



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Biszfénol-A monomer előállítása poli(biszfénol-A-karbonát) hidrotermális depolimerizációjával

TDK dolgozat

Szerző: Hegyi Mihály¹

¹IV. évfolyam, Vegyészmérnök BSc

Témavezető: Kózelné Dr. Székely Edit¹

¹Egyetemi tanár, Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Konzulens: Béri János¹

¹Doktoráns, Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Lezárva: 2022. október. 11.

Tartalom

1	Bevezetés.....	1
2	Szakirodalmi háttér	2
2.1	Fenntartható fejlődés és műanyagok	2
2.2	A műanyagok újrahasznosítása	3
2.3	A biszfenol-A és a poli(biszfenol-A-karbonát) gyártása	7
2.3.1	Kétfázisú eljárás	8
2.3.2	Olvadékfázisú átészterezés.....	8
2.4	A poli(biszfenol-A-karbonát) újrahasznosítása	8
2.4.1	Elsődleges újrahasznosítás	8
2.4.2	Másodlagos újrahasznosítás	8
2.4.3	Harmadlagos újrahasznosítás formái.....	9
2.5	Eddigi kutatások tanulságai	21
3	Felhasznált anyagok	22
4	A mérőberendezés tervezése és megvalósítása	22
4.1	A készülék tervezése	22
4.2	A megtervezett készülék megvalósítása	29
4.2.1	Tapasztalatok.....	30
4.3	Segédárammal kiegészített készülék	31
4.3.1	Tapasztalatok.....	33
4.4	U-alakú reaktorról szerelt készülék	33
4.4.1	Tapasztalatok.....	34
4.5	Kísérletek menete, értékelési módszerek.....	35
4.5.1	Hidrotermális elfolyósítás	35
4.5.2	Termékfeldolgozás	35
4.5.3	Nagynyomású folyadékkromatográfiás analízis	36

5	Eredmények és értékelésük	39
5.1	A véglegesített hidrotermális depolimerizációs módszer és megbízhatósága.....	39
5.2	A BPA folyamatkövetése és tisztaságellenőrzése műszeres analitikával.....	40
5.2.1	A folyadékminták eltarthatóság-vizsgálata	40
5.2.2	Oldatminták minor komponenseinek azonosítása HPLC-vel	42
5.2.3	Az elméleti és preparatív hozam összehasonlítása, preparatív veszteség	43
5.2.4	A kristályos termék tisztaságvizsgálata NMR segítségével	46
5.3	Anyagáramok azonosítása, anyagmérleg-ellenőrzés	48
5.4	A térfogatáram hatása	50
6	Összefoglalás.....	53
	Irodalomjegyzék.....	
	Függelék.....	

Jelölések jegyzéke

Alapmennyiségek		
Jelölés	Jelentés	Mértékegység
A	áramlási keresztmetszet	m^2
d	átmérő	m
h	magasság	m
k	reakciósebességi együttható	$\frac{1}{s}$
m	tömeg	g
M	molekulatömeg	$\frac{g}{mol}$
ρ	sűrűség	$\frac{kg}{m^3}$
r	reakciósebesség	$\frac{mol}{dm^3 s}$
t	idő	s, min
V	térfogat	l, ml

Dolgozatomra definiált egyedi és képlettel definiált mennyiségek			
Jelölés	Jelentés	Definíció	Mértékegység
α	korrekciós tényező	11. egyenlet	-
c	tömegkoncentráció	$c = \frac{m}{V}$	$\frac{g}{l}$
f_1	kémiai eltolás		$\frac{Hz}{MHz} = ppm$
FA	folyadékarány	$FA = \frac{m_{v\acute{e}z, \acute{a}t\acute{a}ramlott}}{m_{alapanyag}}$	$\frac{g}{g}$
t_{tart}	tartózkodási idő	adott anyag műveleti egységben eltöltött átlagos ideje	s, min
t_{foly}	folyamatidő	felfűtés megindításától a lehűtés kezdetéig mérhető idő	min
t_{reakc}	reakcióidő	folyamatidő felfűtési időt nem tartalmazó része	min
$\dot{V}$	térfogatáram	$\dot{V} = \frac{\Delta V}{\Delta t}$	$\frac{ml}{min}$
w	tömegtört	$w = \frac{m_{frakció}}{m_{összes}}$	$\frac{g}{g}$
X	tömegalapú konverzió	$X = \frac{m_{PC,0} - m_{PC,aktuális}}{m_{PC,0}}$	$\frac{g}{g}$
Y	hozam	$Y_{frakció} = \frac{m_{frakció}}{m_{alapanyag}}$	$\frac{g}{g}$
Y_{HPLC}	Kromatográfiás hozam	$Y_{HPLC} = \frac{m_{HPLC-ből\ számítható}}{m_{alapanyag}}$	$\frac{g}{g}$

1 Bevezetés

A 21. század egyik legambíciózusabb célkitűzése a világ gazdaságának körforgásos gazdasággá alakítása. Fokozott érdeklődés övezi emiatt azokat a technológiákat, eljárásokat, amik hulladékáramokat képesek alapanyagként visszacsatornázni a termelésbe. Különösen nagy figyelmet érdemelnek a műanyagokat érintő feldolgozási eljárások. A környezetbe kikerülő műanyag hulladék ökológiai hatásai mellett a polimerek a fosszilis alapanyagbázis, illetve ebből következően a Föld szénkörforgásába való durva beavatkozás miatt is jelentős kockázatot jelentenek bolygónk jövőjére nézve. A konverziós technológiák egyszerre képesek a felvázolt problémák kezelésére, hiszen a hulladék feldolgozásával nyernek alapanyagot, ami így képes kiváltani a fosszilis bázison előállított kiindulási anyagot. Munkám során a poli(biszfenol-A-karbonát) [PC] hidrotermális bontásával foglalkoztam. A poli(biszfenol-A-karbonát) egy széles körben elterjedt műszaki műanyag, melynek degradációs termékei, így kezeletlen hulladéka különösen jelentős kockázatot jelent az élővilágra. Az irodalomban számos kísérlet fellelhető a PC konverziójára vegyipari alapanyaggá, azonban kedvező termékprofil mellett jelentős konverziót eddig csak toxikus, vagy gyúlékony szerves oldószerek használatával sikerült megvalósítani. Létezik ugyan vizes közegű, hidrotermális módszer is, de ebből mindezidáig nem sikerült jó konverzióval és termékprofillal rendelkező eljárást megvalósítani.

A jelenleg létező hidrotermális eljárások legfontosabb korlátja a poli(biszfenol-A-karbonát) bomlását konszekutívan követő továbbomlási folyamat, mely fogyasztja a folyamat főtermékét képző biszfenol-A [BPA] monomert. Az irodalom alapján a PC bomlás jelentősen nagyobb sebességű, mint a BPA bomlása. Ennek ellenére a témával foglalkozó kutatóknak nem sikerült hőmérséklet-reakcióidő kombinációt találni, ami mellett a PC konverziója nagy, a továbbomlás mértéke viszont alacsony. A reakció teljes lejátszódását limitálja továbbá a közegként és reakciópartnerként egyaránt azonosítható víz telítődése a reakció termékeivel.

A félfolyamatos üzemeltetési mód válaszul szolgálhat mindkét problémára. A folyamatos oldószercsere miatt megfelelő beállítás mellett el lehet kerülni a víz telítődését. Szintén megfelelő beállítás esetén a vízzel mobilizálódó biszfenol-A eltávolítható a magas hőmérsékletű térből mielőtt a továbbomlás jelentős mértékben végbemehetne.

Munkám célja ezért egy félfolyamatos hidrotermális eljárás kidolgozása a PC hatékony BPA-vá konvertálása érdekében.

2 Szakirodalmi háttér

2.1 Fenntartható fejlődés és műanyagok

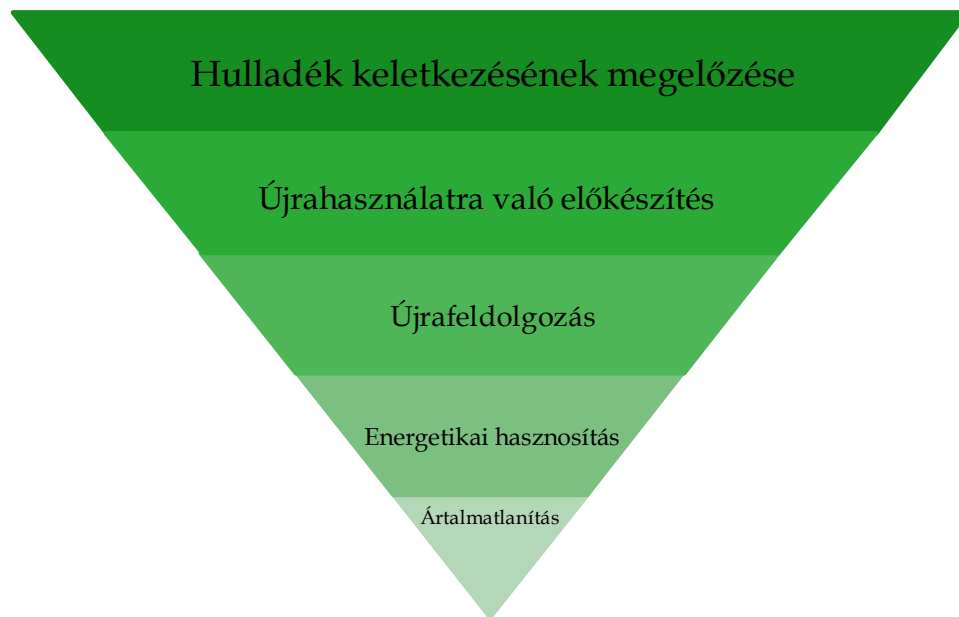
Ahogy a fejlett társadalmak felismerték, hogy a folyamatos gazdasági növekedés egyre nagyobb terhet ró környezetünkre, egyre nagyobb figyelem irányul természeti erőforrásaink minél hatékonyabb felhasználására. A fenntartható fejlődés, azaz a társadalom igényeinek olyan módon való kielégítése, mely lehetőséget hagy az eljövendő generációknak is ugyanezen igények kielégítésére, egyre fontosabb szerepet játszik a gazdaságszervezés és a törvényalkotás terén is. Fontos eszköze ennek a törekvésnek az úgynevezett körforgásos gazdasági modellre való áttérés. A körforgásos gazdaság lényege, hogy a gazdaság anyagkörforgása minél teljesebb legyen, a lehető legkevesebb anyag bevitelére legyen szükség (természeti erőforrások felhasználása), és a legkevesebb anyag (hulladék) távozzon a rendszerből. Ezen célok elérésére a körforgásos gazdaság kiterjedten használja az újrahasználást, újrahasznosítást, különböző konverziós technológiákat. [1] Az Európai Unió jelentős erőfeszítéseket tesz a kontinens gazdaságának körforgásossá alakítása érdekében, ennek előmozdítására állította össze a körforgásos gazdaságra vonatkozó új cselekvési tervet (New Circular Economy Action Plan) [2].

A műanyagok általában negatív kontextusban merülnek fel a környezetvédelemmel kapcsolatban. Ennek ellenére sokféleségüknek, alkalmazhatóságuknak, és igen kedvező árúknak köszönhetően a mindennapok szerves, nélkülözhetetlen részei [3], a gazdaság tendenciái alapján nem is várható, hogy használatuk teljesen visszaszorul a belátható jövőben. A világ műanyagtermelése folyamatosan növekszik: míg 1950-ben 2 Mt volt a világ polimertermelése, 2007-ben már 245 Mt volt a világ műanyagigénye, 2015-ben a termelés 380 Mt-ra növekedett, és a gazdasági trendekben azóta sem látszik lassulás.[4] Ennek a hatalmas mennyiségnek azonban a döntő része használat után kilép a gazdasági körforgásból; 2016-ban az EU országaiban hulladékként jelentkező műanyag 29,7%-át hasznosították újra, ez a szám 2021-re csupán 34,6%-ra javult. [5-6] Hazánk sem teljesít kiemelkedően a hulladék-újrahasznosítás területén. Az EuroStat adatai alapján 2018-ban a csomagolóanyagok újrahasznosításának területén a hatodik legrosszabb arányt tudhatjuk magunkénak (30%); a 27 ország átlagosan 10, a legjobban teljesítő Litvánia pedig csaknem 40 százalékponttal nagyobb arányban dolgozza fel hulladékát. [7]

A műanyagok valószínűleg még sokáig életünk szerves részét fogják képezni, azonban ez nem jelenti azt, hogy környezeti hatásuk nem mérsékelhető.

2.2 A műanyagok újrahasznosítása

Ugyan a hulladék mennyiségének csökkentésekor leggyakrabban az újrahasznosításról beszélünk, az eszköztárunk ennél szélesebb. Az Európai Parlament és Tanács hulladékokról, hulladékmenedzsmentről szóló irányelve [8] felállít egy úgynevezett hulladékhierarchiát, ez a hulladék-csökkentési, hulladékfeldolgozási stratégiákat kategorizálja és rangsorolja. Ennek grafikus reprezentációja az úgynevezett hulladékpiramis, ami az 1. ábrán látható.



1. ábra - Hulladékpiramis

A legelőnyösebb az, ha a hulladék eleve nem keletkezik, ennek érdekében például a különböző gyártási folyamatokat kell hatékonyabbá tenni. Szintén ehhez kapcsolódik a csomagolóanyagok mennyiségének csökkentése. Amennyiben a hulladék keletkezését nem tudjuk elkerülni, a legjobb megoldás, ha közvetlenül, átalakítás nélkül újrahasználjuk. Erre példa a visszaváltható üdítőspalackok, vagy borosüvegek visszagyűjtése, majd tisztítás utáni újratöltése. A hulladékhierarchiában látható újrahasználatra való előkészítés mindazon tevékenységek összefoglalása, ami annak érdekében történik, hogy a hulladék újrahasználható legyen. Amennyiben ez nem megvalósítható, törekedni kell az anyag újrafeldolgozására. A dolgozatban kidolgozott folyamat is ebbe a kategóriába sorolható. Amennyiben ez sem valósítható meg gazdaságosan, a hulladék energiatartalma még mindig hasznosítható. Ez általában az adott hulladék elégetését jelenti, a felszabaduló hőenergiát pedig kinyerjük a rendszerből. A köznapi értelemben és a szakirodalomban egyaránt használt újrahasznosítás jelentheti az újrafeldolgozást, vagy az újrafeldolgozást és az energetikai hasznosítást egyaránt. A legrosszabb, ami a hulladékkal történhet, az az ártalmatlanítás. Az irányelv ide sorol minden,

hasznosításnak nem betudható műveletet. Ennek legnagyobb volumenű példája a hulladék hulladéklerakóban való elhelyezése.

