-Murgić, Cleaning efficiency of poly(ethylene terephthalate) washing procedure in recycling process, *J. Elastomers Plast.*, vol. 45, no. 5, pp. 429–444, 2013, doi: [10.1177/0095244312457798](https://doi.org/10.1177/0095244312457798)
- [43] K. Feichtinger, M. Hackl, and G. Wendelin, Process for recycling plastic materials, [US9821492B2](https://doi.org/10.1016/j.us9821492B2), 2014.
- [44] A. Majumdar, S. Shukla, A. A. Singh, and S. Arora, Circular fashion: Properties of fabrics made from mechanically recycled poly-ethylene terephthalate (PET) bottles, *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 161, no. June, p. 104915, 2020, doi: [10.1016/j.resconrec.2020.104915](https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104915)
- [45] M. Paci and F. P. La Mantia, Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate), *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 61, no. 3, pp. 417–420, 1998, doi: [10.1016/S0141-3910\(97\)00227-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00227-9)
- [46] Z. O. G. Schyns and M. P. Shaver, Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review, *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 42, no. 3, pp. 1–27, 2021, doi: [10.1002/marc.202000415](https://doi.org/10.1002/marc.202000415)
- [47] J. N. Hahladakis and E. Iacovidou, An overview of the challenges and trade-offs in closing the loop of post-consumer plastic waste (PCPW): Focus on recycling, *J. Hazard. Mater.*, vol. 380, no. February, p. 120887, 2019, doi: [10.1016/j.jhazmat.2019.120887](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120887)
- [48] A. Vozniak, R. Hosseinneshad, I. Vozniak, and A. Galeski, PET mechanical recycling. A new principle for chain extender introduction, *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 40, no. November 2023, p. e00886, 2024, doi: [10.1016/j.susmat.2024.e00886](https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e00886)
- [49] F. Awaja and D. Pavel, Recycling of PET, *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 7, pp. 1453–1477, 2005, doi: [10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005)
- [50] Y. Zare, Recent progress on preparation and properties of nanocomposites from recycled polymers: A review, *Waste Manag.*, vol. 33, no. 3, pp. 598–604, 2013, doi: [10.1016/j.wasman.2012.07.031](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.07.031)

- [51] P. Raffa, M. B. Coltelli, S. Savi, S. Bianchi, and V. Castelvetro, Chain extension and branching of poly(ethylene terephthalate) (PET) with di- and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study, *React. Funct. Polym.*, vol. 72, no. 1, pp. 50–60, 2012, doi: [10.1016/j.reactfunctpolym.2011.10.007](https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.10.007)
- [52] J. J. Benvenuta Tapia, M. Hernández Valdez, J. Cerna Cortez, V. M. Díaz García, and H. Landeros Barrios, Improving the Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified by Macromolecular Chain Extenders Synthesized by Controlled Radical Polymerization, *J. Polym. Environ.*, vol. 26, no. 11, pp. 4221–4232, 2018, doi: [10.1007/s10924-018-1294-4](https://doi.org/10.1007/s10924-018-1294-4)
- [53] F. Welle, Twenty years of PET bottle to bottle recycling - An overview, *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 55, no. 11, pp. 865–875, 2011, doi: [10.1016/j.resconrec.2011.04.009](https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.04.009)
- [54] C. Lambré *et al.*, Safety assessment of the process Rekis, based on the VACUNITE (EREMA basic and Polymetrix SSP V-leaN) technology, used to recycle post-consumer PET into food contact materials, *EFSA J.*, vol. 21, no. 11, pp. 1–13, 2023, doi: [10.2903/j.efsa.2023.8407](https://doi.org/10.2903/j.efsa.2023.8407)
- [55] P. Benyathiar, P. Kumar, G. Carpenter, J. Brace, and D. Mishra, Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage Industry: A Review, *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 12, pp. 1–29, 2022, doi: [10.3390/polym14122366](https://doi.org/10.3390/polym14122366)
- [56] European Commission and Directorate-General for Health and Food Safety, Recycling of plastic intended for contact with food, [Online: 2024.10.14.], Available: https://food.ec.europa.eu/safety/chemical-safety/food-contact-materials/plastic-recycling_en
- [57] P. McKeown and M. D. Jones, The Chemical Recycling of PLA: A Review, *Sustain. Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–22, 2020, doi: [10.3390/suschem1010001](https://doi.org/10.3390/suschem1010001)
- [58] F. D. A. C. for F. S. and A. N. U.S. Department of Health and Human Services, Use of Recycled Plastics in Food Packaging (Chemistry Considerations): Guidance for Industry (OMB Control No. 0910-0495), no. 0910, 2021, [Online: 2024.10.14.]. Available: <https://www.fda.gov/FoodGuidances>

- [59] A. B. Raheem, Z. Z. Noor, A. Hassan, M. K. Abd Hamid, S. A. Samsudin, and A. H. Sabeen, Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review, *J. Clean. Prod.*, vol. 225, pp. 1052–1064, 2019, doi: [10.1016/j.jclepro.2019.04.019](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.019)
- [60] N. Malik, P. Kumar, S. Shrivastava, and S. B. Ghosh, An overview on PET waste recycling for application in packaging, *Int. J. Plast. Technol.*, vol. 21, no. 1, 2017, doi: [10.1007/s12588-016-9164-1](https://doi.org/10.1007/s12588-016-9164-1)
- [61] K. Zheng *et al.*, “Progress and perspective for conversion of plastic wastes into valuable chemicals,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 52, no. 1, pp. 8–29, 2022, doi: [10.1039/d2cs00688j](https://doi.org/10.1039/d2cs00688j)
- [62] E. M. Zakharyan and A. L. Maksimov, Pyrolysis of Polyethylene Terephthalate: Process Features and Composition of Reaction Products, *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 96, no. 12, pp. 977–1024, 2023, doi: [10.1134/S1070427223120017](https://doi.org/10.1134/S1070427223120017)
- [63] S. Pérez-Huertas, M. Calero, A. Ligeró, A. Pérez, K. Terpiłowski, and M. A. Martín-Lara, On the use of plastic precursors for preparation of activated carbons and their evaluation in CO₂ capture for biogas upgrading: a review, *Waste Manag.*, vol. 161, no. August 2022, pp. 116–141, 2023, doi: [10.1016/j.wasman.2023.02.022](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.02.022)
- [64] K. Song *et al.*, Co-pyrolysis mechanism of PP and PET under steam atmosphere, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 173, no. April, 2023, doi: [10.1016/j.jaap.2023.106033](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106033)
- [65] K. Song *et al.*, Catalytic Steam-Assisted Pyrolysis of PET for the Upgrading of TPA, *Materials (Basel)*, vol. 16, no. 6, 2023, doi: [10.3390/ma16062362](https://doi.org/10.3390/ma16062362)
- [66] A. C. Enache, I. Grecu, and P. Samoila, Polyethylene Terephthalate (PET) Recycled by Catalytic Glycolysis: A Bridge toward Circular Economy Principles, *Materials (Basel)*, vol. 17, no. 12, 2024, doi: [10.3390/ma17122991](https://doi.org/10.3390/ma17122991)
- [67] D. A. Mersha, T. N. Gesese, Z. B. Sendekie, A. T. Admase, and A. J. Bezie, Operating conditions, products and sustainable recycling routes of aminolysis of polyethylene terephthalate (PET) – a review, *Polym. Bull.*, vol. 81, no. 13, pp. 11563–11579, 2024, doi: [10.1007/s00289-024-05259-0](https://doi.org/10.1007/s00289-024-05259-0)
- [68] H. Abedsoltan, A focused review on recycling and hydrolysis techniques of polyethylene terephthalate, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 63, no. 9, pp. 2651–2674, 2023, doi: [10.1002/pen.26406](https://doi.org/10.1002/pen.26406)

- [69] Z. Jia, L. Gao, L. Qin, and J. Yin, Chemical recycling of PET to value-added products, *RSC Sustain.*, vol. 1, no. 9, pp. 2135–2147, 2023, doi: [10.1039/d3su00311f](https://doi.org/10.1039/d3su00311f)
- [70] C. Bharadwaj *et al.*, A review on sustainable PET recycling: Strategies and trends, *Mater. Today Sustain.*, vol. 27, no. July, p. 100936, 2024, doi: [10.1016/j.mtsust.2024.100936](https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100936)
- [71] E. Barnard, J. J. Rubio Arias, and W. Thielemans, Chemolytic depolymerisation of PET: A review, *Green Chem.*, vol. 23, no. 11, pp. 3765–3789, 2021, doi: [10.1039/d1gc00887k](https://doi.org/10.1039/d1gc00887k)
- [72] J. Lai, H. Huang, M. Lin, Y. Xu, X. Li, and B. Sun, Enzyme catalyzes ester bond synthesis and hydrolysis: The key step for sustainable usage of plastics, *Front. Microbiol.*, vol. 13, no. January, pp. 1–26, 2023, doi: [10.3389/fmicb.2022.1113705](https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.1113705)
- [73] S. Yoshida *et al.*, A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate), *Science (80-.)*, vol. 351, no. 6278, pp. 1196–1199, 2016, doi: [10.1126/science.aad6359](https://doi.org/10.1126/science.aad6359)
- [74] Y. Yang, J. Yang, and L. Jiang, Comment on "a bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate)", *Science (80-.)*, vol. 353, no. 6301, p. 759, 2016, doi: [10.1126/science.aaf8305](https://doi.org/10.1126/science.aaf8305)
- [75] W. T. Lang, S. A. Mehta, M. M. Thomas, D. Openshaw, E. Westgate, and G. Bagnato, Chemical recycling of polyethylene terephthalate, an industrial and sustainable opportunity for Northwest of England, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 5, p. 110585, 2023, doi: [10.1016/j.jece.2023.110585](https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110585)
- [76] H. Kurokawa, M. A. Ohshima, K. Sugiyama, and H. Miura, Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminium triisopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 79, no. 3, pp. 529–533, 2003, doi: [10.1016/S0141-3910\(02\)00370-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00370-1)
- [77] S. Thiyagarajan, E. Maaskant-Reilink, T. A. Ewing, M. K. Julsing, and J. Van Haveren, Back-to-monomer recycling of polycondensation polymers: Opportunities for chemicals and enzymes, *RSC Adv.*, vol. 12, no. 2, pp. 947–970, 2022, doi: [10.1039/d1ra08217e](https://doi.org/10.1039/d1ra08217e)
- [78] Z. T. Laldinpui *et al.*, Methanolysis of PET Waste Using Heterogeneous Catalyst of Bio-waste Origin, *J. Polym. Environ.*, vol. 30, no. 4, pp. 1600–1614, 2022, doi: [10.1007/s10924-021-02305-0](https://doi.org/10.1007/s10924-021-02305-0)
- [79] D. Paszun and T. Szychaj, Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate), *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 4, pp. 1373–1383, 1997, doi: [10.1021/ie960563c](https://doi.org/10.1021/ie960563c)