A hulladékhierarchia funkciója az irányelvben nem más, mint hogy az államok jogszabályait úgy alkossák, hogy a gazdaságban keletkező hulladékot a hierarchiában magasabb rangot elfoglaló kezelési módok felé tereljék.

A dolgozatom témája a polimerek újrafeldolgozásának szűkebb kategóriájába sorolható, így ezt részletesebben is bemutatom.

Alapvetően négy csoportra osztjuk a műanyagok újrafeldolgozásának módjait. Elsődleges újrahasznosításnak, vagy újraextrudálásnak nevezzük azt az eljárást, amikor a gyártási hulladékként keletkező tiszta polimert az eredeti polimerbe keverjük, így azzal együtt újraextrudáljuk. Másodlagos újrahasznosításnak a mechanikai, míg harmadlagosnak a kémiai újrahasznosítást hívjuk. Negyedleges, vagy turner újrahasznosítás alatt a műanyag energiatartalmának visszanyerését értjük; azaz a műanyag hulladék kontrollált elégetését, a keletkező hő felhasználásával. Az egyes módszerek jellegzetességeinek megfelelően mind rendelkeznek előnyökkel és hátrányokkal. [9].

Az elsődleges újrahasznosítás csak közvetlen gyártási melléktermék, vagy nagyon tiszta hulladék esetén alkalmazható, ez erősen limitálja használhatóságát. [9]

A másodlagos újrahasznosítás a hulladék mechanikai módszerekkel végzett módosítását jelenti, melynek eredményeképpen hasznosítható, azonban sok esetben a friss polimernél rosszabb tulajdonságokkal bíró anyagot kapunk. Különösen korlátozott az így kapott alapanyag alkalmazási területe, amennyiben a felhasználáshoz kulcsfontosságú paraméter a mechanikai szilárdság, ütésállóság.

A harmadlagos, kémiai újrahasznosítás esetén a hulladék kémiai átalakítását végezzük el. Ennek megfelelően nem az eredeti polimert, hanem annak valamilyen bomlástermékét, tipikusan monomerét, vagy annak származékait nyerjük termékként, melyek értékes vegyipari alapanyagok lehetnek. Ezek az eljárások általában igen energiaigényesek, és mivel alapanyagspecifikusak, jól szelektált hulladék-alapanyagot kívánnak.

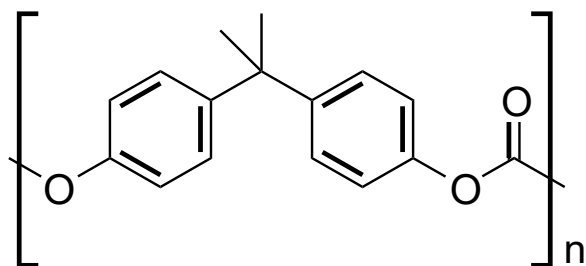
A negyedleges újrahasznosítás, azaz az energiatartalom részleges visszanyerése égetéssel, egyelőre a legnagyobb volumenben használt újrahasznosítási mód. Előnye egyszerűsége, nem kívánja meg az egyes műanyagfajták szeparálását; nem kíván bonyolult technológiai megoldásokat, és mivel nettó energiatermelő, gazdaságilag is előnyös. Hátránya, hogy jelentős

kibocsátással jár még a füstgáz tisztítása esetén is, hiszen például a polimer széntartalma szén-dioxiddá alakulva növeli a Föld szénkörforgásában részt vevő szén összes mennyiségét. Emellett hátránya még, hogy értékes anyagot így nem nyerünk vissza, csupán az energiatartalom egy részét.

Természetesen mindegyik módszer jóval előnyösebb az egyszerű deponálásnál. Ekkor amellet, hogy semmit nem nyerünk vissza a műanyag hulladékból, a hulladéklerakó értékes területet vesz el, a hulladék nem megfelelő ártalmatlanítás esetén toxikus anyagokat engedhet a környezetbe.

Szűkebb környezetünkben, az Európai Unióban is nagy hangsúlyt fektetnek a hulladék lerakás helyett újrahasznosításra kerülő anyagáramokba való becsatornázására. Az Európai Parlament és a Tanács 2008/98/EK irányelve [8] részletezi a jogalkotó által elérendő hulladék-kezelési, és újrahasznosítási célokat is, így például 2035-re az újrahasznosított és újrahasznált hulladék tömegaránya el kell, hogy érje a 65%-ot a lakossági hulladék esetében. A cél eléréséhez a rendelkezésünkre álló bő tíz évben meg kell tehát kétszerezni újrahasznosítási kapacitásainkat. Jelentős segítség ebben a törekvésben minden olyan új eljárás, technológia, ami korábban feldolgozhatatlan hulladékáramok újrahasznosítását teszi lehetővé.

Dolgozatom témája egy eddig hulladékfeldolgozási szempontból kisebb figyelmet kapó, azonban mind mennyisége, mind környezeti hatása szempontjából jelentős polimer, a poli(biszfenol-A-karbonát). A poli(biszfenol-A-karbonát) a polikarbonátok családjába tartozik. Közös tulajdonságuk az ismétlődő egységben kapcsolatot teremtő karbonátcsoport. [10]



mutat, ezért jó optikai tulajdonságokkal rendelkezik, a látható fényt átengedi. [13] Lágylási hőmérséklete a polimerek között viszonylag magas, a jól adalékolt polikarbonát esetében általában 240°C körül kezdődik a lágylás. [15-16]. Adalékok nélkül az üvegesedési hőmérséklet jóval alacsonyabb, 140-155°C tipikusan. [16] Elektromosan szigetelő, és megfelelő adalékolással jó tűzállóságú. [17]

Hátrányai között említhető, hogy érzékeny az öntéshez használt fúvóka helyes beállítására; valamint nagy olvadékvizkozitással rendelkezik. [11] Használatát limitálja, hogy hosszabb távú napsugárzásnak való kitettség esetén degradálódik, sárgul, fényáteresztő képessége ezzel romlik. [18] Viszonylag könnyen karcosodik. Szerves oldószerekkel szemben sem kiemelkedően ellenálló, különös tekintettel az autókban fellelhető különböző olajokra, ami szintén limitálja használhatóságát. Hasonlóan sebezhető hosszú távú kitettség esetén a hidrolízissel szemben. [10]

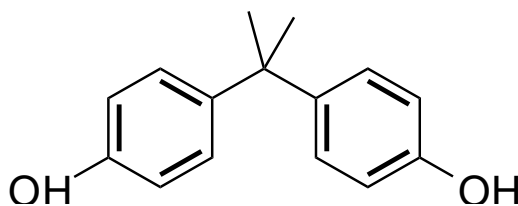
Alkalmazása sokrétű. Kedvező optikai tulajdonságai miatt meghatározó felhasználója volt az optikai hordozó-gyártó ipar (CD-DVD). 2001-ben a világon gyártott közel 0,5 Mt PC 20%-a szolgált optikai adattárolók alapanyagául. [14] Remek ütésállósága miatt a golyóálló üvegek fő komponense. [19] Az autóipar előszeretettel használja terhet nem viselő alkatrészekhez, például a fényszórók burkolataként. A PC akrilnitril-butadién-sztirollal [ABS] alkotott kompozitja szintén az autóipar kedvelt alapanyaga. Már gyakorlatban is alkalmazott anyag például lökhárítókra, folynak kutatások arra is, hogy az autó fajsúlyosabb részei, például az autó váza is ebből a kompozitból készüljön. [20] Elektronikai alkalmazása jó elektromos szigetelő és lángálló tulajdonságának köszönhető. [10] Korábban széleskörűen alkalmazták tartós műanyag tároló edények gyártására is, azonban felismerték, hogy hosszú ideig tartó használat esetén, különösen, ha az edényben melegítenek is, felszabadulhat a feltehetően karcinogén monomer. Használatát ezért a hatóságok, például az EU igyekszik visszaszorítani olyan területeken, ahol a műanyag közvetlen kapcsolatba kerül élelmiszerrel. [21]

A biszfenol-A polimerjeit az utóbbi időben egyre több termékből kivonják egészségügyi kockázatai miatt. Ahogy arra kutatások rávilágítottak, a biszfenol-A endokrin diszruptor, úgynevezett xenoösztrogén. [22] A Stanford egyetem kutatói a világon elsők között vetették fel, hogy a BPA megzavarhatja az élőlények hormonegyensúlyát. Megfigyelték, hogy a PC palackban autoklávba helyezett, majd melegített élesztőkultúrában feldúsul egy ösztrogén aktivitást mutató anyag. Analitikai vizsgálatokkal megállapították, hogy ez az anyag nem az élesztőkultúra terméke, hanem a palack anyagának monomere, a BPA. A BPA az ösztrogénreceptorok szteroid kötőhelyére bekötve ösztrodiollal antagonista hatást mutat, ezzel

megzavarva a szervezet normál működését. [23] Több, mint 150 publikáció született a BPA állatokra gyakorolt hatásáról; a teljesség igénye nélkül befolyásolhatja a hím és nőstény szaporodószervek fejlődését, a hipotalamusz nemi dimorfizmust mutató köreinek rendeződését, korai pubertást, illetve rákos daganatot okozhat a prosztatában és az emlőmirigyben. [24] Ezen hatásait már nagyon kis koncentrációban is kifejtheti. A PC depolimerizációja a környezetben is megindul bizonyos korrozív közegekben, például tengervízben. [25] Mindezekből világos, hogy a kezeletlenül lerakott PC nagy ökológiai és egészségügyi kockázatot jelent, újrahasznosítása rendkívül fontos lenne.

2.3 A biszfenol-A és a poli(biszfenol-A-karbonát) gyártása

A biszfenol-A [továbbiakban BPA] szabályos nevén 4,4'-(propán-2,2-diil)difenol a poli(biszfenol-A-karbonát) monomerje. Szerkezeti képlete látható a 3. ábrán. Közönséges körülmények között fehér, szilárd anyag, olvadáspontja 157-161°C. [26] Vízből tús kristályok formájában csapódik le.



3. ábra - A biszfenol-A szerkezeti képlete

Vízben nagyon gyengén oldódik, a szobahőmérsékletű telített oldat 0,4 g/l-es 25°C-on semleges pH esetén. [27] Az oldhatóság pH függő, hiszen a két fenolos hidroxilcsoport vízben savasan disszociálni képes, a BPA pKa értéke 9,6-11,3. [28] A deprotonálódás a polaritás növekedésével, emiatt a vízoldhatóság javulásával jár. [27] Szerves oldószerekben oldhatósága jóval jobb, 15°C-on a telített etanolos oldat 22,7; a telített acetonos oldat 32,07 mólszázalék BPA-t tartalmaz. [29]

A BPA ipari előállítása fenol és aceton kondenzációs reakciójával történik, bázis- vagy savkatalízissel. [30]

Az első aromás polikarbonátok előállítása az 1890-es években történt, azonban a piridin közegben, hidrokinon, vagy rezorcinol foszgénnel való reakciójában keletkező polimer törékeny, gyakorlatilag használhatatlanul gyenge minőségű volt. [31] Az igazi áttörést az 1950-es évek hozták el, amikor a Bayer AG és a General Electric egymástól független kutatásukban BPA-t használva monomerként átlátszó, kemény, magas üvegesedési ponttal

rendelkező polimert állítottak elő. Ez a ma is a polikarbonátok döntő többségét jelentő poli(bisfenol-A-karbonát) volt. A két cég hosszas jogi vitákat követően két eltérő gyártási technológiát szabadalmaztatott, ezt a két technológiát alkalmazzák a mai napig. [32] A General Electric szabadalma oldószeres kétfázisú eljárásra, míg a Bayer AG technológiája olvadékfázisú átészterezésre szolt.

2.3.1 Kétfázisú eljárás

A BPA halogénezett szerves oldószerben (jellemzően diklórmétán) oldva kerül a reaktorba. A kapcsoláshoz foszgent adagolnak a rendszerbe. A reaktorban jelen van még NaOH vizes oldata, ami egy külön fázist képez. A lúgos pH elősegíti a polimerizációt, a NaOH megkötí a foszgeből felszabaduló klórt, NaCl-ot képezve. A reakció feltehetően a két fázis határfelületén játszódik le, enyhe körülmények között (~40°C). A lánczárásról egy monohidroxi-vegyület gondoskodik, jellemzően fenol. [33]

2.3.2 Olvadékfázisú átészterezés

A technológiában difenil-karbonát és BPA átészterezése történik, a polimer polikondenzációs reakcióban keletkezik, fenol melléktermék mellett. A reakció egyensúlyra vezet, a polimerizációt segíti, hogy a fenol az emelt hőmérsékleten (150-200 °C) és csökkentett nyomáson kidesztillál az olvadékból. Szintén báziskatalízis jellemző, tipikusan NaOH felhasználásával. [34]

2.4 A poli(bisfenol-A-karbonát) újrahasznosítása

2.4.1 Elsődleges újrahasznosítás

Az elsődleges újrahasznosítás azt takarja, hogy a kellően tiszta (jellemzően gyártási hulladékként keletkező) PC-ot módosítások nélkül visszakeverjük az alapanyag polimerbe, mellyel az extrúziókor elegyedí. Ez egyszerű újrahasznosítási módszer, ugyanakkor rendkívül szigorú követelményeket támaszt az alapanyag minőségével. Csak akkor alkalmazható, ha a hulladék elegyedni képes a tiszta gyártási alapanyaggal. Még elegyedő polimerek esetében is jelentősen, és sokszor nehezen jósolhatóan változtatja a polimer tulajdonságait egy másik polimerrel való elegyítés. [35] Emiatt az elsődleges újrahasznosítás nem a forgalomba kikerült hulladék, hanem a gyártásban közvetlenül keletkező hulladékok, például sorják esetében jelentős.