- [80] T. Sako *et al.*, Depolymerization of polyethylene terephthalate to monomers with supercritical methanol, *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 30, no. 2, pp. 342–346, 1997, doi: [10.1252/jcej.30.342](https://doi.org/10.1252/jcej.30.342)
- [81] M. Genta, F. Yano, Y. Kondo, W. Matsubara, and S. Oomoto, Development of Chemical Recycling Process for Post- Consumer PET Bottles by Methanolysis in Supercritical Methanol, *Mitsubishi Heavy Ind. Ltd., Tech. Rev.*, vol. 40, no. 1, pp. 1–4, 2003.
- [82] France setting the pace for PET chemical recycling in Europe, *Recycling Magazine*, 2022, [Online: 2024.10.14.], Available: <https://www.recycling-magazine.com/2022/05/24/france-setting-the-pace-for-pet-chemical-recycling-in-europe/>
- [83] N. George and T. Kurian, Recent developments in the chemical recycling of postconsumer poly(ethylene terephthalate) Waste, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 37, pp. 14185–14198, 2014, doi: [10.1021/ie501995m](https://doi.org/10.1021/ie501995m)
- [84] T. Uekert *et al.*, Technical, Economic, and Environmental Comparison of Closed-Loop Recycling Technologies for Common Plastics, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 3, pp. 965–978, 2023, doi: [10.1021/acssuschemeng.2c05497](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05497)
- [85] V. Sinha, M. R. Patel, and J. V. Patel, Pet waste management by chemical recycling: A review, *J. Polym. Environ.*, vol. 18, no. 1, pp. 8–25, 2010, doi: [10.1007/s10924-008-0106-7](https://doi.org/10.1007/s10924-008-0106-7)
- [86] A. M. Al-Sabagh, F. Z. Yehia, G. Eshaq, A. M. Rabie, and A. E. ElMetwally, Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate, *Egypt. J. Pet.*, vol. 25, no. 1, pp. 53–64, 2016, doi: [10.1016/j.ejpe.2015.03.001](https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.001)
- [87] Y. Hu, Y. Wang, X. Zhang, J. Qian, X. Xing, and X. Wang, Synthesis of poly(ethylene terephthalate) based on glycolysis of waste PET fiber, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 6, pp. 430–438, 2020, doi: [10.1080/10601325.2019.1709498](https://doi.org/10.1080/10601325.2019.1709498)
- [88] E. Mendiburu-Valor *et al.*, Valorization of urban and marine PET waste by optimized chemical recycling, *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 184, no. December 2021, 2022, doi: [10.1016/j.resconrec.2022.106413](https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106413)

- [89] M. F. Viante, T. M. P. Zanela, A. Stoski, E. C. Muniz, and C. A. P. Almeida, Magnetic microspheres composite from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste: Synthesis and characterization, *J. Clean. Prod.*, vol. 198, pp. 979–986, 2018, doi: [10.1016/j.jclepro.2018.07.101](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.101)
- [90] M. Babaei, M. Jalilian, and K. Shahbaz, Chemical recycling of Polyethylene terephthalate: A mini-review, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 12, no. 3, p. 112507, 2024, doi: [10.1016/j.jece.2024.112507](https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112507)
- [91] M. Imran, B. K. Kim, M. Han, B. G. Cho, and D. H. Kim, Sub-and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET), *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 9, pp. 1686–1693, 2010, doi: [10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.026](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.026)
- [92] ChemPET - project overview, [Online: 2024.10.14.], Available: <https://garbo.it/en/chempet/>
- [93] M. Vilaplana Artigas, L. Mestrom, R. De Groot, V. Philippi, C. G. Sanchez, and T. Hooghoudt, Polymer degradation, [NL2011025C2](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.026), 2014.
- [94] S. Conroy and X. Zhang, Theoretical insights into chemical recycling of polyethylene terephthalate (PET), *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 223, no. March, p. 110729, 2024, doi: [10.1016/j.polymdegradstab.2024.110729](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.110729)
- [95] G. E. Brown Jr. and R. C. O'Brian, Method for recovering terephthalic acid and ethylene glycol from polyester materials, [US3952053A](https://patents.google.com/patent/US3952053A), 1976.
- [96] S. F. Pusztaszeri, Method for recovery of therephthalic acid from polyester scrap, [US4355175A](https://patents.google.com/patent/US4355175A), 1982.
- [97] T. Yoshioka, T. Sato, and A. Okuwaki, Hydrolysis of waste PET by sulfuric acid at 150°C for a chemical recycling, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 52, no. 9, pp. 1353–1355, 1994, doi: [10.1002/app.1994.070520919](https://doi.org/10.1002/app.1994.070520919)
- [98] T. Yoshioka, T. Motoki, and A. Okuwaki, Kinetics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) powder in sulfuric acid by a modified shrinking-core model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 75–79, 2001, doi: [10.1021/ie000592u](https://doi.org/10.1021/ie000592u)

- [99] T. Yoshioka, T. Motoki, and A. Okuwaki, Kinetics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) powder in sulfuric acid by a modified shrinking-core model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 75–79, 2001, doi: [10.1021/ie000592u](https://doi.org/10.1021/ie000592u)
- [100] S. Mishra, A. S. Goje, and V. S. Zope, Chemical recycling, kinetics, and thermodynamics of poly (ethylene terephthalate) (PET) waste powder by nitric acid hydrolysis, *Polym. React. Eng.*, vol. 11, no. 1, pp. 79–99, 2003, doi: [10.1081/PRE-120018586](https://doi.org/10.1081/PRE-120018586)
- [101] S. Mishra, A. S. Goje, and V. S. Zope, Chemical recycling, kinetics, and thermodynamics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) waste in sulfuric acid in presence of phosphoric acid, *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 42, no. 4, pp. 581–603, 2003, doi: [10.1081/PPT-120023097](https://doi.org/10.1081/PPT-120023097)
- [102] G. M. de Carvalho, E. C. Muniz, and A. F. Rubira, Hydrolysis of post-consume poly(ethylene terephthalate) with sulfuric acid and product characterization by WAXD, ¹³C NMR and DSC, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 6, pp. 1326–1332, 2006, doi: [10.1016/j.polymdegradstab.2005.08.005](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.08.005)
- [103] S. D. Mancini and M. Zanin, Post consumer pet depolymerization by acid hydrolysis, *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 46, no. 2, pp. 135–144, 2007, doi: [10.1080/03602550601152945](https://doi.org/10.1080/03602550601152945)
- [104] W. Yang, R. Liu, C. Li, Y. Song, and C. Hu, Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate catalyzed by easily recyclable terephthalic acid, *Waste Manag.*, vol. 135, no. May, pp. 267–274, 2021, doi: [10.1016/j.wasman.2021.09.009](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.09.009)
- [105] Z. Qiao, Z. Wang, C. Zhang, S. Yuan, Y. Zhu, and J. Wang, PVAm–PIP/PS composite membrane with high performance for CO₂/N₂ separation, *AIChE J.*, vol. 59, no. 4, pp. 215–228, 2012, doi: [10.1002/aic.13781](https://doi.org/10.1002/aic.13781)
- [106] L. Chaonan and C. Jihua, The study of the recovery of highly purified terephthalic acid from alkali weight-reduction wastewater, *Int. J. Environ. Pollut.*, vol. 29, no. 4, pp. 484–494, 2007, doi: [10.1504/IJEP.2007.014234](https://doi.org/10.1504/IJEP.2007.014234)
- [107] S. D. Lazarus, I. C. Twilley, and O. e Snider, Simultaneous depolymerization of polycaproamide and polyester with recovery of caprolactam, [US3317519A](https://doi.org/10.1002/polb.10001), 1967.

- [108] M. J. Collins and S. H. Zeronian, The molecular weight distribution and oligomers of sodium hydroxide hydrolyzed poly(ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 45, no. 5, pp. 797–804, 1992, doi: [10.1002/app.1992.070450505](https://doi.org/10.1002/app.1992.070450505)
- [109] S. A. Holmes and S. H. Zeronian, Surface area of aqueous sodium hydroxide hydrolyzed high-speed spun poly(ethylene terephthalate) fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 55, no. 11, pp. 1573–1581, 1995, doi: [10.1002/app.1995.070551108](https://doi.org/10.1002/app.1995.070551108)
- [110] B. Z. Wan, C. Y. Kao, and W. H. Cheng, Kinetics of depolymerization of poly(ethylene terephthalate) in a potassium hydroxide solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 2, pp. 509–514, 2001, doi: [10.1021/ie0005304](https://doi.org/10.1021/ie0005304)
- [111] V. A. Kosmidis, D. S. Achilias, and G. P. Karayannidis, Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid. Kinetics of a phase transfer catalyzed alkaline hydrolysis, *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 286, no. 10, pp. 640–647, 2001, doi: [10.1002/1439-2054\(20011001\)286:10<640::AID-MAME640>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1439-2054(20011001)286:10<640::AID-MAME640>3.0.CO;2-1)
- [112] G. P. Karayannidis, A. P. Chatziavgoustis, and D. S. Achilias, Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis, *Adv. Polym. Technol.*, vol. 21, no. 4, pp. 250–259, 2002, doi: [10.1002/adv.10029](https://doi.org/10.1002/adv.10029)
- [113] S. Mishra, V. S. Zope, and A. S. Goje, Kinetic and thermodynamic studies of depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) by saponification reaction, *Polym. Int.*, vol. 51, no. 12, pp. 1310–1315, 2002, doi: [10.1002/pi.873](https://doi.org/10.1002/pi.873)
- [114] R. López-Fonseca, J. R. González-Velasco, and J. I. Gutiérrez-Ortiz, A shrinking core model for the alkaline hydrolysis of PET assisted by tributylhexadecylphosphonium bromide, *Chem. Eng. J.*, vol. 146, no. 2, pp. 287–294, 2009, doi: [10.1016/j.cej.2008.09.039](https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.039)
- [115] R. López-Fonseca, M. P. González-Marcos, J. R. González-Velasco, and J. I. Gutiérrez-Ortiz, A kinetic study of the depolymerisation of poly(ethylene terephthalate): By phase transfer catalysed alkaline hydrolysis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 84, no. 1, pp. 92–99, 2009, doi: [10.1002/jctb.2011](https://doi.org/10.1002/jctb.2011)
- [116] M. N. Siddiqui, D. S. Achilias, H. H. Redhwi, D. N. Bikiaris, K. A. G. Katsogiannis, and G. P. Karayannidis, Hydrolytic depolymerization of PET in a microwave reactor, *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 295, no. 6, pp. 575–584, 2010, doi: [10.1002/mame.201000050](https://doi.org/10.1002/mame.201000050)