2.4.2 Másodlagos újrahasznosítás

A mechanikai újrahasznosítás viszonylag kis energiaigénye és egyszerű technológiája miatt kézenfekvő megoldás volna. Problémát jelent ugyanakkor, hogy a szekunder újrahasznosítással

kapott PC szilárdsága messze elmarad az új polikarbonátétól, ez alkalmatlanná teszi olyan felhasználásra, ahol ezen tulajdonsága fontos. Ezt ellensúlyozandó az így újrahasznosított PC-ot adalékolják, például akrilnitril-butadién-sztirollal [ABS], azonban még az 1:1 tömegarányú kompozit sem éri el az új PC szilárdságát. Ezen felül, a hosszú éveken át alkalmazott PC depolimerizálódik bizonyos mértékben, ha sugárzás éri. A depolimerizáció probléma, mert a PC szilárdsága, és átlátszósága összefüggésbe hozható a polimerizációfokkal [11], így az ilyen minőségcsökkenést fizikai módszerrel egyáltalán nem lehet kompenzálni.

2.4.3 Harmadlagos újrahasznosítás formái

A PC harmadlagos, avagy kémiai újrahasznosítása két fő csoportra osztható megvalósítás szerint. Léteznek tisztán termokémiai, pirolízisen alapuló módszerek. Másik megközelítést képviselnek az oldatban lejátszódó depolimerizációs folyamatok. Az irodalomban fellelhető publikációkat ezen csoportokra osztva ismertetem. Az egyes csoportokon belül a sok, egymástól jelentősen eltérő megvalósítást bemutató publikációt kronológiai sorrendbe rendeztem.

2.4.3.1 Pirolízis

Pirolízis alatt szerves anyagok oxigén kizárása mellett történő termokémiai degradációját értjük, melynek célja értékes termékek előállítása. [36]

Az egyik első kísérlet PC pirolízisének vizsgálatára *Lee* nevéhez fűződik. Differenciális termoanalízissel és termogravimetriával vizsgált poli(biszfénol-A-karbonát)-ot, levegő, illetve nitrogénatmoszféra alatt 0-500°C tartományban. A PC 300°C-on már reagált a levegő oxigénjével. A pirolízis-kísérletek termékeként a monomert, valamint különböző monociklusos vegyületeket azonosított. Megfigyelte azt is, hogy már nyomnyi víz is katalizálja a depolimerizációt, azonos körülmények között nagyobb mértékű bomlás figyelhető meg víz jelenlétében. [37]

Davis és munkatársai 300-389 °C között vizsgálták a PC pirolízisét. BPA hozamuk igen alacsony volt, 360 °C-on csaknem 7 óra alatt 75 mg termék/g polimer volt, míg 387 °C-on 3,5 óra alatt 30,5 mg BPA-t voltak képesek előállítani 1 g polimerből. A gáznemű termékekből szén-dioxidot, BPA-t, fénolt, 4-kumilfénolt, szén-monoxidot, metánt, valamint difenil-karbonátot sikerült azonosítaniuk. A keletkezett gázok összemennyisége növekedett a hőmérséklet emelésére. [38]

Apaydin-Varol és munkatársai szintén termogravimetriával vizsgálták a PC bomlását nitrogén atmoszférában 25 °C és 1000 °C között. 425-600 °C közé tették a PC lebomlását. Kinetikai

számításaik eredményeképp megállapították, hogy a PC termikus bomlása a PC-ra nézve elsőrendű. A gáztermékek közül Davis és munkatársaihoz hasonlóan a szén-dioxidot azonosították főtermékként, emellett szintén kimutattak szén-monoxidot, metánt és vizet. [36]

2.4.3.2 Katalitikus pirolízis

Antonakou és munkatársai PC pirolízisét vizsgálták fixágyas reaktorban nitrogén atmoszféra mellett 9 különböző katalizátor felhasználásával, melyek között fellelhető savas karakterű (például ZSM-5), illetve bázikus karakterű (például $\text{Ca}(\text{OH})_2$) is. Fontos kiemelni, hogy az alapanyag szempontjából szakaszosnak tekinthető a folyamat. A kísérletenként 1 g alapanyagot és fél g katalizátort dugattyúval juttatták be a töltetre, majd nitrogénárammal 15 perc alatt szállították keresztül a reaktoron, a minták elemzése is csak egy részletben, a folyamat végén történt. A fűtésre szolgáló kemence hőmérséklete minden esetben 600 °C volt. A gáztermékek kvalitatív profilja megegyezett a fentebb hivatkozott kutatók már bemutatott eredményeivel. A folyadékfázis minden esetben túlnyomó többségben fenolokat tartalmazott. A bázikus karakterű katalizátorok erőteljesebb katalitikus aktivitást fejtettek ki. Ennek egyik feltételezett magyarázata, hogy a reakcióban fejlődő CO_2 -t megkötik ezek az anyagok (MgO , CaO). Azt is leírták, hogy szignifikáns mennyiség fejlődött a monomer BPA-ból, a bázikus katalizátorok pedig ezen frakció kárára adtak nagyobb mennyiségben monociklusos fenolokat. A tapasztalatokból levonható konklúzió, hogy a BPA továbbomlását ezen bázikus karakterű katalizátorok fokozzák. A szerzők konverziót nem definiáltak, a visszamaradó szilárd termék a kiindulási anyag 12-23 tömegszázaléka között alakult a katalizátortól függően. A legkevesebb szilárd anyag a CaO , legtöbb az USY nevű zeolit katalizátor esetében maradt vissza. [39]

A víz katalitikus hatását több esetben is megkísérelték kihasználni, ezekben a hidrotermális és termikus bontás között átmenetet jelentő kísérletekben a pirolízistérbe vízgőzt adagoltak.

Masuda és munkatársai többlépcsős reaktorrendszerben vizsgálták nyolc féle polimer, köztük PC depolimerizációját is. Méréseiket 500 °C-on végezték. Az 1 mm átmérőjű polimerpelleteket először egy üveggyönggyel töltött előmelegítő-reaktoron, egy kevert tartályreaktoron, majd egy fixágyas FeOOH -ot tartalmazó katalitikus reaktoron szállította keresztül vízgőz-nitrogéngáz elegye. Azt tapasztalták, hogy vivőgázként tiszta nitrogéngázt alkalmazva 23% szilárd, szenes anyag maradt vissza. A vivőgázt tiszta vízgőzre cserélve a visszamaradó szilárd anyag mennyisége szinte nullára csökken. Ugyanez a változtatás 80 °C fokkal csökkentette a pirolízis megindulásához szükséges hőmérsékletet. [40]

Grause és társai fél folyamatos reaktorban vizsgálták a PC pirolízisét. A reakció egy kvarcüveg reaktorban történt, melyet elektromos fűtéssel melegítettek a kívánt hőmérsékletre. Ezen kívül a reaktorban elhelyeztek egy rögzített réteg üveggyapotot, hogy az elreagálatlan anyag reaktorból való távozását megakadályozzák. 0,15 g PC por és ötszörös anyagmennyiségű katalizátor elegyét helyezték el egy edényben a reaktor elé kötve, melyben He gázt áramoltattak, így a gáz 10 perc alatt egyenletesen eloszlatva szállította a port a reaktorba. A reaktor tetején lépett be a 86% vízgőz és 14% He összetételű vivőgáz, ami a termékek reaktorból való gyors eltávolításáról gondoskodott. Négy katalizátor hatását vizsgálták, CaO , Ca(OH)_2 , MgO és Mg(OH)_2 . A kísérleteket 300 °C, illetve 500 °C-on végezték. Katalizátormentes kontrollkísérletük minimális konverziót mutatott 300 °C-on, 97% PC maradt vissza változatlanul, és mindössze 1,5% BPA keletkezett. 500 °C-on 55 tömegszázalék visszamaradó szilárd anyagot mértek. Mind a négy vizsgált katalizátor erősen fokozta a pirolízis sebességét mindkét hőmérsékleten. A katalitikus kísérletek egyikében sem érte el a visszamaradó szilárd anyag tömege a 10 tömegszázalékot. A 300 °C-os kísérletek esetében a 8 féle fenolt tartalmazó nem illékony termékfázisból gázkromatográfiás analízissel nagy mennyiségű BPA-t mutattak ki. Ez összesen a kiindulási anyag 44-70 tömegszázalékának felelt meg az alkalmazott katalizátortól függően. A legnagyobb mennyiséget a MgO -dal végzett kísérlet szolgáltatta. 500 °C-on már a BPA jelentős továbbomlását tapasztalták, emiatt a BPA hozam visszaesett 8-20 tömegszázalékra. [41]

Szintén ezen kutatócsoport végzett folyamatos üzemű méréseket, katalitikus aktivitású MgO , illetve kvarchomok töltetű reaktorral, ezúttal vivőközegként tiszta vízgőzt alkalmazva. Összesen 200 g PC-ot adagoltak be folyamatosan a 2 órás reakcióidő alatt a 359-499 °C-os acélreaktorba. 8-20%-os visszamaradó szilárd anyagot kaptak, a legjobb eredmény a 499 °C-os, MgO ágyas méréshez köthető. Az üzemi nyomás 1-15 kPa között alakult attól függően, hogy a készülék melyik szakaszán történt a nyomásmérés. Végeztek kontroll-pirolízis mérést is 480 °C-on nitrogénatmoszférában. Itt is igazolásra került, hogy a vízgőz erőteljes katalitikus hatású, a fenolos termékfrakció mennyisége körülbelül a kétszerese volt a vízgőzös mérések esetében a pirolízishez képest. A legnagyobb mennyiségű BPA-t 404 °C-on kapták, ennél magasabb hőmérsékleten a szerzők a BPA bomlását teszik felelőssé a kisebb hozamért. A 447 °C-nál magasabb hőmérsékletek esetében egyre erősebben nőtt a fenolszármazékok relatív mennyisége, egyre jelentősebbé vált a pirolitikus reakcióút a hidrolitikussal szemben. Hasonlóan a kevesebb BPA, és több BPA bomlástermék (monociklusos fenolok) szolgált arra bizonyítékkal, hogy a savas karakterű reaktív centrumokkal rendelkező kvarchomok a pirolitikus

utat katalizálta, míg a MgO inkább a hidrolitikus reakcióút sebességét növelte. A szerzők mind a PC, mind a BPA bomlására javasoltak reakciómechanizmust is. [42]

Watanabe és munkatársai acél csőreaktorban végeztek szakaszos vízgőzös PC bontást. Reaktorukba kis mennyiségű vizet töltöttek. A víz a melegítés közben expandál, ezzel autogén nyomást generál. A szerzők annyi vizet mértek a reaktorba, hogy ez az autogén nyomás ne legyen elegendő a víz folyadékfázisban tartásához. 0,2 g PC-hoz 0,24 g, vagy 4,32 g vizet mértek be. A reaktort 300 °C-ra melegítették, a reakciót 5-250 perces reakcióidő-tartományban vizsgálták. Megfigyelték, hogy a BPA-ra vonatkozó szelektivitás javult a reakcióidő növelésével, ebből arra következtettek, hogy a BPA mellett oligomerjei keletkeztek, amik a reakció előrehaladtával monomerré alakultak, és eközben nem bomlott tovább maga a BPA. Azt is megfigyelték, hogy az átlagos molekulatömeg jóval gyorsabban csökkent a reakció kezdeti fázisában, mint az azonos hőmérsékletű, de folyadékközegű vizes reakció esetében. [43]

2.4.3.3 Poli(bisfenol-A-karbonát) depolimerizációja szerves oldószerekben

Hu és munkatársai eredetileg polietilén-tereftalát [PET] depolimerizációjára végeztek sikeres kísérleteket alkoholban bázikus katalízissel. A PET a PC-hez hasonlóan poliészter, ezért megkísérelték a PC bontását hasonló elven. 1,27 g PC pelletet oldottak fel először MeOH-ban, ami oldott NaOH-ot tartalmazott. 60 °C-os kísérletükben 5,5 óra alatt is mindössze 7%-os BPA hozamot sikerült elérniük. Ezek után a metanolhoz toluol, illetve dioxán segédoldószert adtak. Ezek drasztikusan megnövelték a reakció hatékonyságát, 2:1 térfogatarányú toluol-metanol folyadékelegyen már 15 perc alatt sikerült 96% BPA hozamot elérni 60 °C-on. Azt is leírták, hogy a mérések elsőrendű kinetikára utalnak. [44]

Sivalingam és munkatársai benzol közegben vizsgálták a PC molekulatömeg-változását 50 atmoszféra nyomáson. Kísérleteik fő kérdése az volt, hogy a szuperkritikus körülmények mekkora hatással bírnak a depolimerizációra. 250-345 °C között végeztek méréseket benzolban, illetve 300 °C-on toluol, klórbenzol, diklórbenzol oldószerekben is, melyek ezen a hőmérsékleten még nincsenek szuperkritikus állapotban. Arra a konklúzióra jutottak, hogy a szuperkritikus állapotban egy nagyságrenddel gyorsabb a depolimerizáció. [45] Ez a tapasztalat összefüggésben állhat azzal, hogy a PC depolimerizációja minden, nem tisztán termikus reakcióút esetében a jelenlévő oldószer által erősen segített. A PC ebben a hőmérséklettartományban erősen viszkózus olvadék [46], így az oldószer hozzáférése a nem felületi molekulákhoz lassú folyamat. Ezt erősen meggyorsíthatja az oldószer fluid állapotba kerülése.

Piñero és társai a PC báziskatalizált metanolízisét félfolyamatos készülékben valósították meg. 100 ml térfogatú reaktorukba 20 g PC pelletet töltöttek, a mérések alatt 3×10^{-4} m³/h metanolt áramoltattak keresztül a rendszeren. A metanolban 10 kg/m³ NaOH-ot oldottak fel előzetesen, hogy a bázikus katalízis feltételeit megteremtsék. A nyomást 1-22 MPa között változtatták. Termékként a BPA mellett dimetil-karbonát [DMC] keletkezését figyelték meg. A BPA-t vízben kristályosították át, ezzel 99,9%-os tisztaságú anyagot kaptak. Az egyes paramétereket külön változtatva vizsgálták azok hatását a folyamatra. A nyomás változtatásának hatását vizsgálva megfigyelték, hogy a DMC keletkezését inhibítálta, ha a nyomás 10 MPa alatt volt. Ezen érték felett a nyomás változtatásának nem volt hatása a reakcióra. A hőmérséklet emelésével 150 °C-ig emelkedett a konverzió, efelett már nem volt hatása a további hőmérsékletemelésnek. Ennek oka az lehet, hogy ezen a hőmérsékleten már elérték a totálkonverziót, hiszen teljes sztöchiometrikus átalakulás esetén a PC körülbelül 90%-a alakul BPA-vá, és ennek megfelelő (80-90%-os) BPA hozamokat mértek. A NaOH katalizátor mennyiségének emelése szintén kedvezően hatott a konverzióra, egy bizonyos érték felett azonban a DMC hozam csökkenésével járt. A szerzők ezt azzal indokolják, hogy elegendő NaOH esetén egy másik reakcióút kerül előtérbe, amiben a PC karbonilcsoportja DMC helyett Na₂CO₃-á alakul. 180 °C-on vizsgálták a víz, mint segédoldószer hatását. A BPA hozam romlott (90%-ról 80%-ra csökkent), rosszabb szelektivitást figyeltek meg. A víz a DMC keletkezését inhibítálta, és megnövelte a szükséges reakcióidőt. Optimális reakciókörülményeknek 100-140 °C-ot, 9-10 MPa nyomást, és 1-2 kg/m³ NaOH koncentrációt határoztak meg. Ezen reakciókörülmények között végeztek depolimerizációs kísérletet valós PC hulladékkal (használt CD lemez), az anyag viselkedése teljesen analóg volt a tiszta PC-ével. A szerzők felhívják a figyelmet, hogy a metanol, mint reakcióközeg, akkor hasznos, ha célunk DMC kinyerése, hiszen ez is értékes vegyipari alapanyag. Amennyiben ilyen szándék nincs, az etanolos vagy propanolos alkoholízis előnyösebb, hiszen kisebb emissziós környezetterheléssel jár. [47]

Sato és társai három szerves oldószerrel vizsgálták az oldószer polaritásának és hidrogéndonáló képességének hatását a PC depolimerizációjára. Tetralinnal a prótikus, dekalinnal az aprotikus, ciklohexanollal pedig az apoláris oldószerben való viselkedést modellezték. Vizsgálták a CaCO₃, Fe₂O₃-S, illetve a Na₂CO₃ katalitikus aktivitását. Kísérleteikben egy autoklávba 23 g PC-ot, 57 g oldószert, és a katalitikus esetekben 0,7 g katalizátort töltöttek. A kísérleteket 300-440°C-on végezték 60 perc reakcióidővel nitrogénatmoszféra alatt. Megfigyelték, hogy a PC depolimerizációját erősen segíti poláris oldószer jelenléte. A BPA továbbomlásának

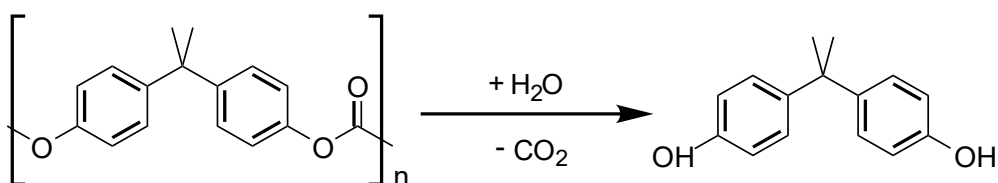
szempontjából kulcsfontosságú az oldószer prótikussága, a prótikus jelleg a bomlást segíti. A legjobb BPA hozamot 400°C-on ciklohexanol oldószerben sikerült elérni, 53,2%-kal. [48]

Jie és munkatársai szintén alkoholízist végeztek, de etanolban. 30 ml-es reaktorukba 1,0 g PC-ot töltöttek, a légteret evakuálták, majd a vákuumot 12,5 ml oldószer beadagolásával kompenzálták. Kísérleteiket 210-290 °C között, 10-60 perces reakcióidő mellett vizsgálták. Legjobb BPA és dietil-karbonát hozamuk 90% illetve 89% volt, ehhez a PC-ot 50 percig 290°C-on reagáltatták. Fontos tapasztalatuk, hogy a szuperkritikus tartomány elérése nagymértékű reakciósebesség-növekedéssel jár, mert a szuperkritikus fluidumban már feloldódik a PC, és a reakció homogén közegben folytatódik. Ez a jelenség megfigyelhető más, általuk nem használt oldószerek (víz, metanol) esetében is, ugyanakkor az etanol enyhébb körülmények között vihető szuperkritikus állapotba, mint a víz vagy a metanol. Azt is leírták a szerzők, hogy a PC etanolízise a PC-ra nézve elsőrendű reakció. [49]

2.4.3.4 Hidrotermális depolimerizáció

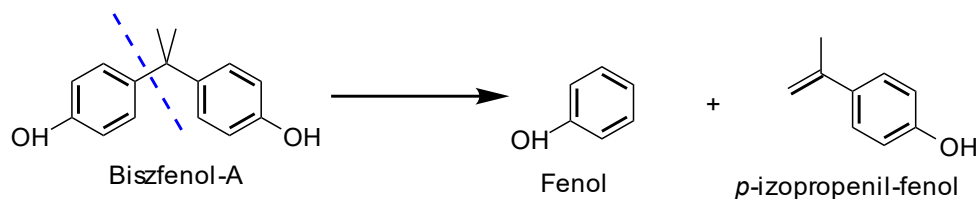
A hidrotermális, azaz vizes közegű, emelt hőmérsékleten lejátszódó depolimerizáció előnye az eddig bemutatott módszerekkel szemben, hogy nincs szükség szerves oldószerekre. A víz sokkal olcsóbb, zöldebb, széleskörűen hozzáférhetőbb, nem fosszilis alapanyagbázisú oldószer. Emellett nem toxikus vagy tűz- és robbanásveszélyes, és emissziós vesztesége sokkal kisebb, mint az eddigi módszerekben bemutatott szerves oldószerek esetében.

Amennyiben rendelkezésre áll a bontás hőmérsékletén elegendő víz, a 4. ábrán látható hidrolitikus folyamat játszódik le. [50]



4. ábra - Poli(biszfenol-A-karbonát) hidrolízise

A víz hatására a karbonátcsoport kötése felszakad, a karbonilcsoport szén-dioxiddá oxidálódva távozik, és felszabadul a monomer BPA. Számolni kell ugyanakkor a BPA további bomlásával, is, ez látható az 5. ábrán.



5. ábra - A BPA bomlása [51] alapján

A magas hőmérsékletű, szubkritikus, illetve szuperkritikus víz különleges reakcióközeget teremt. A víz bizonyos kulcsfontosságú tulajdonságai drasztikusan változnak a hőmérséklet emelésével. A víz polaritása jelentősen lecsökken, 20 °C-on dielektromos állandója 80, 299 °C-on már csupán 19,2. [52] Ez a polaritáscsökkenés oka annak, hogy a szubkritikus víz sokkal jobban old bizonyos kisméretű szerves molekulákat, így a BPA-t is. A vízionszorzat is jelentősen nagyobb emelt hőmérsékleten, 250 bar nyomás mellett 25 °C-on tízes alapú logaritmusa -13,90, 300 °C-on -11,14, vagyis az oxónium-, illetve a hidroxilion koncentráció háromszorosára nő. [53] Ez értelemszerűen jelentősen befolyásolja sok bázis-, vagy savkatalizált reakció sebességét.

Tagaya és munkatársai az elsők között foglalkoztak fenolos polimerek hidrotermális bontásával. A BPA-val rokon *p*-biszfenil-metán izotópjelölt vízben való bontásával igazolták a víz beépülését a hidrolízis termékébe. 300-430 °C-on vizsgálták többek között a PC bomlását is vizes közegben. A termékből sikerült fenolt, BPA-t, illetve az izopropenil-fenol telítésével keletkező izopropil-fenolt kimutatniuk. 300 °C-on 1 h reakcióidővel az azonosítható termékek összes hozama 20,2 tömegszázalék volt. Azt is megfigyelték, hogy katalitikus mennyiségű Na₂CO₃ hozzáadása jelentősen megnövelte a polikarbonát prepolimereinek átalakulását. 300°C-on például az összes azonosítható termék nem preparatív, GC-val mért hozama 59,9% volt, ami csaknem háromszorosa az adalékmentes esetben tapasztaltnak. A NaCl esetében ezen a hőmérsékleten még nem, azonban a szuperkritikus tartományban (430 °C-on) már megfigyeltek katalitikus hatást. Ennek oka az lehet, hogy a NaCl a reakcióban katalizátorként nem vesz részt, viszont a szuperkritikus víz tulajdonságaira hatással van, például módosítja sűrűségét. [54]

Egy évvel később *Tagaya* és munkatársai új publikációban ismertették eredményeiket ezúttal már kizárólag PC-ot használva alapanyagként. 10 ml-es csőreaktort töltöttek meg 1 ml vízzel, és 0,1 g PC-tal. 230-300 °C-os tartományban vizsgálták a reakciót, a reakcióidőt a néhány perctől egészen 24 h-ig változtatva. 230 °C-on még 24 h alatt sem történt számottevő reakció. 240-300 °C-on termékprofiljuk fő alkotói a fenol, BPA, *p*-izopropenilfenol, és *p*-izopropilfenol.

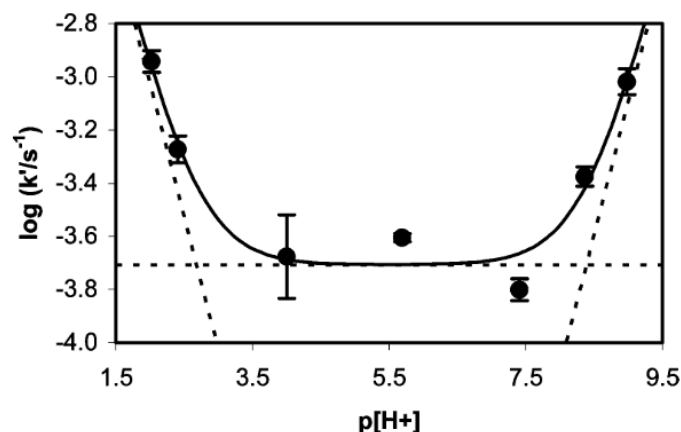
240°C-on 24 h alatt összes hozamuk 35,2% volt. Mivel a reakciónak rendelkezésre álló víz mennyiségét fontosnak ítélték, kísérletet végeztek úgy, hogy rendre 1-5 ml vizet töltöttek a reaktorba, a reakció hőmérséklete 250°C volt, a reakcióidő pedig 1 h. Nem sikerült megfigyelni még a legnagyobb vízmennyiség esetén sem számottevő mennyiségű depolimerizációs terméket. 300°C-on vizsgálták a reakcióidő hatását a konverzióra. Megfigyelték, hogy a növekvő reakcióidővel a termékek összes mennyisége telítésbe hajlik. Azt is igazolták vízmentes kontrollkísérlettel, hogy a víz kulcsfontosságú ezen a hőmérsékleten a bomláshoz. Itt fontos kiemelni, hogy az itt publikált kísérlet látszólag ellentmond a csoport előző publikációjával. Míg előbbiben a PC 20%-a elbomlott 300°C-on 1 h alatt, jelen publikációban 300°C-on 10 h alatt sem figyeltek meg bomlást. Az eltérés kulcsa az lehet, hogy a PC biztosan nem egyezik meg a két kísérletben, bár a szerzők nem közöltek részletes információt az alapanyagról. Az bizonyos, hogy a hamarabb bomló esetben az alapanyagra „prepolimerként” hivatkoznak, amit PC gyártásra használnak, feltehetően ez egy a kereskedelemben kapható PC-nál jóval kisebb polimerizációs fokú polimer. Ha a feltételezésem igaz, nem meglepő, hogy a kisebb molekulású polimer jóval könnyebben és gyorsabban bomlik.

Vizsgálták hozzáadott ecetsav (savas katalízis), Na_2CO_3 (bázikus katalízis), illetve NaCl (semleges hozzáadott só, a szuperkritikus tartományban befolyásolja a víz sűrűségét) hatását a konverzióra. Az ecetsav annak ellenére nem fejtett ki jelentős katalitikus hatást, hogy a PC depolimerizációja lényegében észterkötés bontása, aminél lehetne számítani savkatalizált reakcióútra. Ahogy korábbi kísérleteikben is igazolták, a Na_2CO_3 erőteljes katalitikus hatással bír, ezúttal azonban más, bázikus vegyületek esetében is sikerült megfigyelni ezt a hatást. NaOH , KOH , NH_4OH , illetve NaHCO_3 adagolása is növelte a konverziót. Tiszta BPA-val is elvégezték a 250°C-os kísérleteket. A BPA-nak csupán 3% bomlott el 1 h alatt, azonban a Na_2CO_3 -ot is tartalmazó rendszerben 67,8% reagált el. Ezek alapján kijelenthető, hogy a Na_2CO_3 erőteljesen katalizálja a BPA bomlását. Ugyanakkor a *p*-izopropilfenol bontásának vizsgálatakor nem tapasztaltak hasonló katalitikus hatást. [50]

A depolimerizáció termékprofiljának szabályozásához elengedhetetlen a monomer BPA bomlási kinetikájának ismerete a hidrotermális bontás körülményei között. A PC bomlásának egyértelmű főterméke a BPA [46], így egyéb termékek jelentős mennyiségű megjelenését csak a BPA bomlása indokolhatja, ami jóval lassabb reakció, mint a PC hidrolízise. [50] Amennyiben képesek vagyunk olyan körülményeket biztosítani, hogy a PC bomlása kellő sebességű legyen, a BPA bomlása viszont elenyésző, elképzelhető a monomer tiszta visszanyerése a polimerből.