- [117] H. I. Khalaf and O. A. Hasan, Effect of quaternary ammonium salt as a phase transfer catalyst for the microwave depolymerization of polyethylene terephthalate waste bottles, *Chem. Eng. J.*, vol. 192, pp. 45–48, 2012, doi: [10.1016/j.cej.2012.03.081](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.081)
- [118] N. R. Paliwal and A. K. Mungray, Ultrasound assisted alkaline hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) in presence of phase transfer catalyst, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 10, pp. 2094–2101, 2013, doi: [10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.030](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.030)
- [119] T. M. P. Zanela, E. C. Muniz, and C. A. P. Almeida, Chemical recycling of poly(Ethylene terephthalate) (PET) by alkaline hydrolysis and catalyzed glycolysis, *Orbital*, vol. 10, no. 3, pp. 226–233, 2018, doi: [10.17807/orbital.v10i3.1104](https://doi.org/10.17807/orbital.v10i3.1104)
- [120] S. Kumagai, S. Hirahashi, G. Grause, T. Kameda, H. Toyoda, and T. Yoshioka, Alkaline hydrolysis of PVC-coated PET fibers for simultaneous recycling of PET and PVC, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 20, no. 1, pp. 439–449, 2018, doi: [10.1007/s10163-017-0614-4](https://doi.org/10.1007/s10163-017-0614-4)
- [121] L. Biermann, E. Brepohl, C. Eichert, M. Paschetag, M. Watts, and S. Scholl, Development of a continuous PET depolymerization process as a basis for a back-to-monomer recycling method, *Green Process. Synth.*, vol. 10, no. 1, pp. 361–373, 2021, doi: [10.1515/gps-2021-0036](https://doi.org/10.1515/gps-2021-0036)
- [122] S. Ügdüler *et al.*, Towards closed-loop recycling of multilayer and coloured PET plastic waste by alkaline hydrolysis, *Green Chem.*, vol. 22, no. 16, pp. 5376–5394, 2020, doi: [10.1039/d0gc00894j](https://doi.org/10.1039/d0gc00894j)
- [123] S. Kandasamy, A. Subramaniyan, G. Ramasamy, A. R. Ahamed, N. Manickam, and B. Dhandapani, Study of alkaline hydrolysis of post consumed polyethylene terephthalate waste, *AIP Conf. Proc.*, vol. 2240, no. May, 2020, doi: [10.1063/5.0011020](https://doi.org/10.1063/5.0011020)
- [124] Y. Wang, H. Wang, H. Chen, and H. Liu, Towards recycling purpose: Converting PET plastic waste back to terephthalic acid using pH-responsive phase transfer catalyst, *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 51, pp. 53–60, 2022, doi: [10.1016/j.cjche.2021.10.028](https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.10.028)
- [125] I. Čorak, A. Tarbuk, D. Đorđević, K. Višić, and L. Botteri, Sustainable Alkaline Hydrolysis of Polyester Fabric at Low Temperature, *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 4, 2022, doi: [10.3390/ma15041530](https://doi.org/10.3390/ma15041530)

- [126] A. Barredo *et al.*, Chemical recycling of monolayer PET tray waste by alkaline hydrolysis, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 3, 2023, doi: [10.1016/j.jece.2023.109823](https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109823)
- [127] I. Amundarain, A. Asueta, J. Leivar, K. Santin, and S. Arnaiz, Optimization of Pressurized Alkaline Hydrolysis for Chemical Recycling of Post-Consumer PET Waste, *Materials (Basel)*, vol. 17, no. 11, 2024, doi: [10.3390/ma17112619](https://doi.org/10.3390/ma17112619)
- [128] W. Chen, Y. Yang, X. Lan, B. Zhang, X. Zhang, and T. Mu, Biomass-derived γ -valerolactone: efficient dissolution and accelerated alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate, *Green Chem.*, vol. 23, no. 11, pp. 4065–4073, 2021, doi: [10.1039/d1gc00665g](https://doi.org/10.1039/d1gc00665g)
- [129] Y. Li, H. Yi, M. Li, M. Ge, and D. Yao, Synchronous degradation and decolorization of colored poly(ethylene terephthalate) fabrics for the synthesis of high purity terephthalic acid, *J. Clean. Prod.*, vol. 366, no. July, p. 132985, 2022, doi: [10.1016/j.jclepro.2022.132985](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132985)
- [130] R. F. Chambret, Production of terephthalic acid, [US3120561A](https://patents.google.com/patent/US3120561A), 1964.
- [131] J. W. Mandoki, Depolymerization of Condensation Polymers, *United States Pat.* [US4605762A](https://patents.google.com/patent/US4605762A), 1986.
- [132] J. R. Campanelli, M. R. Kamal, and D. G. Cooper, A kinetic study of the hydrolytic degradation of polyethylene terephthalate at high temperatures, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 48, no. 3, pp. 443–451, 1993, doi: [10.1002/app.1993.070480309](https://doi.org/10.1002/app.1993.070480309)
- [133] J. R. Campanelli, D. G. Cooper, and M. R. Kamal, Catalyzed hydrolysis of polyethylene terephthalate melts, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 53, no. 8, pp. 985–991, 1994, doi: [10.1002/app.1994.070530801](https://doi.org/10.1002/app.1994.070530801)
- [134] G. C. Tustin, T. M. J. Pell, D. A. Jenkins, and M. T. Jernigan, Process for the recovery of terephthalic acid and ethylene glycol from polyethylene terephthalate), [US5413681A](https://patents.google.com/patent/US5413681A), 1995.
- [135] G. Güçlü, T. Yalçinyuva, S. Özgümüş, and M. Orbay, Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta*, vol. 404, no. 1–2, pp. 193–205, 2003, doi: [10.1016/S0040-6031\(03\)00160-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00160-6)

- [136] A. S. Goje, S. A. Thakur, V. R. Diware, S. A. Patil, P. S. Dalwale, and S. Mishra, Hydrolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste at high temperature under autogenous pressure, *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 43, no. 4, pp. 1093–1113, 2004, doi: [10.1081/PPT-200030031](https://doi.org/10.1081/PPT-200030031)
- [137] S. D. Mancini and M. Zanin, Optimization of neutral hydrolysis reaction of post-consumer PET for chemical recycling, *Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol.*, vol. 20, no. 2, pp. 117–132, 2004, doi: [10.1177/147776060402000202](https://doi.org/10.1177/147776060402000202)
- [138] O. Sato, K. Arai, and M. Shirai, Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) using water at high temperature: Effect of proton on low ethylene glycol yield, *Catal. Today*, vol. 111, no. 3–4, pp. 297–301, 2006, doi: [10.1016/j.cattod.2005.10.040](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.040)
- [139] O. Sato, Y. Masuda, N. Hiyoshi, A. Yamaguchi, and M. Shirai, Chemical recycling process of poly(Ethylene terephthalate) in high-temperature liquid water, *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 43, no. 3, pp. 313–317, 2010, doi: [10.1252/jcej.09we137](https://doi.org/10.1252/jcej.09we137)
- [140] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, and T. Liu, Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2010, doi: [10.1002/app.31787](https://doi.org/10.1002/app.31787)
- [141] Y. Liu, M. Wang, and Z. Pan, Catalytic depolymerization of polyethylene terephthalate in hot compressed water, *J. Supercrit. Fluids*, vol. 62, pp. 226–231, 2012, doi: [10.1016/j.supflu.2011.11.001](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.11.001)
- [142] L. Zhang, J. Gao, J. Zou, and F. Yi, Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) waste bottles in the presence of dual functional phase transfer catalysts, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 4, pp. 2790–2795, 2013, doi: [10.1002/app.39497](https://doi.org/10.1002/app.39497)
- [143] S. D. Mancini, A. R. Nogueira, E. C. Rangel, and N. C. Da Cruz, Solid-state hydrolysis of postconsumer polyethylene terephthalate after plasma treatment, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, no. 3, pp. 1989–1996, 2013, doi: [10.1002/app.37591](https://doi.org/10.1002/app.37591)
- [144] A. Căta, M. Miclău, I. Ienașcu, D. Ursu, C. Tănăsie, and M. N. Ștefănuța, Chemical recycling of Polyethylene Terephthalate (PET) waste using Sub- and supercritical water, *Rev. Roum. Chim.*, vol. 60, no. 5–6, pp. 579–585, 2015

- [145] K. Ikenaga, T. Inoue, and K. Kusakabe, Hydrolysis of PET by Combining Direct Microwave Heating with High Pressure, *Procedia Eng.*, vol. 148, pp. 314–318, 2016, doi: [10.1016/j.proeng.2016.06.442](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.442)
- [146] F. Quartinello *et al.*, Synergistic chemo-enzymatic hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) from textile waste, *Microb. Biotechnol.*, vol. 10, no. 6, pp. 1376–1383, 2017, doi: [10.1111/1751-7915.12734](https://doi.org/10.1111/1751-7915.12734)
- [147] M. J. Kang, H. J. Yu, J. Jegal, H. S. Kim, and H. G. Cha, Depolymerization of PET into terephthalic acid in neutral media catalyzed by the ZSM-5 acidic catalyst, *Chem. Eng. J.*, vol. 398, no. May, p. 125655, 2020, doi: [10.1016/j.cej.2020.125655](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125655)
- [148] D. Stanica-Ezeanu and D. Matei, Natural depolymerization of waste poly(ethylene terephthalate) by neutral hydrolysis in marine water, *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–7, 2021, doi: [10.1038/s41598-021-83659-2](https://doi.org/10.1038/s41598-021-83659-2)
- [149] S. Mahadevan Subramanya, Y. Mu, and P. E. Savage, Effect of Cellulose and Polypropylene on Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate for Chemical Recycling, *ACS Eng. Au*, vol. 2, no. 6, pp. 507–514, 2022, doi: [10.1021/acseengineeringau.2c00024](https://doi.org/10.1021/acseengineeringau.2c00024)
- [150] C. N. Onwucha, C. O. Ehi-Eromosele, S. O. Ajayi, M. Schaefer, S. Indris, and H. Ehrenberg, Uncatalyzed Neutral Hydrolysis of Waste PET Bottles into Pure Terephthalic Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 62, no. 16, pp. 6378–6385, 2023, doi: [10.1021/acs.iecr.2c04117](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c04117)
- [151] M. Yan, Y. Yang, F. Chen, D. Hantoko, A. Pariatamby, and E. Kanchanatip, Development of reusable Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for catalytic hydrolysis of waste PET bottles into terephthalic acid, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, no. 46, pp. 102560–102573, 2023, doi: [10.1007/s11356-023-29596-1](https://doi.org/10.1007/s11356-023-29596-1)
- [152] P. Pereira, P. E. Savage, and C. W. Pester, Neutral Hydrolysis of Post-Consumer Polyethylene Terephthalate Waste in Different Phases, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 18, pp. 7203–7209, 2023, doi: [10.1021/acssuschemeng.3c00946](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c00946)
- [153] P. Gao *et al.*, Hydrolysis of polyethylene terephthalate by ZSM-5 combined with supercritical carbon dioxide under neutral environment, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 219, no. July 2023, p. 110590, 2024, doi: [10.1016/j.polymdegradstab.2023.110590](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110590)

- [154] H. Sun, Z. Chen, J. Zhou, L. Chen, and W. Zuo, Recovery of high-quality terephthalic acid from waste polyester textiles via a neutral hydrolysis method, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 12, no. 3, p. 112558, 2024, doi: [10.1016/j.jece.2024.112558](https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112558)
- [155] P. Pereira *et al.*, Fast hydrolysis for chemical recycling of polyethylene terephthalate (PET), *RSC Sustain.*, vol. 2, no. 5, pp. 1508–1514, 2024, doi: [10.1039/d4su00034j](https://doi.org/10.1039/d4su00034j)
- [156] A. Jaime-Azuara, M. Lemming, R. Wimmer, K. Kohansal, M. Hinge, and T. Helmer Pedersen, Continuous hydrothermal processing of poly(ethylene terephthalate) (PET) under subcritical water conditions: A proof-of-principle closed-loop study, *Chem. Eng. J.*, vol. 495, no. June, p. 153223, 2024, doi: [10.1016/j.cej.2024.153223](https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153223)
- [157] H. Abedsoltan, A focused review on recycling and hydrolysis techniques of polyethylene terephthalate, *Polym. Eng. Sci.*, no. June, pp. 1–24, 2023, doi: [10.1002/pen.26406](https://doi.org/10.1002/pen.26406)
- [158] *AZ EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS (EU) 2019/904 IRÁNYELVE (2019. június 5.) egyes műanyagtermékek környezetre gyakorolt hatásának csökkentéséről*, no. 2. Európai Parlament, Európai Unió Tanácsa, 2019
- [159] C. Park and R. J. Sheehan, Phthalic Acids and Other Benzenepolycarboxylic Acids, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, no. 6, 2000, doi: [10.1002/0471238961.1608200816011811.a01](https://doi.org/10.1002/0471238961.1608200816011811.a01)
- [160] Y. Takebayashi, K. Sue, S. Yoda, Y. Hakuta, and T. Furuya, Solubility of terephthalic acid in subcritical water, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, no. 6, pp. 1810–1816, 2012, doi: [10.1021/je300263z](https://doi.org/10.1021/je300263z)
- [161] A. Rezazadeh, K. Thomsen, H. N. Gavala, I. V. Skiadas, and P. L. Fosbøl, Solubility and Freezing Points of Disodium Terephthalate in Water-Ethylene Glycol Mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 66, no. 5, pp. 2143–2152, 2021, doi: [10.1021/acs.jced.1c00052](https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00052)
- [162] J. Béri, M. Hegyi, A. Menyhárd, and E. Székely, Semi-continuous hydrothermal terephthalic acid recovery from poly(ethylene terephthalate), *Chem. Eng. J.*, vol. 497, no. August, 2024, doi: [10.1016/j.cej.2024.154601](https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154601)
- [163] X. Feng and R. Y. M. Huang, Pervaporation with chitosan membranes. I. Separation of water from ethylene glycol by a chitosan/polysulfone composite membrane, *J. Memb. Sci.*, vol. 116, no. 1, pp. 67–76, 1996, doi: [10.1016/0376-7388\(96\)00022-1](https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00022-1)