Hunter és Savage BPA hidrotermális bontását vizsgálták, céljuk a bomlástermék *p*-izopropenilfenol szintézise volt. 0,6 ml térfogatú acél csőreaktorba 14 mg BPA-t töltöttek, valamint annyi vizet, hogy a reakció hőmérsékletén expandált víz folyadéktérfogata a reaktor 95%-át töltse ki. A méréseiket 200-350 °C között végezték, 1-10 órás reakcióidővel. A BPA már 200 °C-on bomlott, a reakció terméke fenol, *p*-izopropenilfenol, és aceton volt. A szerzők jelzik, hogy ez ellentmond *Tagaya* és társainak 1999-es publikációjával [50], ezt a felfűtési idő eltéréssel magyarázták. [51]

A szerzők részletes kinetikai elemzést készítettek a BPA hidrotermális bontásáról, emellett azonosították a lehetséges reakcióutakat. Először a reakció rendűségét határozták meg, 250 °C-on végeztek kísérleteket 20 perc reakcióidő mellett eltérő kiindulási koncentrációkkal. Grafikonon ábrázolták a reakció egészére vonatkozó átlagos koncentráció függvényében a pszeudo-elsőrendűnek feltételezett reakció reakciósebességi konstansát. Az adatpontokra illesztett egyenes meredekségéből számítható a reakció rendűsége, ez 95%-os konfidenciaintervallumon elsőrendűnek adódott a BPA-ra nézve. Ezek után számba vették az elképzelhető elsőrendű reakcióutakat. 300 °C-on végeztek egy kísérletet benzol közegben, ami egy apoláris, aprótikus oldószer, így az egyetlen lehetséges bomlási út a tisztán termikus reakció. Mivel 60 perc után sem történt észrevehető változás, azt a következtetést vonták le, hogy a termikus út nem szignifikáns a hidrotermális bontási kísérletek hőmérsékletén. Részletesen vizsgálták a pH hatását a reakció sebességére. 250 °C-on, 30 perc reakcióidővel végeztek bontási kísérleteket 2-9 közötti pH tartományban (ezen a hőmérsékleten a semleges pH 5,7). Mivel mind magas, mind alacsony pH-n a semleges környékinél nagyobb sebességet figyeltek meg, feltételezték egy sav-, és egy báziskatalizált reakcióút meglétét a semleges kémhatású vízben jellemző, lassabb reakció mellett. Ezen három reakcióút összegzéséből adódik a nettó BPA-bomlási sebesség. Az ehhez tartozó pszeudo-elsőrendű reakciósebességi konstans logaritmusát ábrázolták a pH függvényében, ez látható a 6. ábrán.



6. ábra - A H^+ koncentráció hatása a BPA bomlásának pszeudo-elsőrendű reakciósebességi konstansára nagy hőmérsékletű vízben 250 °C-on. Az ábra Hunter és Savage 2004-es publikációjából származik.[55]

A szerzők részletes reakciómechanizmust javasoltak, valamint teljes kinetikai modellt állítottak fel a BPA hidrotermális bomlására. A kinetikai modellhez tartozó reakciósebességi együtthatókat saját mérési eredményeikre illesztették 95%-os konfidenciaintervallummal 200-350°C-ra, valamint meghatározták ezen reakciósebességi együtthatók preexponenciális tényezőjét és a reakció aktiválási energiáját is az Arrhenius-egyenlet alapján. [55]

Ikeda és társai 10 anyag esetében vizsgálták az esetleges katalitikus hatást a PC hidrotermális bontására, az oldat minden esetben 4 tömegszázalékos volt a katalizátorra nézve. Kísérleteikben egy 10 ml-es reaktort töltöttek meg 0,1 g PC-tal és 3 ml vízzel. Míg a PC oldószer jelenléte nélkül egyáltalán nem degradálódott 10 h alatt, vízzel ugyanilyen körülmények között a betöltött mennyiség közel 50%-a átalakult. A potenciális katalizátorokat 250°C-os reakcióban, 1 órás reakcióidő mellett vizsgálták. A termékprofilból kvantitatív meghatározásra került GC/MS rendszerrel a fenol, BPA, illetve *p*-izorpopilfenol és *p*-tercbutilfenol. A nem katalizált esetben azonos körülmények mellett nem figyeltek meg jelentős átalakulást. Az ásványi savak, ecetsav, a $CaCO_3$, a NaCl, az etanol semmilyen katalitikus hatást nem fejtettek ki. A karbamid és az ammónia erősen katalizálták a BPA felszabadulást (0 helyett 38-40%), míg a Na_2CO_3 inkább a BPA továbbbomlását segítette elő fenollá és *p*-izorpopilfenollá. Sikerült már 130 °C-on, 3 órás reakcióidővel teljes konverziót elérniük 1 M Na_2CO_3 koncentráció mellett, ekkor nem preparatív BPA hozamuk 57% körül volt, más terméket viszont nem sikerült számottevő mértékben azonosítaniuk. A dekompozíciós termékből gyanta prepolimert szintetizáltak, melynek átlagos molekulatömeg-eloszlása megegyezett a gyári prepolimerével, vagyis az ilyen módon újrahasznosított anyag alkalmas új polimer gyártására. [56]

Pan és társai azt a problémát vetették fel, hogy az eddig végzett hidrotermális kísérletekben nem volt folyamatos monitorozásra lehetőség a reakció alatt. Épp ezért olyan készüléket fejlesztettek, melyben egy leforrasztott üvegkapillárisban folyik a reakció, a gáztér pedig folyamatosan monitorozzák Raman-spektroszkópiával. Emellett a kapillárisról videofelvételt is készítettek, hogy a fázisokat és változásait megfigyelhessék. A PC 200 °C-on olvadt meg, olvadákgömböket képzett, de a vízben nem oldódott fel. A reakció 280°C-on indult meg, ezt folyamatos szén-dioxid fejlődés jelezte. Mivel a gáztérben nem találtak szénhidrogéneket, arra következtettek, hogy ezen a hőmérsékleten nem történik véletlenszerű lánc-tördelődés, a depolimerizáció kizárólag a karbonátcsoporton, hidrolízissel történik. Azt is megfigyelték, hogy a reakció gyorsul az idő előrehaladtával. Ennek oka lehet az, hogy ahogy a lánc darabolódik, egyre több kis polimerizációfokú molekula keletkezik. Ezek egyre jobban oldódnak a vízben, ezzel gyorsítva az amúgy feltehetően a polimerolvadék-víz határfelületen folyó reakciót. A szerzők felvetik annak a lehetőségét is, hogy a felszabaduló CO₂ katalizálja a depolimerizációt. A beoldódó CO₂ csökkenti a víz pH-ját, a savas pH pedig katalizálhatja az észterkötések bomlását. [46] Azt, hogy a beoldódó CO₂ által elérhető pH csökkenés elegendő a katalitikus hatáshoz, több publikáció is cáfolja. Egyrészt *Tagaya* és társainak már bemutatott publikációja leírja, hogy a savas katalízis enyhén-közepesen savas pH esetén nem elegendő a reakció számottevő gyorsításához. [50] A keletkező BPA továbbomlására sincs katalitikus hatással ebben a hőmérséklet tartományban a vízben oldott szén-dioxid, ezt *Hunter és Savage* kísérlettel igazolták. [57]

Huang és társai a kereskedelemben kapható PC termékek tipikus adalékanyagainak hatását vizsgálták a hidrotermális depolimerizációra. 50 ml-es autoklávba adagoltak 3,0 g PC-ot, 24,0 g vizet, valamint két féle tipikus adalékot, ezek a dekabrom-dibenzil-éter [DBDPO], egy égésgátló adalék, illetve a di-*n*-oktil-ftalát [DnOP], ami egy lágyító. Kísérleteiket a 260-340 °C-os tartományban végezték, 15-60 perces reakcióidő mellett. Adalékanyagot nem tartalmazó kísérleteikben a BPA hozama monoton nőtt 260-290 °C között a hőmérséklet emelésével, és gyors csökkenésnek indult 300°C felett. Az adalékok mellett vizsgálták az eltérést az ipari tisztaságú és a reagens tisztaságú PC között. Mind a DBDPO-val adalékolt reagens minőségű, mind az ipari minőségű PC alacsonyabb hőmérsékleten depolimerizálódott a tiszta reagens tisztaságú PC-nál. Ezt a szerzők annak tulajdonítják, hogy az ipari tisztaságú PC kevésbé stabil magas hőmérsékleten kisebb tisztaságának és szélesebb molekulaméret-eloszlásának köszönhetően. A DBDPO-val szemben a DnOP inhibálta a depolimerizációt. A szerzők az adalékok reakcióutat befolyásoló hatására mechanizmus-javaslatot is tettek. [58]

Pedersen és Conti 9 műanyag, köztük PC hidrotermális bontását vizsgálták. 12 ml reaktorukba 5 g vizet és 0,5 g műanyagot mértek be. A gázterület nitrogéngázzal mosták, majd lezárták, és homokfürdőben 400 °C-ra melegítették. 15 perc után a reaktorokat pillanatszerűen lehűtötték úgy, hogy vízbe ejtették őket. A termék analízise GC-val történt. A PC gyakorlatilag 100%-a átalakult, termékprofiljuk megegyezett az eddig bemutatott hidrotermális kísérletek eredményével, vagyis 4 terméket mutattak ki, BPA, fenol, *p*-izopropilfenol és *p*-izopropenilfenol. A vizes termékfázis pH-ját nyomásmentesítés után 3,8-nak mérték. [59]

Zhao és társai 5 féle műanyag, közte PC hidrotermális bontását vizsgálták. PC hulladékuk forrása egy laptopöltő volt. 10 g műanyagot és 300 ml ultratiszta vizet töltöttek egy autoklávba, melynek gázterét nitrogéngázzal öblítették, majd lezárták. Az előírt hőmérsékletre melegítették a készüléket, majd 1 óra reakcióidő után pillanatszerűen hűtötték újra a környezet hőmérsékletére. A szilárd maradék mennyisége 300 °C-on körülbelül 9% volt. A termékfázis 8,24% BPA-t, 29,98% fenolt, 43,41% *p*-izopropilfenolt tartalmazott. [60]

Az eddigiekben bemutatottnál magasabb hőmérsékleten végezték kísérleteiket *Bai és társai*. Kvarc reaktort használtak, melyet megtöltés előtt argonnal megtisztítottak a bent maradt levegőtől, majd leforrasztottak, így helyezték be a termosztálásra szolgáló kemencébe. A reakció végén pillanatszerűen hűtötték, majd összetörték, így nyerték ki a reakció termékeit analízisre. Kísérleteik hőmérséklet-tartománya 500-800°C, a nyomás a víz expanziójából származó autogén nyomás, melyet a szerzők 21-29 MPa-ra becsülnek, a reakcióidő 5-60 perc között került változtatásra. Vizsgálták a hőmérséklet, alapanyag-koncentráció, nyomás hatását a konverzióra, a gáztermék-összetételre. A gáztermékből jelentős mennyiségben mutattak ki etánt, szén-dioxidot, metánt, szén-monoxidot és hidrogént. Az eredmény összhangban van azzal, hogy az alkalmazott hőmérséklet már a hidrotermális elgázosítás hőmérséklettartományába esik. Mivel jelentős műanyag-hulladékhoz tartozó problémakör a mikroműanyagok, és a tengerek mikroműanyag-szennyezése, a szerzők végeztek olyan kísérletet is, melyben a folyadékfázis ADTM D1141 standard szerint tengervizet modellez desztillált vízben oldott sók segítségével. A modellezett tengervíz segítette az elgázosítást, különösen a KCl, CaCl₂ és a NaHCO₃ katalizálta az átalakulást. [61]

Ezen kutatócsoport keretein belül folyt kutatás azonos kvarcreaktorról a hidrotermális elfolyósítással kapcsolatban is. *Jin és társai* 300-500 °C között vizsgálták a PC vizes közegű depolimerizációját. ANOVA analízissel vizsgálták többek között a hőmérséklet (300-500 °C), reakcióidő (10 – 60 min) hatását a reakció lefolyására. Felvetették, hogy a vizes fázis telítődése a reakció termékeivel felelőssé tehető a hosszabb reakcióidő mellett jelentőssé váló

melléktermék-képződésért. Kinetikai illesztést végeztek azzal a feltételezéssel, hogy a PC bomlása BPA-vá, majd a BPA további bomlása tisztán konszekutív reakció. [62]

2.5 Eddigi kutatások tanulságai

Összegezve a szerteágazó irodalmi kísérletek tanulságait:

- (1) Az elsődleges újrahasznosítás (2.4.1. fejezet) csak a gyártás során keletkező, rendkívül tiszta PC hulladék esetében alkalmazható.
- (2) A másodlagos újrahasznosítással (2.4.2. fejezet) önmagában egyáltalán nem, más polimerhez való adagolásával is csupán megközelíteni lehet az alkalmazhatósághoz kulcsfontosságú termékminőséget.
- (3) A pirolízis (2.4.3.1. fejezet) ígéretes újrahasznosítási technológia. Bízható konverziót azonban csak azon az áron lehet elérni, hogy a termékprofil jóval összetettebb lesz a többi technológiánál. A bázikus katalizátorok javítják a konverziót, de használatuk azzal jár, hogy az elsődleges termék BPA jelentős mértékben továbbomlik. Emellett a pirolízis magas hőmérsékletet (400-500 °C) kíván. A víz jelenléte segíti a reakciót.
- (4) A szerves oldószeres bontás (2.4.3.3. fejezet), különösen a báziskatalizált alkoholízis segítségével a többi technológiánál enyhébb körülmények között kiváló konverzió elérhető. A BPA mellett a karbonilcsoport is visszanyerhető az alkohol észtereként, ez hasznos, ha ez az észter szintén felhasználható (de persze ez esetben elválasztóműveletek is szükségesek). Az alkoholízis hátránya maga az oldószerközeg, ami amellett, hogy költség, egészségügyi és környezetvédelmi kockázat, különös tekintettel a metanol tenziós nyomására, aminek köszönhetően a párolgási veszteség is jelentős lesz. Emellett az alkoholok a BPA legjobb oldószerei között vannak, így kinyerésük az oldatból valószínűleg energiaigényes elválasztó műveletet igényel.
- (5) A hidrotermális depolimerizáció (2.4.3.4. fejezet) ígéretes technológia, még az erélyesebb körülmények ellenére is. Az eddigi kísérletek legnagyobb dilemmája, hogy vagy csak gyenge konverzió érhető el, vagy ha sikerül jó konverziót elérni (magasabb tartózkodási idővel, magasabb hőmérséklettel, katalizátorral), akkor a primer termék BPA nagymértékű bomlásával kell számolni, ami összetettebb, elválasztásigényes termékprofilt eredményez.
- (6) Az egyébként megfelelő körülmények esetén limitáló tényezőként léphet fel szakaszos kísérletekben a közeg víz telítődése az oldható termékekkel, ami jelentősen meggyorsítja a monomer további bomlási reakcióit, ezzel befagyaszta a hozamnövekedést.

3 Felhasznált anyagok

Az alapanyagként felhasznált átlátszó poli(biszfenol-A-karbonát) granulátum a SABIC LEXAN™ 121 típusú polikarbonátja, olvadási hőmérséklete 280-300 °C.