PET kémiai újrahasznosítása félfolyamatos hidrotermális depolimerizációval

Függelék

Szerző: Hegyi Mihály, Vegyészmérnök, MSc II.évf

Témavezető: Dr. Székely Edit, egyetemi tanár, BME VBK Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Konzulens: Béri János, doktorjelölt, BME VBK Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Kézirat lezárása: 2024. október 15.

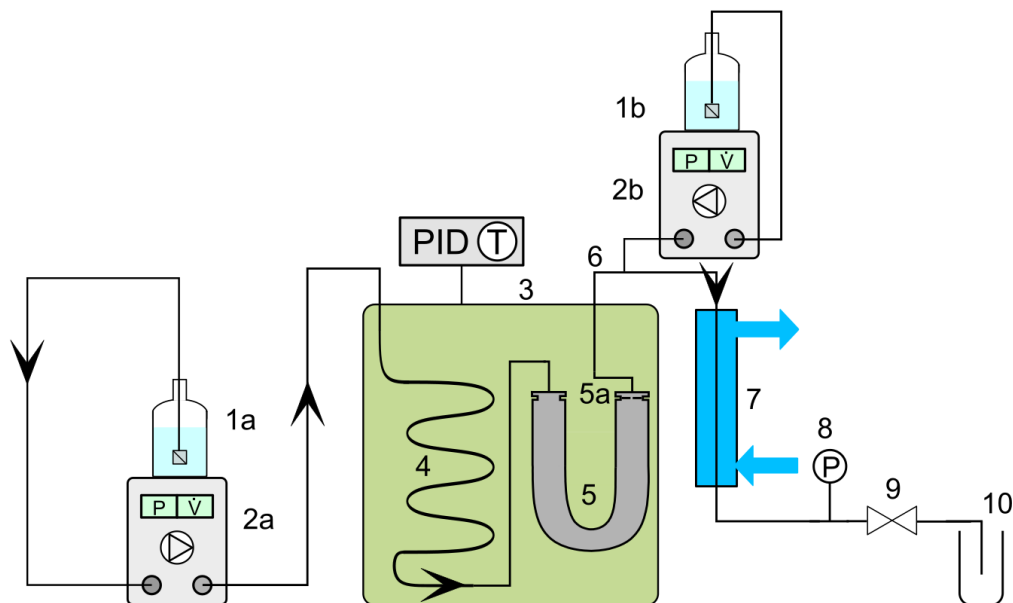
Tartalom

F1. Preparatív mérések	1
F1.1. A preparatív mérésekben használt készülék részletes leírása	1
F1.2. Általános mérési eljárás a preparatív kísérletekben	2
F2. Frakcionált kísérletek	4
F2.1. Frakcionált kísérletek mérési eljárása	4
F3. Tartózkodási-idő mérések	5
F3.1. Tartózkodási idő-mérésekhez használt készülék	5
F3.2. A tartózkodási idő-eloszlás mérések kísérleti elrendezése	5
F3.3. Tartózkodási idő-eloszlások számítási módja	6
F4. A befagyasztás-kísérletek	8
F4.1. A befagyasztás-kísérletek mérési eljárása	8
F5. HPLC-analízis	9
F5.1. HPLC berendezés paraméterei	9
F5.2. HPLC módszer	9
F6. NMR analízis	13
Irodalomjegyzék	17

F1. Preparatív mérések

F1.1. A preparatív mérésekben használt készülék részletes leírása

A teljes rendszerhez SS316-os rozsdamentes acél Swagelok® alkatrészeket használtam. A készülék rajza látható az F1-es ábrán.



F1. ábra Készülék vázlatos rajza. 1 a, b: főáram (ultratiszta víz), illetve mellékáram (NaOH vizes oldata) tartálya; 2 a, b: HPLC szivattyú; 3: légtermosztát-kemence, 4: előmelegítő szakasz, 5: reaktor, 5a: szűrő, 6: T-csatlakozó, 7: hűtő, 8: manométer, 9: tűszelep, 10: mintagyűjtési pont

A PET granulátumot az 5-ös jelű, U-alakú reaktorba helyeztem a mérések előtt. A 3-as jelű, Carlo Erba gyártmányú GC kemence szolgál a mérések során légtermosztátként, ezt egy a leadott teljesítményt vezérlő PID szabályozó segítségével állítottam a reakció hőmérsékletére. A mérés során az áramló közeg ultratiszta víz volt, amit az 1a jelű tartályból a 2a jelű, JASCO 4180 HPLC szivattyú szállította minden esetben a beállított állandó térfogatárammal. A 4-essel jelölt előmelegítő szakaszt követően a víz az 5-ös számú reaktorba jut, ahol megtörténik a hidrolitikus reakció. A polimer bomlástermékei oldódnak az áramló vízben, így a reaktorból a termékek magas hőmérsékletű vizes oldata távozik. Az 5a jelű szűrő a nem oldódó esetleg szennyezésből vagy a cső korróziója miatt jelenlévő szilárd szemcsés szennyező visszatartásáért felel. A kemencéből való kilépési pontban a mellékáram csatlakozik be a 6-os jelű T-idom segítségével.

A mellékáramot, ami NaOH vizes oldata, az 1b-vel jelölt tartályból a 2b jelű, JASCO 980 típusú HPLC pumpa szállítja a főáraméval megegyező állandó térfogatárammal. A 6-os jelű T-idomban a mellékáram a bekeverés hatékonyságát elősegítendő, illetve a lúgoldat reaktor felé történő visszaáramlását elkerülendő egy *jet*-en keresztül lép be.

A bekeverés után a stabilizált termékoldat egy indirekt vízhűtéses hőcserélőben (7-es jel) hűl szobahőmérsékletre. A nyomást manuálisan, a 9-essel jelölt tűszeleppel szabályoztam. A mintákat a készülék végén, a 10-es ponton kicsorgó folyadékból vettem.

F1.2. Általános mérési eljárás a preparatív kísérletekben

A kísérletekhez 0,5g Eastar MN211 PET granulátumot töltöttem a reaktorba a mérések előtt. A reaktort képző csőszakaszt a reaktorfedőként használt 1/4"-1/8" átmérőváltóval zártam le, a behelyezés után kilépő oldalnak számító fedőbe 5 µm-s szinterezett fémszűrőt tettem. A reaktort ezután beszereltem a készülék rajzán látható helyére. A készüléket teljesen feltöltöttem a főáramot képző ultratiszta vízzel, feljegyezve eközben a reaktor feltöltéséhez szükséges vízmennyiséget. Ez tipikusan 1,75-1,9 g-nak adódott, a folyadék átlagos tartózkodási ideje a reaktorban közel állandó volt. A mellékáramot a T-idomig feltöltöttem a stabilizálásra használt, 8 tömegszázalékos NaOH-oldattal. Ezek után a készüléket minden esetben teljesen zárt szelepállás mellett nyomáspróbáztam legalább az adott mérésben kijelölt üzemi nyomás 110%-án. A készülék a sikeres nyomáspróbát követően mérésre alkalmas.

A mérés indításához elindítottam a termosztát fűtését a mérési hőmérsékletre, ez az időpillanat jelenti a mérési idő kezdetét. A kemence a beállított, egyes mérések esetén 250-300°C-ot 8-11,5 perc alatt érte el, adott hőmérséklet esetén a felfűtési idő ingadozása fél percnél kevesebb volt minden esetben. Sem a fő-, sem a mellékáram szivattyúja nem szállított a felfűtés során, így minimalizálva a reaktor belsejének felmelegedését a hőmérséklet szempontjából instacioner szakaszban. A melegedést közben csökkenő folyadéksűrűség okozta térfogati dilatációt a 9-es szelep fokozatos nyitásával kompenzáltam úgy, hogy a felfűtés során is a mérési nyomás legyen a rendszerben.

A felfűtés befejeztével egyszerre elindítottam a fő-, és a mellékáram áramoltatását is 1-1 ml/min-es állandó térfogatárammal. Eközben elkezdtem a folyadéktermék gyűjtését is, valamint ez a pillanat jelenti a reakcióidő mérésének kezdetét is. A reaktorban lévő folyadék az áramlás megindítását követően egy percen belül felveszi a kemence hőmérsékletét, ezt előkísérletekkel ellenőriztük, amit a 2022-es TDK konferencián bemutatott dolgozatomban már ismerttettem.

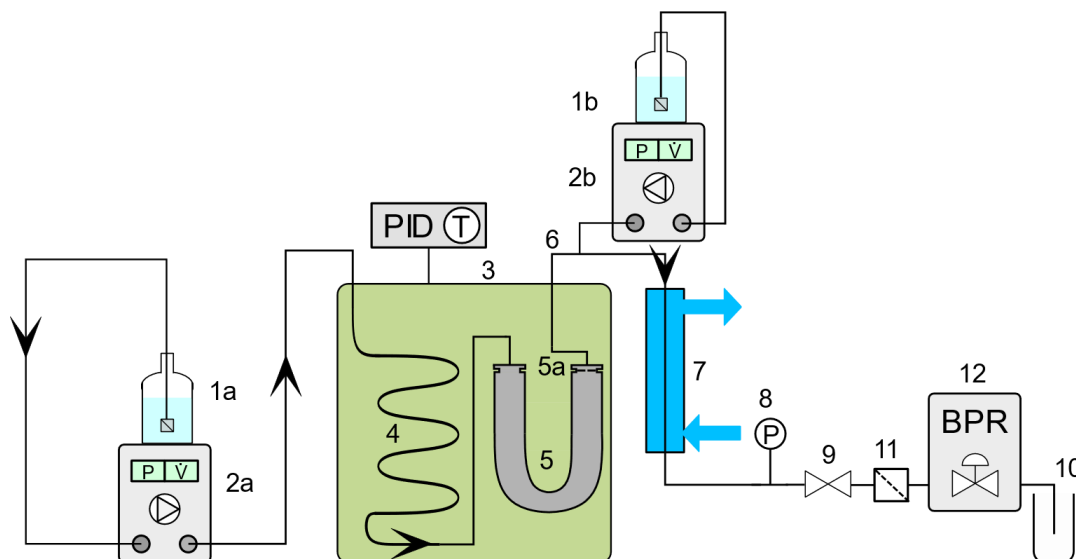
A végpontot a dolgozatban részletezett módon határoztam meg: öt percenként mintát vettem a folyadéktermékből, melyet 1-es pH-ra savanyítottam tömény sósav adagolásával. Amikor már nem tapasztaltam kiválást, opálosodást, a folyamatot befejezettnek tekintettem. A végpont elérésekor befejeztem a termékoldat gyűjtését, a mellékáram térfogatáramát 2 ml/min-re emeltem, hogy az esetleg a csövekben található, TPA nyomokat kimossam, ezzel elkerülve a lerakódást és az ismételt mérések alatt kialakuló felhalmozódást. A mosás befejeztével elzártam a szelepet, leállítottam a termosztát fűtését, és a kemenceajtó nyitásával hűtöttem a rendszert. A reaktor 3-4 perc alatt hűlt teljesen szobahőmérsékletre, a termikus kontrakció okozta nyomáscsökkenést a főáram megemelt mennyiségű áramoltatásával kerültem el.

A konverziót a reaktor felnyitásával ellenőriztem, a mérések esetében minden esetben teljes konverzióig végeztem a mérést. Ennek megfelelően a reaktorban nem volt szilárd anyag a felnyitás után.

A preparatív kísérletek esetében az összes folyadékterméket egy frakcióba gyűjtöttem. A folyadékterméket az oldat hígulását minimalizálendő tömény sósavval savanyítottam 1-es pH-ra. A csökkenő pH a tereftálsav sav-bázis egyensúlyát a protonált forma felé tolja, így az fehér csapadékként levált az oldatból. A kezdetben sok esetben nehezen szűrhető, apró szemcsés csapadékot szobahőmérsékleten fél-1 órát öregedni hagytam, ezalatt a csapadék tűs kristályokká kristályosodott át. Ezek után a csapadékot szűrőpapír segítségével Büchner-tölcséren szűrtem, a kristályokat desztillált vízzel mostam, hogy a felületen abszorbeálódó sótól megtisztítsam. Ezek után a terméket 85°C-on 2-3 óráig szárítottam, majd az egyensúlyi tömegét analitikai mérlegen mértem.

F2. Frakcionált kísérletek

F2.1. Frakcionált kísérletek mérési eljárása



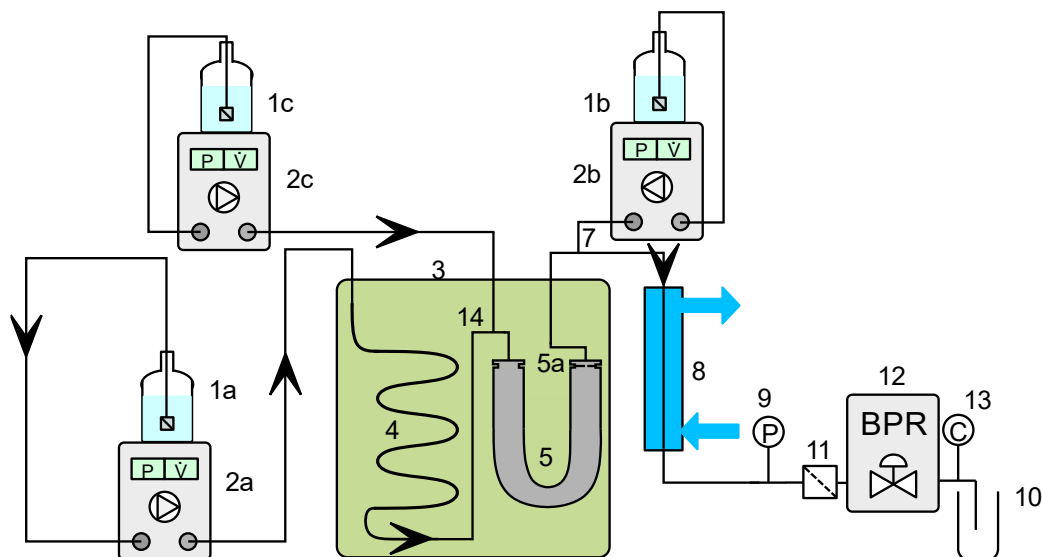
F2. ábra Készülék vázlatos rajza. 1 a, b: főáram (ultratiszta víz), illetve mellékáram (NaOH vizes oldata) tartálya; 2 a, b: HPLC szivattyú; 3: légtermosztát-kemence, 4: előmelegítő szakasz, 5: reaktor, 5a: szűrő, 6: T-csatlakozó, 7: hűtő, 8: manométer, 9: tűszelep, 10: mintagyűjtési pont, 11: szinterezett fémszűrő, 12: automata nyomásszabályzó szelep [BPR]

A frakcionált kísérletekben a nyomás szabályzása automatikusan, az F2. ábrán 12-es jelű BPR-ral történt.

A kísérletek során a preparatív mérésektől eltérően a folyadékterméket nem egyetlen közös, hanem több kisebb részletben, frakcióban gyűjtöttem. A mintázási terv kialakítását a dolgozatban részleteztem. A frakciók az intenzív, nagy változással jellemezhető fázisban 1-2 perces, az elnyúló fázisban 5-10 perces frakciókat jelentettek. A frakciók nyers tömegét mértem, majd a mintázási tervnek megfelelően HPLC mintát készítettem belőlük. A frakciók TPA-tartalmát UV-VIS-HPLC rendszeren mértem.

F3. Tartózkodási-idő mérések

F3.1. Tartózkodási idő-mérésekhez használt készülék



F3. ábra A tartózkodási idő-eloszlás mérésekhez használt készülék. 1 a, b, c: főáram (ultratiszta víz), mellékáram (NaOH vizes oldata), illetve nyomjelző (10 w/w% NaCl(aq)) tartálya; 2 a, b, c: HPLC szivattyúk, 3: légtermosztát-kemence, 4: előmelegítő szakasz, 5: reaktor, 5a: szűrő, 6: T-csatlakozó, 7: hűtő, 8: manométer, 9: tűszelep, 10: mintagyűjtési pont, 11: szinterezett fémszűrő, 12: automata nyomásszabályzó szelep [BPR], 13: vezetőképesség-mérő, 14: injektálási pont

Az F2. ábrán látható készülék az F1. ábrán látható konfigurációhoz képesti eltérése a harmadik áram beépítése. A harmadik áram a nyomjelző-oldatot tartalmazza, az 1c tartályból a 2c jelű, JASCO 4180 HPLC szivattyú felel az áramoltatásért. A nyomjelző az eredeti készülék csővezetékeibe a 14-essel jelölt injektálási ponton lép be. A nyomjelző mennyiségét a folyadék vezetőképesség-változásán keresztül követtem, a készülék végpontján elhelyezett, 13-as számú Hama HI-5521-es vezetőképesség-mérő segítségével.

F.3.2. A tartózkodási idő-eloszlás mérések kísérleti elrendezése

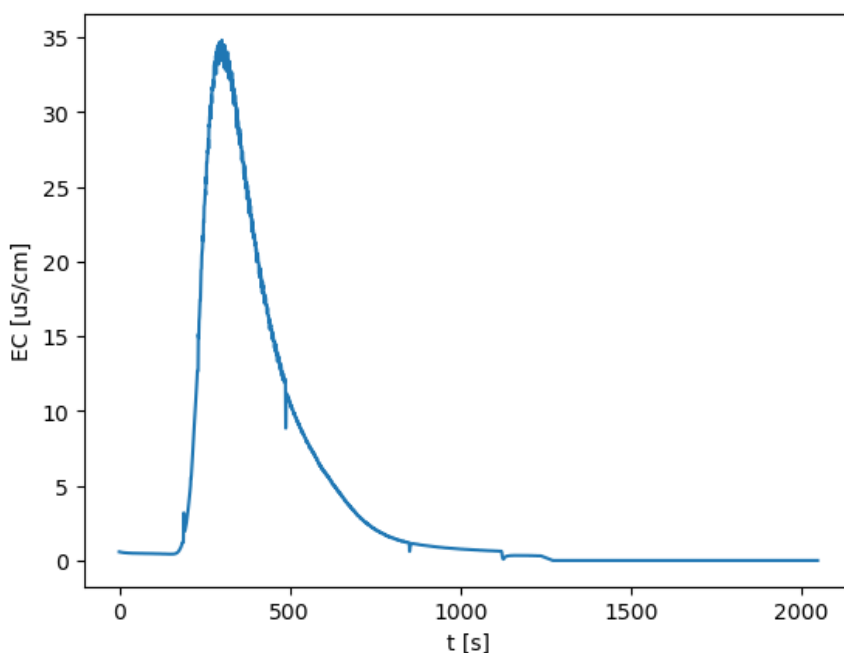
A tartózkodási idő-eloszlás mérése során az oldott TPA-t a közvetlenül a készülék végpontján mérhető modellanyaggal, nyomjelzővel helyettesítettem. A nyomjelző NaCl-ot 10 tömegszázalékos vizes oldat formájában alkalmaztam. A nyomjelző mennyiségét a korábbi mérések mintagyűjtési pontjával azonos pozícióban, a távozó folyadék vezetőképesség-változásán keresztül követtem, ez az F3. ábrán látható 13-as számú mérési pont.

A tartózkodási idő-eloszlás mérések alkalmával a reaktort nem töltöttem meg PET-tel, üresen hagytam. A mérés indítása előtt a nyomjelző injektálásáért felelős ágot feltöltöttem a nyomjelző

oldatával. A mérésekhez a fő-, és a mellékáramhoz egyaránt ultratiszta vizet használtam, így számottevő vezetőképesség csak a nyomjelző miatt keletkezhet a mérési ponton. A készülék nyomáspróbája, az üzemi hőmérséklet elérése az általános mérési eljárással azonosan történt. A megfelelő hőmérséklet elérése után elindítottam a fő-, és a mellékáram áramoltatását egyaránt 1-1 ml/min-es térfogatárammal, majd megvártam, amíg a vezetőképesség-mérőn stationer állapotot értem el. Ezek után az F3. ábrán 2c-vel jelölt nyomjelző-szivattyút 5 másodpercig 10 ml/min térfogatárammal működtettem, ezzel egy közelített impulzus-zavarást adva a rendszerre. Az injektálás befejezésének pillanatában elindítottam a koncentrációprofil rögzítését a vezetőképesség-mérőn, ami 1 másodperces mintavételezési idővel rögzítette a vezetőképességet. A mérést addig folytattam, amíg a vezetőképesség a nyomjelző megjelenését követően elegendően újra meg nem közelítette az alapvonalat.

F3.3. Tartózkodási idő-eloszlások számítási módja

A tartózkodási idő-eloszlás mérése során kapott profilok példája látható az F4. ábrán.