Az analitikai tisztaságú mikroszemcsés NaOH-t, a 98%-os tisztaságú ammónium-acetátot (CAS: 631-61-8) és a 6 mol/dm³ koncentrációjú technikai tisztaságú sósavat (CAS: 7647-01-0) a Molar Chemicals Ltd.-től szereztük be. A GC-s elemzéssel kimutatható szennyezőt nem tartalmazó fenol (CAS: 143-74-8) standardot a Sigma Aldrich-től szereztük be.

A biszfenol-A (CAS: 80-05-7) szilárd fehér kristályos, enyhén fenolos szagú anyag. Az ISO 17034 szabvány szerint tanúsított, 99,70 tömegszázalék tisztaságú BPA standardet a Dr. Ehrenstorfer GmbH-től szereztük be.

A kísérletekhez desztillált, majd ioncserélt ultratiszta, 0,1 µS/cm-nél alacsonyabb vezetőképességű vizet használtunk. A mérésekhez alkalmazott technikai tisztaságú diklórmetánt, a 96%-os ecetsavat és a 4% víztartalmú etanolt a Molar Chemicals Ltd.-től, a HPLC tisztaságú metanolt a Fischer Chemical Ltd.-től szereztük be.

4 A mérőberendezés tervezése és megvalósítása

4.1 A készülék tervezése

A dolgozat célja egy poli(biszfenol-A-karbonát) polimer hidrotermális elfolyósítására alkalmas készülék kialakítása, amely mindezt félfolyamatos üzemben képes végezni. A végleges készülék, illetve eljárás jóságát jelzi a konverzió, illetve a monomer termék BPA hozamának magas, a melléktermék hozamának alacsony szintje. A félfolyamatos üzem jelentősége abban rejlik, hogy a vízben nem oldódó polimer mellől folyamatosan kimossuk a forró vízben már oldódó reakciótermékeket. Ezzel egyrészt megakadályozzuk a vizes fázis telítődését, másrészt képesek vagyunk a reakció primer termékét eltávolítani a reaktív közegből, stabilizálni azt, mielőtt jelentős mértékben további bomlást szenvedhetne.

A 2. fejezetben összefoglalt irodalomban ugyan félfolyamatos hidrotermális eljárásra nem található még példa, számos számunkra is hasznos információ megtalálható, ami alapján bizonyos folyamatparaméterek megtervezhetőek.

A *hőmérséklet* esetében 260-380 °C-os tartományon belül mérlegeltük a paraméter értékét. 260 °C alatt a PC nem bomlik jelentős mértékben vizes közegben, 380 °C felett pedig már szuperkritikus állapotú vízzel kell számolnunk. Ez erőteljesen növeli a berendezés beruházási költségét, hiszen a szuperkritikus víz erőteljesen korrozív közeg. Emiatt a célunk nem

szuperkritikus, annál alacsonyabb hőmérsékletű és nyomású vizet alkalmazó készülék tervezése volt. A hőmérséklet emelése gyorsítja a fő reakciót, de a melléktermékek keletkezését is. Hátrány még az is, hogy a magasabb hőmérsékleten nagyobb nyomást kell alkalmaznunk, hogy a vizet kondenzált fázisban tartsuk. A magasabb hőmérséklet emellett jóval nagyobb költséget jelent mind az energiaszükséglet miatt, mind a gyorsuló eszközdegradáció miatt, különös tekintettel a szuperkritikus tartományra. Mindezen szempontok figyelembevételével 300 °C-ot alkalmaztunk. 300 °C-on a polimer már olvadék formájában van jelen az alapanyag adatlapja alapján. Ez segítheti a kétfázisú rendszerben tapasztalható anyagátadást. Emellett ez több más, irodalomban fellelhető kísérletben alkalmazott hőmérséklet, így alkalom nyílt az eredményeink összehasonlítására ezekkel a publikációkkal.

A *nyomás* hatását nem vizsgálják a vonatkozó publikációk, de az ismert, hogy a reakció egésze kondenzált fázisban folyik. Az ilyen jellegű reakciók általában nem érzékenyek a nyomásra, kivételt ez alól az jelenthet, ha jelentős mennyiségű gáznemű termék keletkezik a reakcióban, például a PC metanolízise esetében a DMC. [47] Esetünkben ugyan keletkezik CO₂, már a víz kondenzált fázisban tartásához szükséges minimális nyomás is elegendő ahhoz, hogy az összes CO₂ szintén oldatban maradjon. 120 bar nyomást alkalmaztunk minden esetben, ennek jelentősége a víz kondenzált fázisban tartásában merül ki.

A *töltet tömegének* fél grammot jelölünk ki.

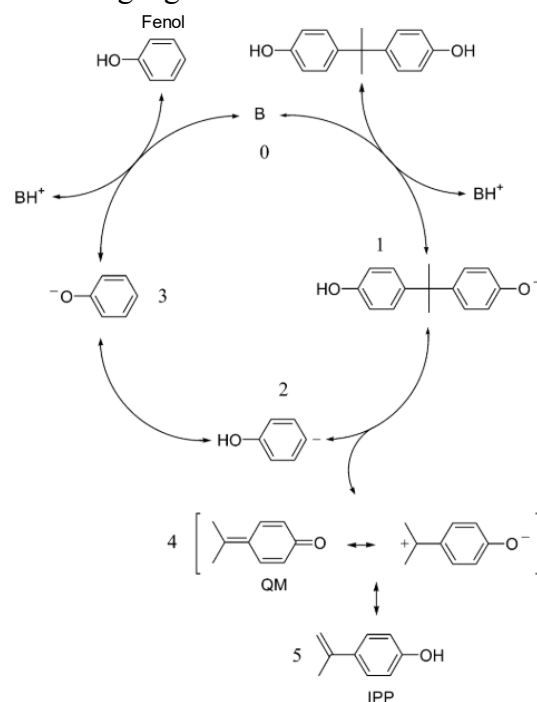
A *nyomás kiépítéséről*, vagy másképpen fogalmazva a *fluidum áramlásáról* gondoskodni kellett. Laboratóriumi léptékben gondolkodtunk, valamint fontos volt a kísérleteink szempontjából, hogy a térfogatáram pontosan beállított legyen. Emiatt HPLC szivattyút választottunk erre a feladatra. Azt is mérlegelnünk kellett, hogy a térfogatáram, vagy a nyomás legyen az szivattyú szabályzásának alapja. A nyomás értéke nem befolyásolja a folyamat egészét számottevően, emellett a térfogatáram állandó értéken tartása lehetőséget teremt a folyamat folyadékarány-függésének vizsgálatára is. Ezek alapján az állandó térfogatáram mellett döntünk. A nyomás állandóságát a készülék végpontjára kötött szelep szabályozásával biztosítottuk.

A *térfogatáram* értékének 1,00 ml/min-et állítottunk be. Ez már olyan térfogatáram, ami elegendően nagy, hogy a HPLC szivattyú által kialakított áramlás pulzáló jellege ne legyen zavaró mértékű. A készülék többi elemének méretezésekor ez a térfogatáram volt a kiinduló tervezési paraméterünk.

A *nyomásszabályozás* megvalósításához manométert és szelepet választottunk. Mérlegeltük, hogy manuális, vagy automatikusan szabályozott szelepet használjunk. A folyamat jellemzőit még nem tapasztaltuk ki, előfordulhat szilárd anyag kiválása, dugulás. Ez az arra érzékenyebb automatikusan szabályozott szelepen problémát okozhat. A manuálisan szabályozott szelep arra is lehetőséget teremt, hogy valamilyen jelentős hatású nem várt esemény esetén azonnal beavatkozzunk a folyamatba. Mindezek megfontolásával manuálisan szabályozott tűszelep mellett döntöttünk.

A *tartózkodási idő* kulcsfontosságú paraméter a melléktermék keletkezése miatt. Ismert, hogy a reakció körülményei között a PC-ből felszabaduló BPA képes továbbomlani. [51] A készülékünk főterméke a BPA, szeretnénk továbbomlását minimális szinten tartani. *Hunter* és munkatársainak publikációinak köszönhetően rendelkezünk kinetikai ismeretekkel a BPA ezen körülmények közötti továbbomlására. Ezek felhasználásával összefüggésbe hozható a BPA reaktív közegben, vagyis emelt hőmérsékleten és nyomáson számítható tartózkodási ideje, és a várhatóan keletkező továbbomlási termék mennyisége. Előírtunk egy elvárt terméktisztaságot, ehhez számítottam tartózkodási időt, ami a készülékben megengedhető.

Kiindulópontom *Hunter* és *Savage* két 2004-es publikációja, melyben BPA bomlását vizsgálták, és kinetikai modellt állítottak fel, hogy ezzel ellenőrizzék, javasolt reakciómechanizmusuk konzisztens-e mérési eredményeikkel. [52, 56] A kísérletek körülményeit már a 2.4.4.4.-es fejezetben bemutatam, ezért most csak a kinetikai modell részleteit emelem ki. Azt állapították meg, hogy a BPA bomlása elsődlegesen ezen körülmények között. Modelljüket a báziskatalizált reakcióútra állították fel, feltehetően ugyanis ez a domináns reakcióút semleges vízben is az adott körülmények között. A *Hunter* és munkatársai által javasolt reakciómechanizmus látható a 7.-es ábrán.



7. ábra - Hunter és munkatársainak javasolt báziskatalizált reakciómechanizmusa, melyre a modellillesztést elvégezték [55]

Az illesztéshez *Helfferich* módszerét [63] használták. A BPA fogyására az alábbi bruttó sebességi egyenletet írták fel [55]:

$$-r_{BPA} = \frac{k_A[BPA] - k_B[PhOH][QM]}{1 + k_C[QM]} \quad (1)$$

Az egyenletben fellelhető reakciósebességi együtthatók kifejezhetők az egyes elemi lépések reakciósebességi együtthatóiból. A zárt reaktorban a BPA koncentrációjának idő szerinti deriváltja megegyezik az egységnyi idő alatt végbemenő BPA-koncentráció változással, vagyis az itt felírt reakciósebességgel. Szintén felírták a másik két jelentős termék, az IPP és a fenol koncentrációváltozását reakciósebességekkel, majd a koncentrációváltozásokat hozamváltozássá alakították. Így egy háromegyenletes differenciálegyenlet-rendszerhez jutottak, mely leírja a három főtermék hozamának időbeli megváltozását. Ismeretlenként a három termékhozam mellett négy új reakciósebességi együttható szerepel. Ezek a reakciósebességi együtthatók kifejezhetők az 1. egyenletben szereplő együtthatók, valamint egy, az IPP-QM egyensúlyt leíró korrekciós hányados segítségével. A részletezett átalakítások eredménye a 2. egyenlet. Az ebben szereplő négy reakciósebességi együtthatót illesztették a kísérleti hozamokra, így vizsgálható a kapcsolat az elmélet és a gyakorlat tapasztalatai között.

$$\frac{dY_{BPA}}{dt} = \frac{-k_1Y_{BPA} + k_2Y_{PhOH}Y_{IPP}}{1 + k_3Y_{IPP}} \quad (2)$$

Azt tapasztalták, hogy a k_3 esetében a modell több nagyságrendes változtatásra sem volt érzékeny, így az illesztésből kihagyták.

Számításaim esetében jelentős különbség volt a forráshoz képest, hogy áramló rendszert írtam le. A pillanatnyi hozamok meghatározása nem állt módunkban, ezért az egyenletet egyszerűsíteniem kellett elhanyagolással. Az illesztett paraméterek közül k_1 közel egy nagyságrenddel nagyobb a másik két együtthatónál, emellett feltételezhattük, hogy a BPA bomlástermékeinek koncentrációja is legalább egy nagyságrenddel kisebb minden pillanatban a BPA-énál, hiszen célunk egy ilyen arányokra képes folyamat megtervezése. Amennyiben ezek a feltételezések igazak, az egyenlet jobb oldala alacsony hiba mellett egy tagra egyszerűsíthető, ez látható a 3. egyenletben.

$$\frac{dY_{BPA}}{dt} = -k_1Y_{BPA} \quad (3)$$

Ha a feltételezésem hibás volt, az egyenlet alakjából látható, hogy a valós BPA bomlás mértéke kisebb lesz, hiszen az elhanyagolt tagok a bomlástermékek BPA-vá való visszaalakulását írják le. Ennek megfelelően melléktermék-mennyiség becslésem konzervatív felülbecslés. Az

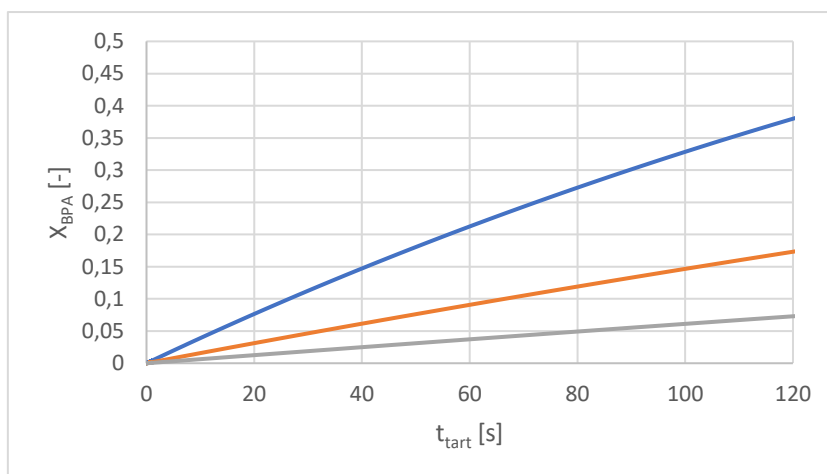
egyenlet alakjából látható, hogy ebben a formában a BPA keletkezésének sebessége egy elsőrendű kinetikára jellemző egyenlettel leírható, k_1 az ehhez tartozó reakciósebességi együttható. Elsőrendű folyamatról lévén szó, az együtthatónak csak idő jellegű dimenziója van, így a hozamok koncentrációvá alakítása esetén ugyanaz az együttható használható. A 300 °C-os mérési eredményekre illesztett reakciósebességi együttható $10^{-2,8 \pm 0,4} \text{ s}^{-1}$. [55]

A sebességi együttható ismeretében felállítható egy idő-BPA konverzió diagram. Mivel a reakció pszeudo-elsőrendű, a BPA konverziója, és az idő között fennálló összefüggés:

$$\ln(1 - X) = -k * t \quad (4)$$

$$X = 1 - e^{-k*t} \quad (5)$$

Diagramon ábrázoltam a BPA konverziót az átlagos tartózkodási idő függvényében ideális csőreaktort feltételezve a sebességi együttható *Hunter* és *Savage* által leírt középértékét, illetve a konfidenciaintervallum határait felhasználva:



8. ábra - BPA konverzió az idő függvényében. Narancssárgával a sebességi együttható középértékével, szürkével és kézzel a sebességi időre vonatkozó konfidenciaintervallum felső, illetve alsó határával számítva

Számításomat a középértékkel folytattam. A szabadon megválasztható tervezési változó az a melléktermék-mennyiség, amit még elfogadhatónak ítélünk. Ebből megengedhető tartózkodási időt, amiből pedig reaktortérfogatot számoltam.