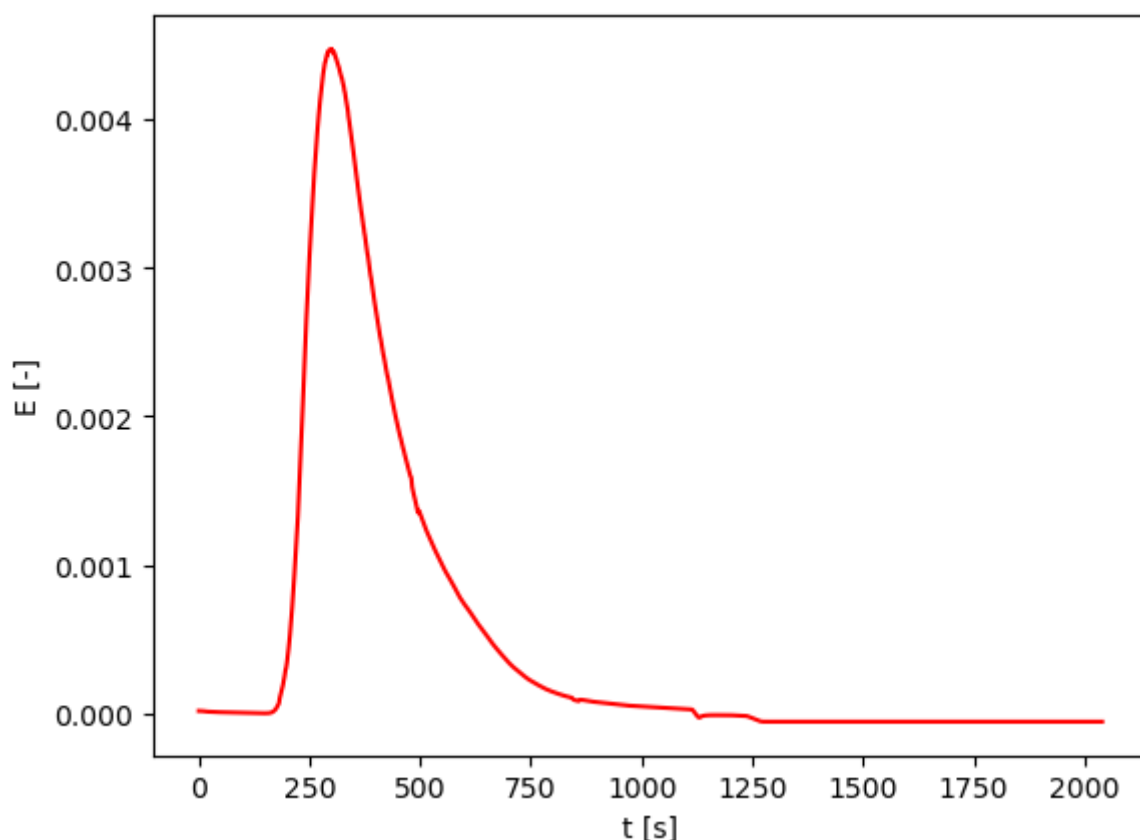


F4. ábra Tartózkodási idő eloszlás-mérése során kapott vezetőképesség-profil 275°C-on, 10 MPa-on. A mérési adatsor 1 s gyakoriságú pontok sora, a jobb láthatóság érdekében a pontok között egyenes vonallal összekötve ábrázoltam a grafikont

Ahogy az F4. ábrán látható, az így kapott jel zajos, az alapvonala nem 0-n található, illetve ugrások is vannak benne, ezek azok a tartományok, ahol a mérőműszer tartományt vált.

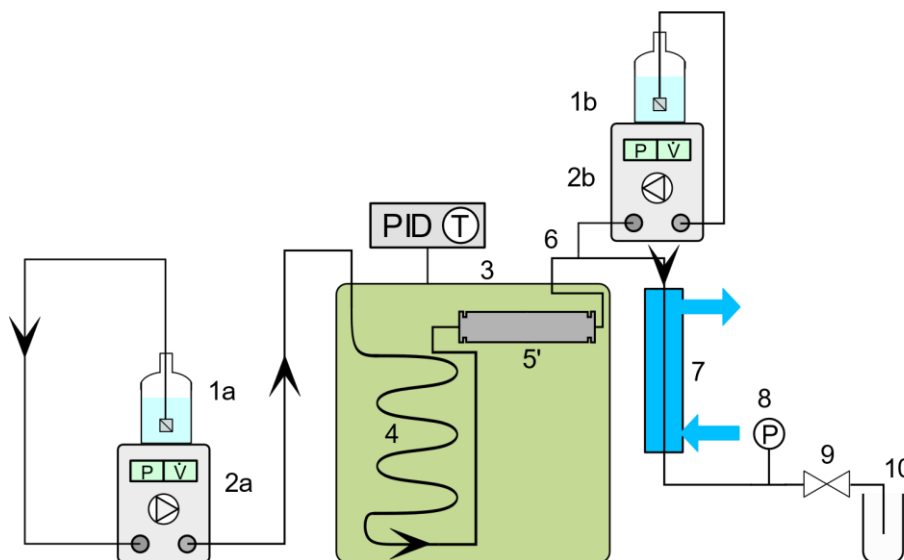
Az adatsor kezelése során először simítottam az adatsort egy 15 másodperces ablakos mozgóátlagos simítással. Ezek után alapvonal-korrekcíót végeztem. A mérési sor első felét

képző szakasz minimumát vettem alapvonalnak, hiszen ezen a ponton a mérésből beinjektálás nem lehetett a rendszerben, így itt a 0-tól való eltérés a háttér, vagyis a tiszta oldószer vezetőképessége. Az alapvonal-magasságot kivontam a profil minden pontjából. Ahol ezek után esetlegesen 0-nál kisebb adatpontot kaptam volna, 0-ra korrigáltam az értéket. Végül az adatsort normalizáltam egy konstans normalizáló faktorról való pontonkénti szorzással. A normalizáló faktor értékét úgy határoztam meg, hogy a teljes profil integrálja 1 legyen, ezzel teljesítve a valószínűségi változók sűrűségfüggvénye felé támasztott elvárásokat. Az így kapott görbe példája látható az F5. ábrán.



F5. ábra Adattisztításon átesett tartózkodási idő-eloszlás 265°C és 10 MPa-os mérés esetében. A görbét az F4. ábrán látható adatsorból a részletezett adattisztítási eljárással kaptam. A mérési adatsor 1 s gyakoriságú pontok sora, a jobb láthatóság érdekében a pontok között egyenes vonallal összekötve ábrázoltam a grafikont

F4. A befagyasztás-kísérletek



F623. ábra Készülék vázlatos rajza. 1 a, b: főáram (ultratiszta víz), illetve mellékáram (NaOH vizes oldata) tartálya; 2 a, b: HPLC szivattyú, 3: légtermosztát-kemence, 4: előmelegítő szakasz, 5': méretnövelt reaktor, 6: T-csatlakozó, 7: hűtő, 8: manométer, 9: tűszelep, 10: mintagyűjtési pont, 11: szinterezett fémszűrő

A befagyasztás-kísérletek során használt készülék egyedül az 5'-vel jelölt, méretnövelt reaktorban különbözik a preparatív kísérletek során használt, F1. ábrán bemutatott reaktortól. A méretnövelt reaktor egy egyenes, 1 col átmérőjű, 6,65 cm hosszú csőszakasz volt.

F4.1. A befagyasztás-kísérletek mérési eljárása

A betöltött PET (Eastar MN211) mennyiségét 9,3-9,4 g-ra növeltem, így a betöltött alapanyag a mérés közben a feltételezhetően bekövetkező olvadékterületet követően éppen a be-, illetve kilépési pont szintje alatt marad; az olvadék nem folyik vagy csurog ki a mérés során. A reaktort a mérések esetében pontosan vízszintesen helyeztem a készülékbe. A mellékáram koncentrációját 16 tömegszázalékra emeltem, hogy kompenzáljam a méretnövelésből fakadó várhatóan nagyobb TPA-koncentrációkat.

A mérés indítása teljesen azonosan történt az általános mérési eljárásban részletezettekkel, a befagyasztás-kísérletekben minden esetben 285°C-on, 14-18 MPa nyomáson végeztem a mérést. A preparatív mérésekhez hasonlóan manuális nyomásszabályzást végeztem, a terméket pedig egy közös frakcióba gyűjtöttem. A kijelölt reakcióidő elérésekor abbahagytam a folyadékminta gyűjtését, a főáram térfogatáramát 8-9 ml/min-re, a mellékáram térfogatáramát 4 ml/min-re emeltem. A fűtést leállítottam és a kemencét megnyitottam, a 9-es szelepet pedig elzártam. A reaktort kampó segítségével kihúztuk a kemencéből (anélkül, hogy a vezeték

bármelyik szakaszát megbontottuk volna), majd a reaktort csapvízzel először vízfátyol, majd vízzel teli edénybe való merítéssel hűtöttük a lehető leggyorsabban szobahőmérsékletre. A reaktort szobahőmérsékletre hűlése után a fedelekkkel együtt kiemeltem a készülékből, majd a fedeleket óvatosan megbontottam, a reaktorból kicsorgó folyadékot maradéktalanul összegyűjtöttem.

A reaktort a még benne elhelyezkedő befagyasztott polimerolvadékkal együtt NaOH-oldatba merítve ultrahangos fürdőbe helyeztem, hogy a reaktorban maradó TPA-t, egyéb víz-, illetve lúgoldható anyagokat extraháljam. Ezek után a reaktort szárítottam (85°C, 1-2 h). Ezek után a reaktorban visszamaradó anyag a részben vagy egyáltalán el nem reagált polimer maradéka, aminek tömegét mértem, betöltött anyaghoz viszonyított arányából konverziót számítottam. Ezek után a befagyott polimert mechanikai lazítást követően kiemeltük.

A három folyadékterméket, azaz a bontás közben nyert folyadékterméket, a reaktor folyadéktartalmát, illetve a reaktor NaOH-os extraktumát szűrtem, majd 85%-os foszforsavval 4-nél alacsonyabb pH-ig savanyítottam. Ahol volt kicsapódott anyag, 2-3 óráig szobahőmérsékleten öregítettem, majd ismét szűrtem. A kiszűrt szilárd anyagokat szárítottam (85°C 2-3 h), majd tömegüket mértem, ezekből az adatokból a folyamat anyagmérlege számolható volt.

F5. HPLC-analízis

F5.1. HPLC berendezés paraméterei

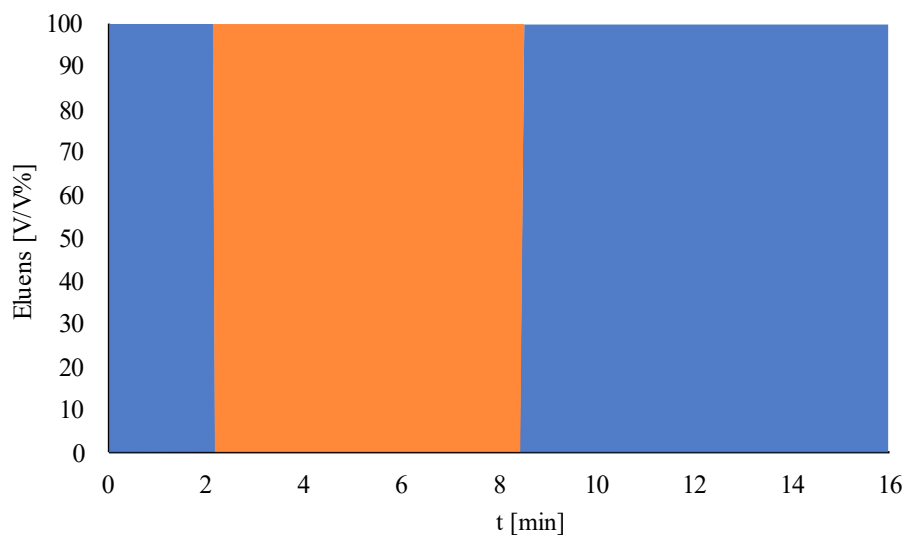
A HPLC berendezés JASCO LC-NetII/ADC típusú adatgyűjtőből, JASCO LG-980-02 eluens keverőből, JASCO PU-1580 típusú HPLC szivattyúból, 50 mintát kezelni képes JASCO AS-2057 Plus típusú automata mintaváltóból áll. A termosztát JONES 7955 típusú légtermosztát, a kolonna 29,5 °C-ra termosztált Waters Symmetry® C18 3,9 x 150 mm, 5 µm szemcseméretű töltettel. A készülék JASCO MD-910 típusú diódasoros detektorral felszerelt.

F5.2. HPLC módszer

Két eluenst alkalmaztam. Mindkét eluens esetében 25 mM-os ammónium-acetát-ot tartalmazó vizes pufferből indultam, melynek pH-ját 4,7-esre állítottam be ecetsav adagolásával. Az „A” eluenshez a puffer és MeOH 59:41 térfogatarányú elegyét készítettem, majd további ecetsav

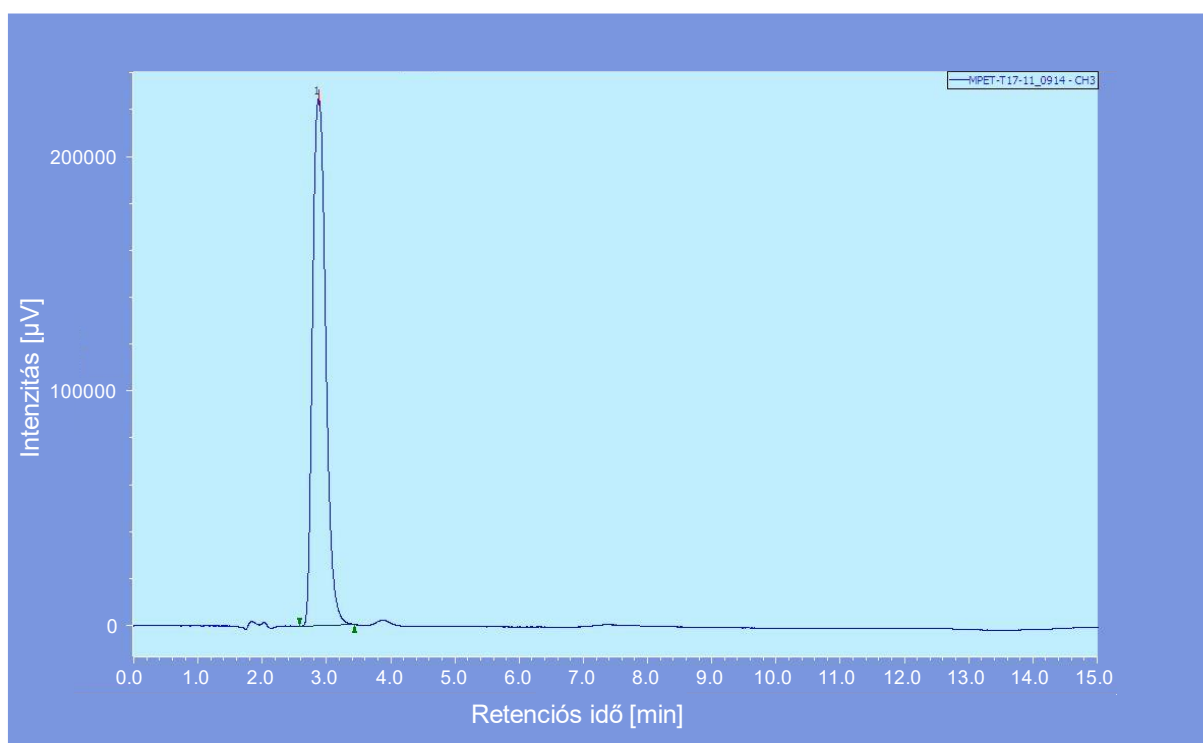
adagolásával a pH-t 3-asra állítottam. A „B” eluens esetében a puffer és MeOH 50:50 térfogatarányú elegyét készítettem.

Az elúció programja látható az F7. ábrán.



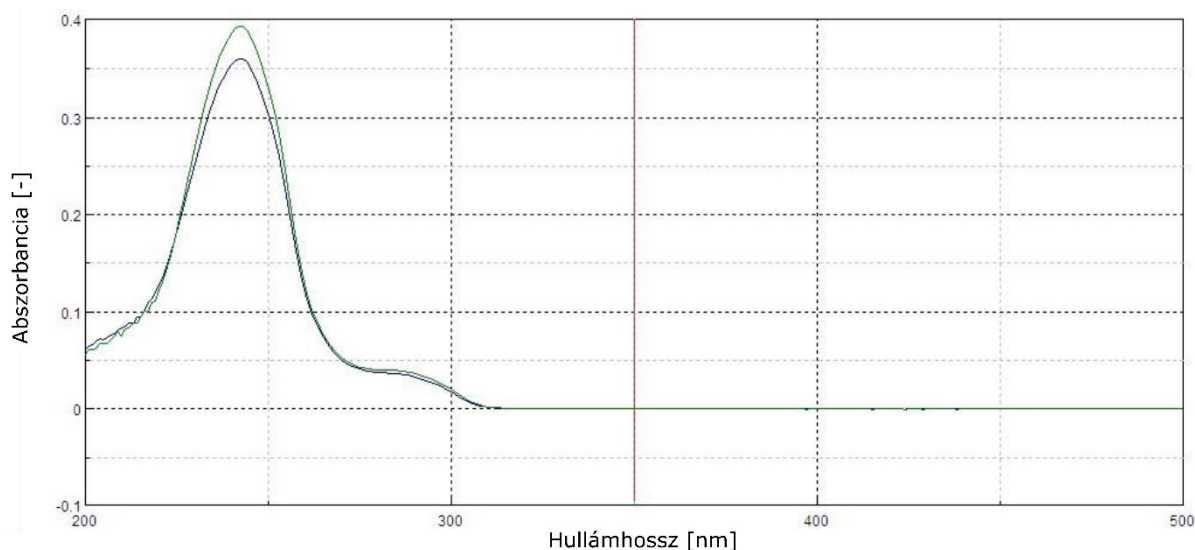
F7. ábra A HPLC-program. Kék: „A” eluens, narancs: „B” eluens

A kromatogramokon (egy példa feltüntetve az F8. ábrán) egy hangsúlyos csúcs jelenik meg, 3 perces retenciós idővel, ez a TPA csúcsa.



F8. ábra Egy minta kromatogramja

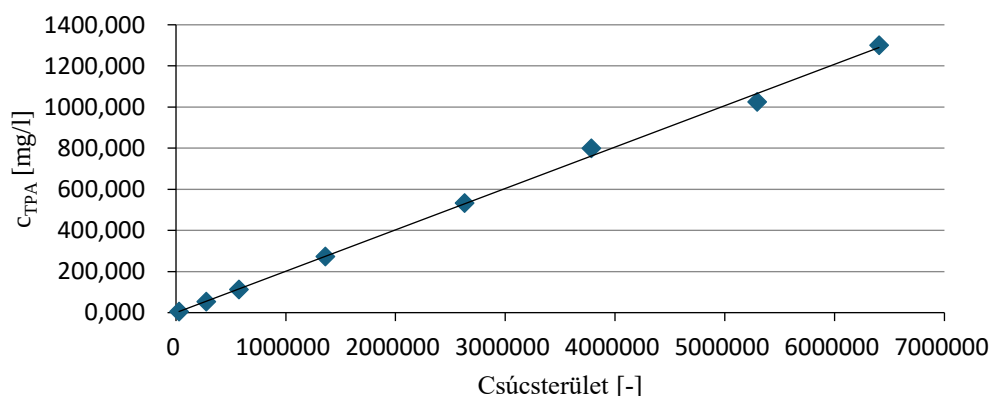
A TPA azonosítása a retenciós idő alapján történt, a standard retenciós idejével történő összehasonlítással. A mérések során több adagban készült eluens, az egyes batch-ekkel kapott retenciós idő között eltérés mutatkozott (2,9, ill. 3,1 perc), azonban az egyes eluens-batchekkel mért sorozatokon belül a standard és a minták TPA-csúcsainak retenciós ideje stabil volt. Az azonosítást megerősítendő, minden kiértékelt csúcs esetén összehasonlítottam a PDA-ban kapott abszorbanciaspektrumot (hullámhossz-tartomány: 200-500 nm) a standard mérése során kapottal (F9. ábra).



F924. ábra Egy TPA-csúcs (kékkel) és standard (zölddel) abszorbanciaspektruma

A mérések során más számottevő méretű csúcsot nem tapasztaltam a kromatogramokon.

A mennyiségi analízis standard hígítási sorozattal történő kalibrációval történt. 7 mintát készítettem az 5-1300 mg/l-es tartományban. A kalibráció eredménye látható az F10. ábrán.



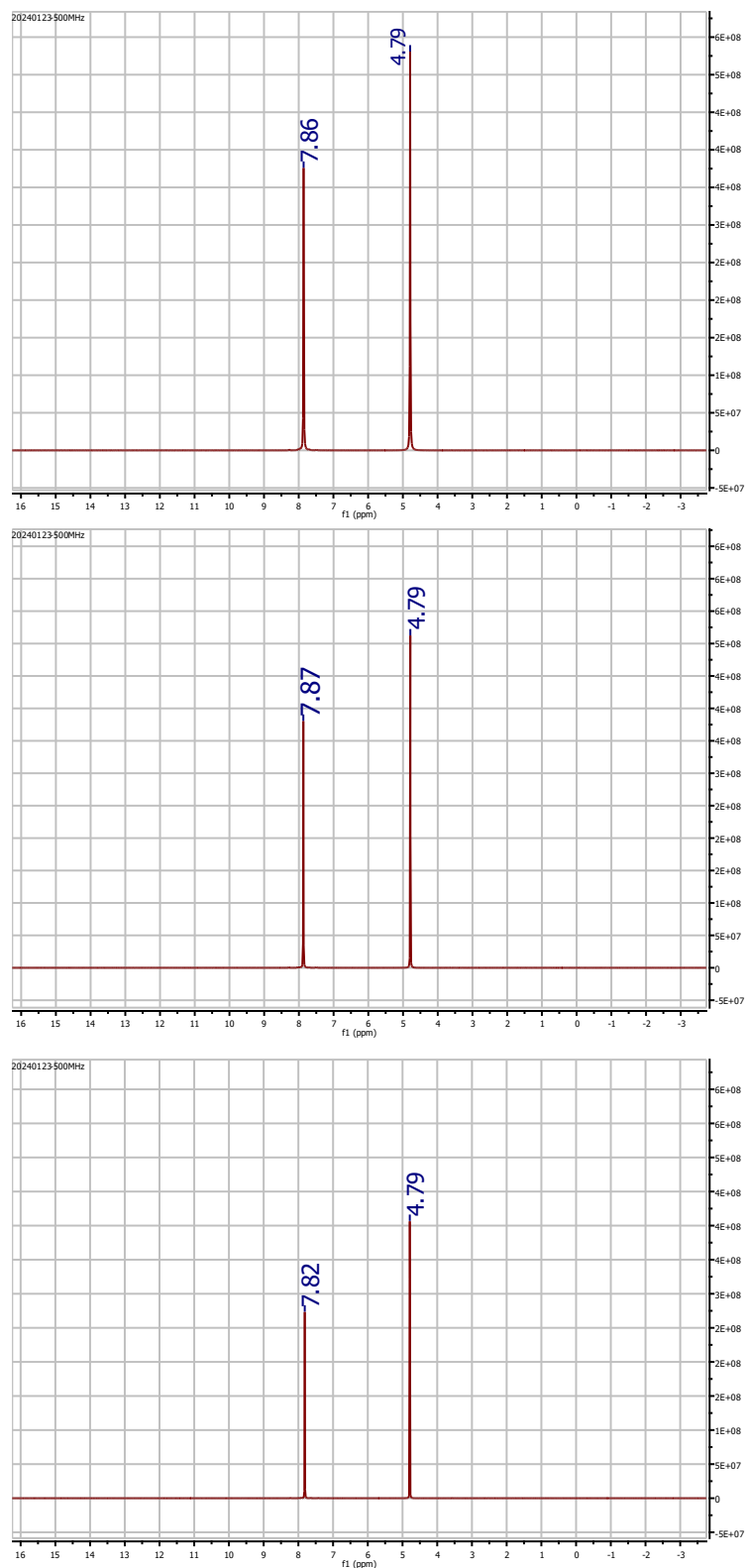
F10. ábra HPLC kalibráció

A kalibrációs egyenes egyenlete:

$$c_{TPA}(mg/l) = 2,011 * 10^{-4} * A \quad (6)$$

ahol A a csúcsterület. Az illeszkedés minőségét leíró R-négyzet értéke 0,9981.