Reális kompromisszumként a 10-20% melléktermék-arányt, vagyis a keletkező BPA 10-20 tömegszázalékának elbomlását választottam (ez ekvivalens a 10-20 mólszázalékkal, mivel tiszta anyagról beszélünk). A 4. egyenlet átrendezésével az adott konverzióhoz tartozó megengedhető tartózkodási időre a 6. egyenletben felírt képletet kaptam.

$$t_{tart} = -\frac{\ln(1-X)}{k} \quad (6)$$

A megengedhető tartózkodási idők *Hunter* cikkének középértékét felhasználva:

$$t_{10\%} = -\frac{\ln(1-0,1)}{10^{-2,8}} = 66 \text{ s} = 1,11 \text{ min} \quad (7)$$

$$t_{20\%} = -\frac{\ln(1-0,2)}{10^{-2,8}} = 141 \text{ s} = 2,35 \text{ min} \quad (8)$$

Olyan reaktort kellett terveznünk tehát, amiben a BPA tartózkodási ideje az 1-2 perces időintervallumba esik nagyságrendileg.

A folyamatunkban mind a BPA koncentrációjának, mind tartózkodási idejének pontos meghatározása rendkívül nehéz feladat lett volna. A betöltött PC-ből folyamatosan keletkezett, szabadult fel a BPA. A pontos meghatározás nem is volt célom, csupán nagyságrendi becslést kerestem, ami ahhoz már elegendő ahhoz, hogy a reaktor méretezése megtörténhessen.

Feltételezhettem, hogy ezen a hőmérsékleten a BPA vagy oldódik a vízben, vagy olyan finom emulziót képez, ami együtt mozog az áramló fázissal. Amennyiben ez nem lett volna igaz, a félfolyamatos készülék nem megvalósítható, hiszen a termék nem hagyja el a reaktort. Ennek megfelelően a BPA tartózkodási idejét a statisztikai tartózkodási idő-eloszlás figyelembevétele nélkül a folyadék tartózkodási idejével közelítettem. A BPA PC-ből való felszabadulási sebességére, így a reaktorban tapasztalható pillanatnyi BPA koncentrációra nem volt információ. Ez nem okoz problémát, hiszen a BPA bomlása bizonyítottan pszeudo-elsőrendű [55], így a konverzió időfüggésében a BPA koncentrációja nem tényező.

A *reaktor* formájának csőreaktort választottunk. Ennek oka, hogy laborméretű készüléket terveztünk, amiben nagy nyomású és nagy hőmérsékletű térben végezzük magát a reakciót. Az alapanyagot a reaktorba töltjük, így a folyamat alatt gyakorlatilag olvadékkal töltött töltetes csőreaktorként viselkedik.

A reaktorunkban áramló víz esetében a folyadék számára rendelkezésre álló szabad térfogat és az átlagos tartózkodási idő között fennálló összefüggés a 9. egyenlet.

$$t_{\text{atl}} = \frac{V}{\dot{V}} \quad (9)$$

Azonban ebben a formában még nem számítható a helyes térfogat. Ennek oka, hogy a HPLC szivattyú 25 °C-os vízből áramoltat állandó 1 ml-t percenként; de a reaktorban nem 25°C-os, hanem 300°C fokos víz található. A magasabb hőmérsékleten a víz térfogati expanziója miatt jelentősen kisebb a sűrűség, ennek megfelelően a tartózkodási idő is arányosan kisebb. Ennek

okán a 300°C-os, 120 bar nyomású vízre vonatkozó valós tartózkodási idő kiszámítható a sűrűségek arányával végzett korrekcióval.

A korrekció definiáló egyenlete a 10. számú egyenlet.

$$t_{\text{átl},300^{\circ}\text{C}} = t_{\text{átl}} * \alpha_{\text{sűrűség}} \quad (10)$$

A korrekciós tag kiszámításának módja a 11. egyenlet.

$$\alpha_{\text{sűrűség}} = \frac{\rho_{\text{víz},300^{\circ}\text{C}}}{\rho_{\text{víz},25^{\circ}\text{C}}} = \frac{734,7 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{1006 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 0,730 \quad (11)$$

A .11 egyenletet térfogatra rendezve megkaptam a reaktortérfogat kiszámításának egyenletét, vagyis a 12. egyenletet.

$$V = t_{\text{átl}} * \alpha_{\text{sűrűség}} * \dot{V} \quad (12)$$

Ezek után a 12. egyenletbe helyettesítettem a minimális (10% bomláshoz tartozó) és maximális (20% bomláshoz tartozó) megengedhető tartózkodási időt, és megkaptam az elfogadható szabad térfogat-intervallumot.

$$V_{\text{min}} = 1,11 \text{ min} * 0,730 * 1,00 \frac{\text{ml}}{\text{min}} = 0,89 \text{ ml} \quad (13)$$

$$V_{\text{max}} = 2,35 \text{ min} * 0,730 * 1,00 \frac{\text{ml}}{\text{min}} = 1,72 \text{ ml} \quad (11)$$

A reaktorunknak tehát az 1-2 ml-es tartományban kellett szabad térfogattal rendelkeznie.

Egy dolgot nem vettünk még figyelembe, a folyamat során nem üres reaktorral dolgozunk, a töltet csökkenti a rendelkezésre álló reaktortérfogatot. Valójában a szabad térfogat nem állandó a reakció során, folyamatosan fogy a polimerolvadék, és így növekszik a szabad térfogat. Az olvadék térfogatának kiszámításához nincs elegendő irodalmi adat, mérése pedig külön mérési módszert kívánna, ami nem része ezen dolgozatnak. A szobahőmérsékletű alapanyag mérése egyszerűen megoldható, így ezzel közelítettem a valós kitöltött térfogatot. Megmértem állandó térfogatú edényben az üres edény feltöltéséhez, valamint a 0,5 gramm alapanyaggal megtöltött edény feltöltéséhez szükséges víz tömegét. A szobahőmérsékletű víz sűrűségét 1,00 g/cm³-vel közelítve a víztömegekből térfogatot számoltam, a két térfogat különbsége a 0,5 g polimer térfogata. Ez 0,6-0,7 ml-t jelentett, azért nem szűkebb intervallum, mert a polimer granulátum nem szigorúan azonos méretű szemcsékből állt. Ezt hozzáadtam a kiszámított elvárt térfogathoz, így a reaktorunk térfogatát 1,5-2,5 ml körülire célszerű állítani.

A reaktort 1/4"-es Swagelok acélcsőből készítettük, melynek keresztmetszete ismert, így a valódi tervezési változónk a reaktor hossza lesz. A minimális, illetve maximális reaktorhossz kiszámítása látható a 15. és 16. egyenletekben.

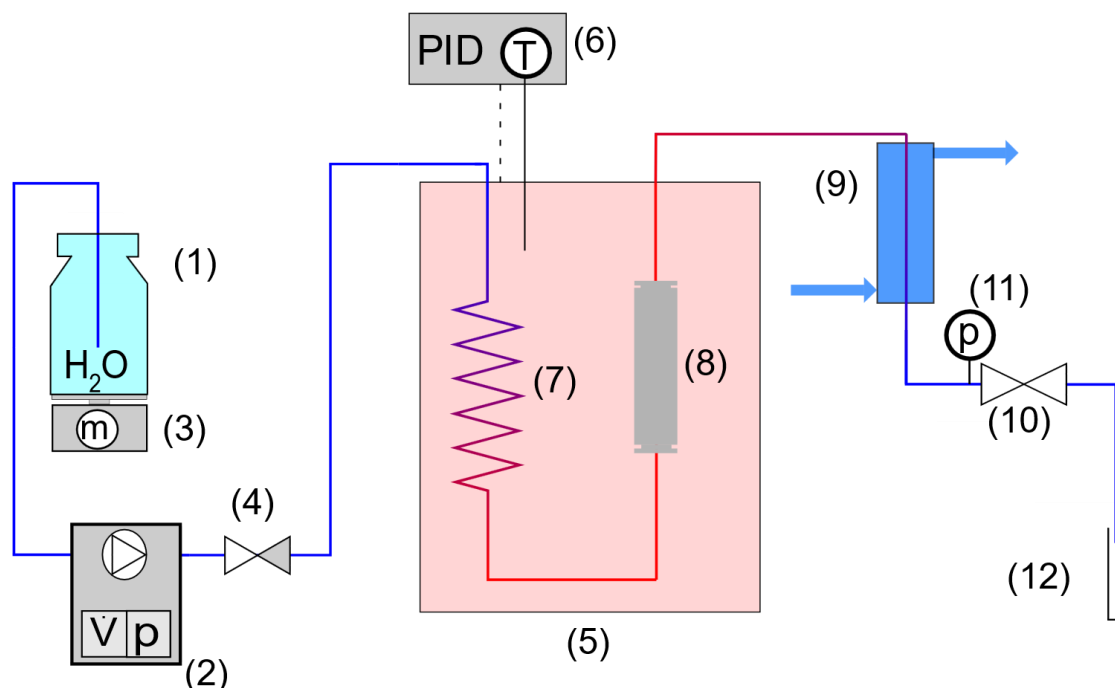
$$h_{min} = \frac{V_{min}}{A} = \frac{(V_{min} * 4)}{(d^2 * \pi)} = \frac{1,5 \text{ cm}^3 * 4}{(0,535 \text{ cm})^2 * \pi} = 5,2 \text{ cm} \quad (15)$$

$$h_{max} = \frac{V_{max}}{A} = \frac{(V_{max} * 4)}{(d^2 * \pi)} = \frac{2,5 \text{ cm}^3 * 4}{(0,535 \text{ cm})^2 * \pi} = 8,7 \text{ cm} \quad (16)$$

A reaktor hossza tehát 5-9 cm közé kellett, hogy essen.

4.2 A megtervezett készülék megvalósítása

A 4.1.-es fejezetben részletezett döntések alapján megépítettem a készüléket.



9. ábra - A megtervezett készülék rajza

A reaktor a 4.1-es fejezet számításait alapul véve, egy 8,6 cm hosszú 1/4"-es Swagelok acélcső volt. A reaktort két végén 1/4"-1/8"-es Swagelok átmérőváltóval zártam. Az átmérőváltókba 5 µm-es szinterezett fémszűrőt helyeztem. Ebben a reaktorban volt megtalálható a 0,5000-0,5500 g PC alapanyag.

Az ultratiszta vizet az (1) jelű tartályból a (2) jelű JASCO 2080-CO2 típusú HPLC szivattyú szállította, mely a vizet 0,1-10,0 ml/min tartományban képes áramoltatni állandó térfogatárammal, legfeljebb 30 MPa nyomás ellenében. A felhasznált víz mennyiségét a (3) számú Radwag PS 4500/C/1 táramérleg segítségével monitoroztam, mely folyamatosan

mérte a víztartály tömegváltozását. A szivattyúban beépített manométer is található, így a nyomás értéke a készülék ezen a pontján is mérhető volt. A szivattyút a nem várt esemény következtében megugró nyomástól a (4) számú visszacsapó szelep védte.

A termosztált tér, amiben a reaktor is helyet foglalt, egy Carlo Erba gyártmányú HRCG 5160 Mega Series gázkromatográf légtermosztátja volt, az ábrán az (5) szám jelöli. A hőmérséklet mérése ellenállás-hőmérővel, a szabályozása pedig egy egyedileg épített negatív visszacsatolású szabályozókörral történt. A szabályozást a (6) számú Omron e5cb típusú PID-szabályozó végezte. A beavatkozás a gázkromatográf fűtőszálának leadott teljesítmény változtatásával történt. A folyamat során megengedett maximális kitérés az előírt hőmérsékletértéktől ± 1 °C volt.

A víz Swagelok gyártmányú 1/8"-es acél csővezetéken haladt a szivattyútól a reaktorig. A termosztált térbe való belépési ponttól számítva 6,16 m hosszú előmelegítő szakaszon haladt át, melyet az ábrán a (7) szám jelöl. A (8) számmal jelölt reaktoron való áthaladás után az áramló közeg a lehető legrövidebb úton, 4 cm vezetéken áthaladva elhagyta a termosztált teret. A folyadék először levegőn, majd a csapvízzel működtetett, (9) számú indirekt hőcserélő segítségével hűlt újra szobahőmérsékletre. A hűtő után a (10) számú Autoclave Engineers gyártmányú túszelep volt, ez szeparálta a reakcióteret az atmoszferikus nyomástól, így ezen a szelepen történt a nyomás szabályozása is manuálisan a folyamat egésze során. A nyomást a szelepre kötött (11) számú olajos manométerrel mértem. A mintagyűjtés a (12) számú edényben történt.

A folyadékáramba helyezett hőmérővel egy mérés alkalmával ellenőriztem, hogy a mérés során áramló folyadék hőmérséklete megegyezett-e a légtermosztát légterében mérhető hőmérséklettel. A felfűtés alatt a folyadék 20°C-kal hidegebb volt átlagosan, ám az eltérés az áramlás megindításával eltűnt.

Nyomásmérés nem volt az áramlás kiindulópontjának tekinthető HPLC szivattyú és a rendszer végét jelentő szelep között, így a készülék üzemi nyomásának a szelephez szerelt manométer nyomását tekintettem. Ez nem okoz hibát üzemszerű működés esetén, mert a két mérési pont közötti nyomáskülönbség, vagyis a készülék nyomásesése nem volt nagyobb 2 bar-nál, ez az üzemi nyomás 1,67%-ának megfelelő hibát jelent maximum.

4.2.1 Tapasztalatok

Először kísérletet végeztem a 4.5.1.-es fejezetben leírt általános kísérleti módszernek megfelelően, a segédáramra vonatkozó rész kivételével. Az áramlás megindítása után

3-4 perccel azt tapasztaltam, hogy az áramlás pulzált, a folyadék mellett nagy mennyiségű fehér szilárd szemcsés anyag távozott. A szilárd anyag néhány percen belül teljesen eltömte a vezeték reaktor utáni szakaszát, ekkor a folyamatot leállítottam. A dugulást okozó fehér, szilárd anyaggal oldáspróbát végeztem.