F6. NMR analízis

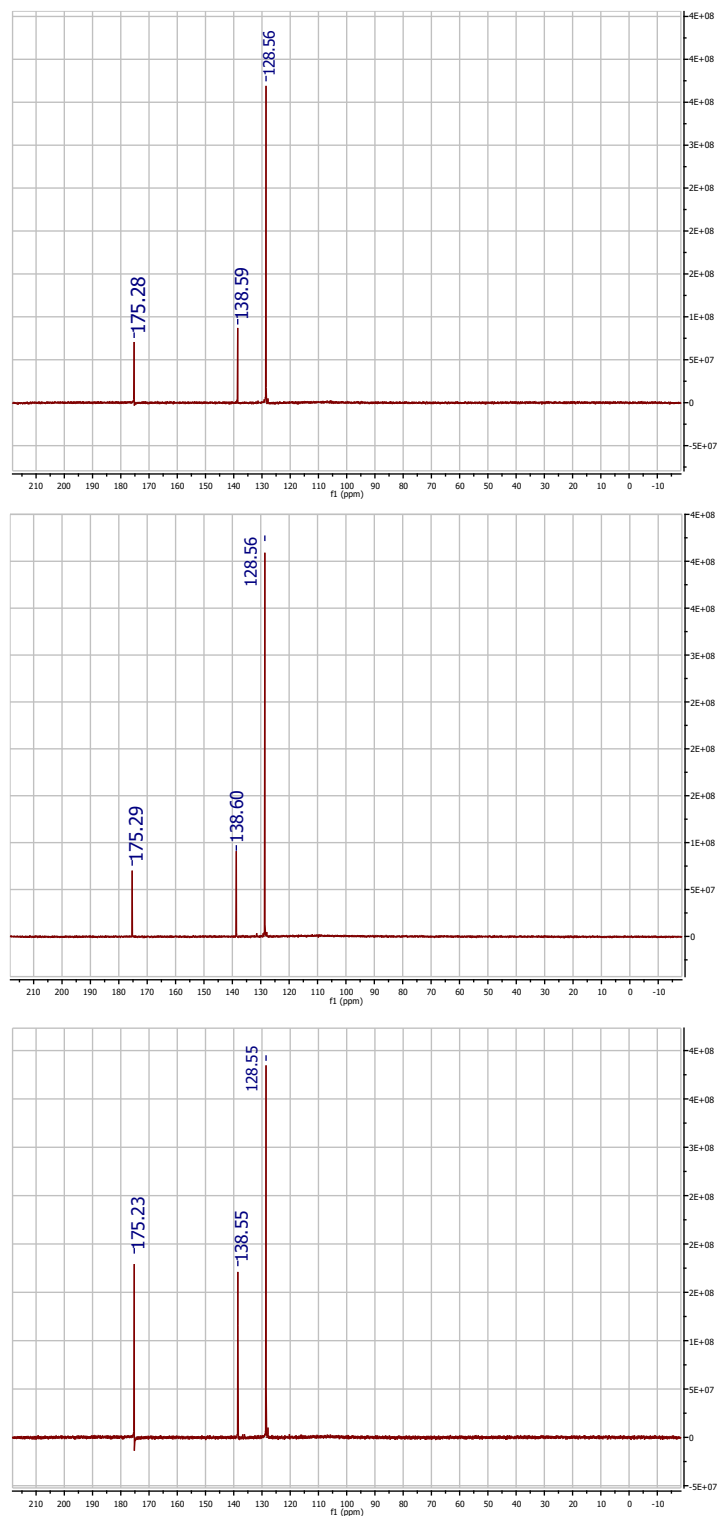


F11. ábra 250 (fent), 275 (középen), ill. 300°C-os (lent) bontási kísérletekből vett minta ^1H -NMR spektruma. A spektrumok korrigálva a D_2O 4,79 ppm-es kémiai eltolására.

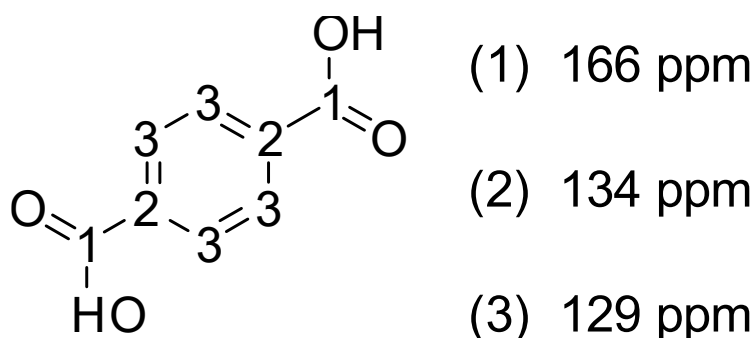
Az NMR-mintákhoz az adott kísérlet preparatív termékét használtuk szilárd formában. A mintákból 30-40 mg-ot feloldottunk Na_2CO_3 D_2O -oldatában, a szilárd minta teljes mennyisége feloldódott. A mintákat Bruker Avance-III 500 típusú NMR-készülék segítségével mérték meg számunkra 500 MHz-en. A ^1H -NMR spektrumok láthatók az F11. ábrán.

A spektrumokban az oldószer D_2O jelén kívül egy csúcs található 7,82-7,86 ppm-nél ez a tereftálsav aromás hidrogéneinek jele, a csúcs elhelyezkedése jó egyezést mutat az irodalomban található 7,91 ppm-es referenciával azonos oldószerben. [1] A tereftálsav többi hidrogénje a karboxilcsoporton található, azonban a lúgos közegben, ami a mintát jellemzi, ezek a karboxilcsoportok deprotonáltak, ezért ennek a csúcsnak a megjelenése nem várható.

A ^{13}C -NMR spektrumokat ábrázoltam az F12. ábrán.



F12. ábra *A 250 (fent), 275 (középen), illetve 300°C-on (lent) végzett bontási kísérletek mintáinak ^{13}C -NMR spektruma*

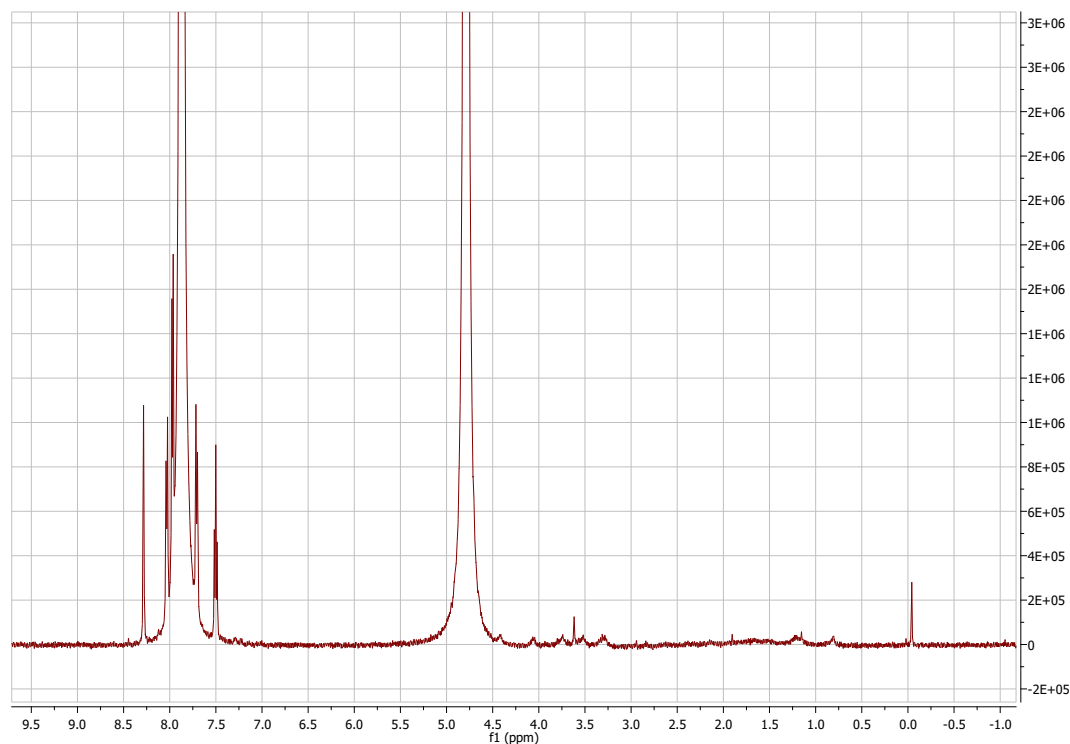


F13. ábra *A tereftálsav ^{13}C -NMR spektrumában megjelenő csúcsok DMSO-oldószerben (referenciaadat) és a hozzá tartozó szénatomok a molekulában [2]*

Az F13. ábrán látható eltolások némileg különböznek a mértektől, azonban ez annak köszönhető, hogy a referenciában idézett adatok eltérő oldószerben lettek felvéve. [2] Látható, hogy a 3, tereftálsavhoz köthető csúcson kívül nem látható jelentős méretű csúcs a spektrumban.

Mind a ^1H -, mind a ^{13}C -NMR esetében látható, hogy a szilárd termék szinte teljes egészében TPA-at tartalmaz, a tisztaság jó.

Minimális mennyiségű szennyező jelenléte figyelhető meg a spektrumban az aromás hidrogének eltolás-tartományában, ez látható az F14. ábrán.



F14. ábra *Szennyezők az ^1H -NMR spektrumon a 250°C-os mérés mintáján bemutatva*

A nem beazonosított csúcsok elhelyezkedése és mérete nyomnyi aromás szennyező jelenlétét valószínűsíti, mennyisége azonban nem meghatározható a rendkívül kicsi csúcsterületek miatt. A területek kevesebb, mint 1%-át teszik ki a többi csúcs területének.

Irodalomjegyzék

- [1] H. L. Lee, C. W. Chiu, and T. Lee, Engineering terephthalic acid product from recycling of PET bottles waste for downstream operations, *Chem. Eng. J. Adv.*, vol. 5, no. October 2020, p. 100079, 2021, doi: [10.1016/j.cej.2020.100079](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100079)
- [2] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Spectral Database for Organic Compounds SDBS
<https://sdb.sdb.aist.go.jp/CompoundLanding.aspx?sdbno=2912>