A folyadékmintához, melyben a kivált szilárd anyag is található, mikroszemcsés NaOH-ot adagoltam, azt feltételezve, hogy a kivált anyag a BPA. A kiválás maradék nélkül feloldódott kis mennyiségű NaOH adagolásának hatására. Sósavoldat adagolására újra fehér, szilárd anyag csapódott ki. Mindebből arra következtettem, hogy a szilárd anyag nem kihordás miatt volt a rendszerben, nem pseudo-termék, oligomer, vagy olvadékként kihordott reagálatlan alapanyag lehetett, hanem valószínűleg tényleg BPA.

A kivált szemcsék szabad szemmel láthatóak, 5 μm -nél jóval nagyobb méretűek voltak, így az kizárható, hogy a reaktor végében található szűrőn szilárd anyagként haladtak át. Ennél jóval valószínűbb, hogy oldott formában jutottak át ezen a határon. Az irodalmi összefoglalóban már említettem, hogy a víz oldóképessége erősen változik a hőmérséklettel, a 300 °C-os víz jóval jobban oldja a kisméretű szerves molekulákat, így a BPA-t is. Azt feltételeztük, hogy a folyamatban a BPA nagyobb koncentrációban keletkezett, mint amit a szobahőmérsékletű víz igen gyenge oldóképessége oldatban lenne képes tartani, azaz a vízből annak lehűlése közben kivált a termék. Lehetséges megoldás lett volna fizikai szeparáló egység, például ciklon beépítése, ugyanakkor a kiválás kinetikája nem ismert, és a plusz egység nagyban növelte volna a készülék holtterét, ami a viszonylag kis mintatömeghez képest már jelentős hatással bírt volna. Olyan megoldást kerestünk, amivel az oldat stabil marad szobahőmérsékletre hűtése után is, és nincs szabályozatlan kicsapódás.

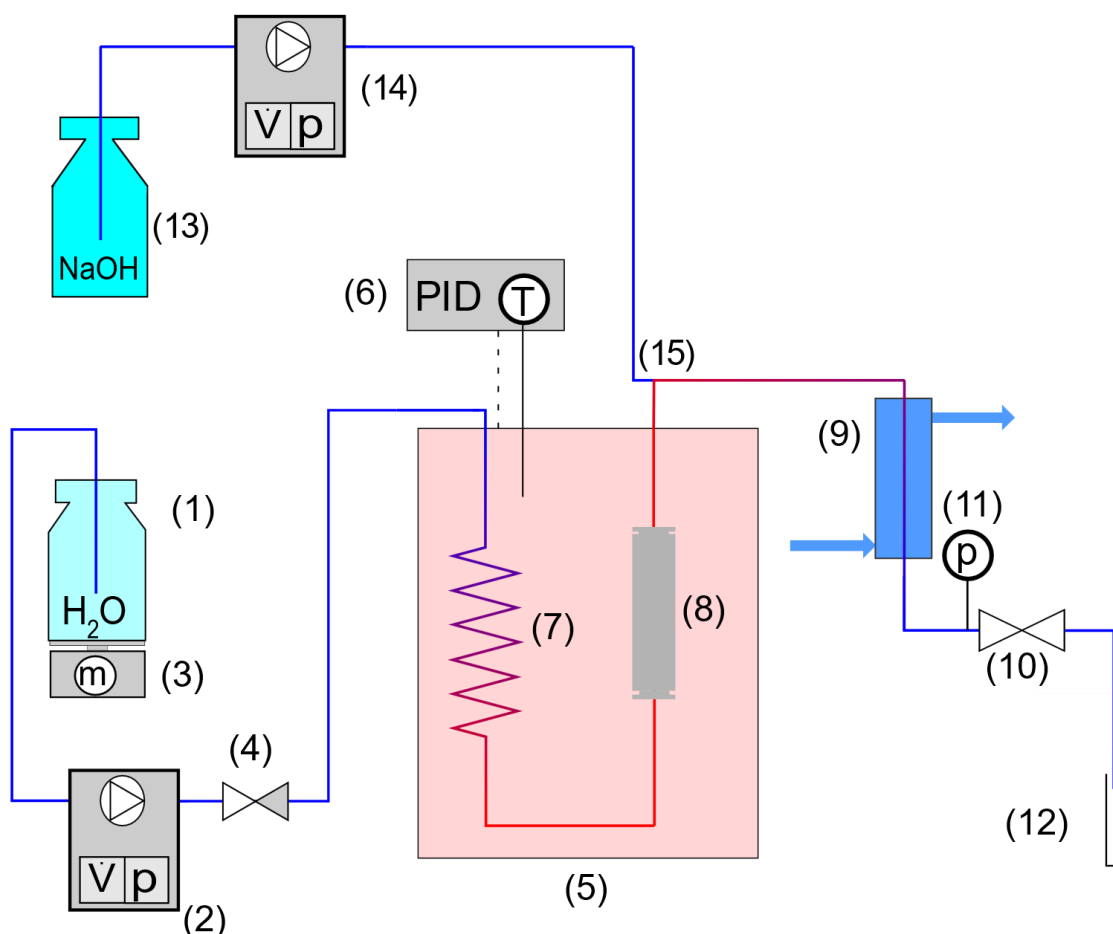
4.3 Segédárammal kiegészített készülék

Az oldat stabilizálását úgy valósítottuk meg, hogy a készülékbe egy kiegészítést, segédáramot szereltünk a termosztált térből való kilépési ponthoz lehető legközelebb. A segédáramhoz felhasznált folyadék esetében két opciót mérlegeltünk.

Felmerült valamilyen szerves oldószer használata, hiszen ismert, hogy több is jól oldja a BPA-t. [29] Ezek közül az etanol tűnt a legígéretesebb jelöltnek; amellet, hogy az egyik legjobb oldószere a BPA-nak, a többi felmerülő szerves oldószernél jóval kevésbé toxikus vagy illékony, és jóval olcsóbb is. Oldáspróbával ellenőriztük az etanol hatékonyságát, már kis mennyiség hozzáadása is teljes egészében feloldotta a csapadékot.

Oldáspróbával már megmutattuk, hogy a lúgadagolás elősegíti az oldódást, így felmerült segédáramként a NaOH vizes oldata is, ami sőt képez a fenolokkal, és így stabilizálja az oldatot.

A NaOH oldat mellett döntöttünk, ennek két oka volt. Egyrészt, a NaOH-os segédáram alkalmazása esetén nem kerül a PC szintézis szempontjából (2.3. fejezet) idegen anyag a rendszerbe, amit teljesen el kellene távolítani az új PC szintéziséhez való felhasználás előtt. A legfontosabb előnye az etanolos segédárammal szemben viszont az, hogy a BPA leválasztása jóval egyszerűbb NaOH-os oldatból. Ebben az esetben sósavadagolással, majd szűréssel a BPA döntő többsége leválasztható, az értékes termék szilárd anyagként könnyedén visszanyerhető. Ezzel szemben, ha etanolos segédáramot használtunk volna, az etanolt el kellett volna távolítani híg vizes oldatából, ami mindenféleképpen egy nehezebb, energiaigényesebb elválasztóműveletet kívánt volna.



10. ábra - A segédárammal kiegészített készülék rajza

A segédárammal kiegészített készülék rajza látható a 10.-es ábrán. Az eredeti, megtervezett készülékhez képest változás volt, hogy beszereltük a (13) számú edényt, mely NaOH vizes oldatát tartalmazta. Ezt a segédáramot a (14) számú JASCO HPLC PU-980 szivattyú

áramoltatta a állandó térfogatárammal. A segédáram a szivattyú után 1/8"-es Swagelok acélvezetéken keresztül halad a (15) számú T-idomhoz, itt keveredett a termosztált teret elhagyó, még forró főárammal. Azért, hogy a segédáram a lehető legkisebb mértékben áramoljon vissza a reaktor felé, és inkább a kilépési pont felé haladva keveredjen a főárammal, bevezetését a T-idomba egy benyúló, kis átmérőjű csőszakasszal, jettel valósítottuk meg.

4.3.1 Tapasztalatok

A kísérlet menete a 4.2. fejezetben bemutatott, előző készülékverzióval végzett méréstől annyiban tért el, hogy a főáram megindításával egyszerre megindítottam a segédáramot is. Az első kísérletben a segédáram térfogatáramát 0,6 ml/min-re állítottam, a segédáram 0,1 mol/dm³-s NaOH oldat volt. A rendszer így az előző kísérlethez képest több idő eltelte után ugyan, de ismét dugulni kezdett, a kiáramló folyadék pH-ja határozottan savas volt. A következő kísérletben megemelttem a segédáram térfogatáramát 1,0 ml/min-re, koncentrációját 0,45 mol/dm³-re. A további kísérletekben a főáram és a segédáram térfogatárama minden esetben azonos volt. Ez azt is jelentette, hogy a keverési pontban két azonos térfogatárammal szivattyúzott folyadékáram lépett be, ezzel csökkentve annak az esélyét, hogy a T-idomból valamelyik betáplálás irányába is történjen visszakeveredés.

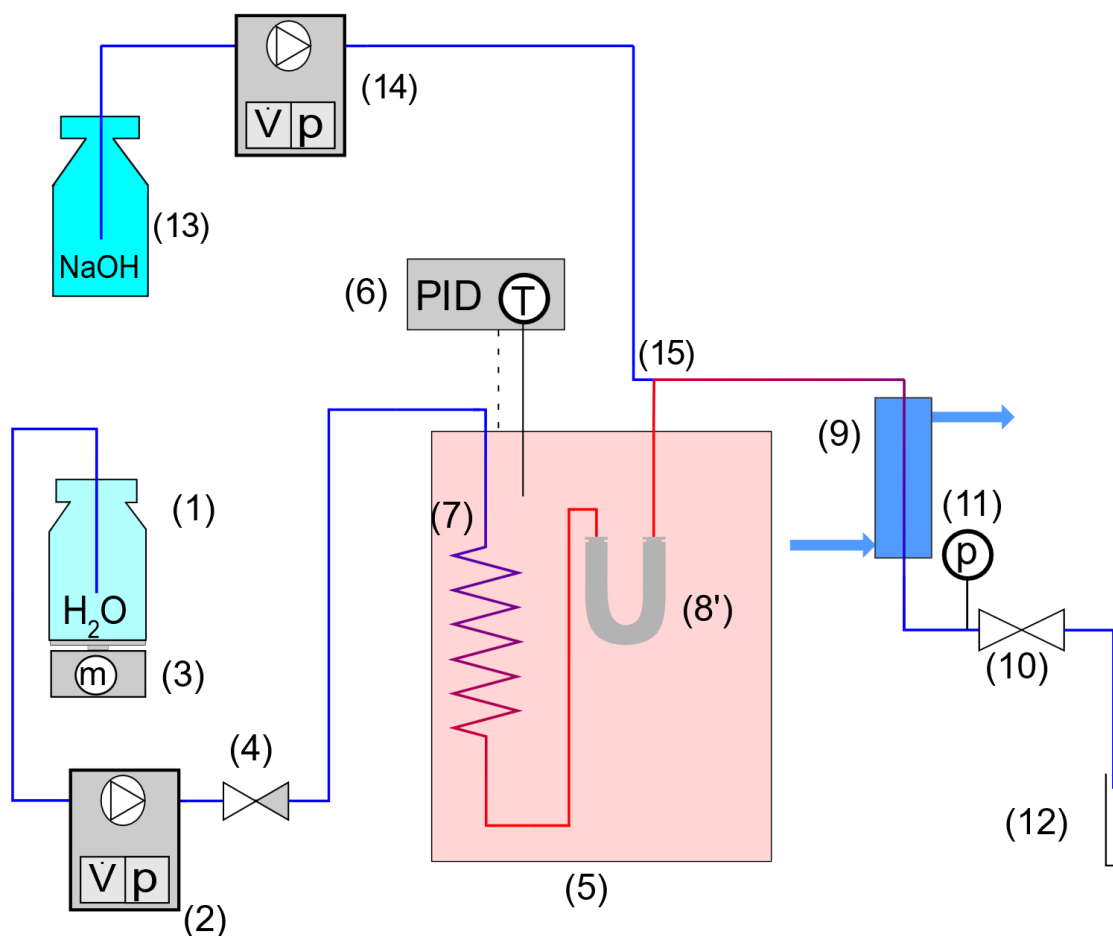
Ezúttal már nem tapasztaltam dugulást, átlátszó oldat távozott a folyamat egésze során a készülékből, pH-ja pedig stabilan 13-nál magasabb volt.

A folyamat végeztével, amikor a reaktort kiemelttem a készülékből, azt tapasztaltam, hogy a reaktorból opálos, erősen viszkózus anyag távozott, ami levegőn hamar megkötött, NaOH oldatban nem, csak etanolban oldódott. Hasonló anyag volt az előmelegítő szakasz (7) legalacsonyabb pontján is, ami bekötött hűlés közben, és eldugította a vezetéket.

4.4 U-alakú reaktorral szerelt készülék

Az előző kísérletben eltömődést okozó olvadék anyagi minőségét nem vizsgáltuk részletes analitikával kis mennyiségéből fakadóan. Oldódási tulajdonságai alapján feltehetően a polimer aprózódásából keletkező oligomer lehetett, ami leállítás közben lecsorgott a vezetékrendszer legalacsonyabb pontjára, és ott megdermedt. Az eddigi reaktort egy 15,1 cm hosszú, U-alakban meghajlított, szintén 1/4"-es Swagelok acélcsőre cseréltem. Ez üres térfogata szempontjából nagyságrendileg megfelel az eredeti reaktornak, az eredeti reaktort 1,93 g, az újat pedig 2,40 g víz tölti meg. A kiindulási polimertömegem nem változtattam, az alapanyagot a reaktor két szárába egyenlően osztottam el minden betöltésnél. Az új reaktor előnye, hogy amennyiben a folyamat végén a korábbi kísérletekben tapasztaltnál hasonló olvadék maradt, az nem tudott

távozni a reaktorból, hanem annak alján összegyűlt. Ezzel egyrészt megóvjuk a készüléket a folyamatos eltömődéstől, másrészt így az oldadék kiemelhető a reaktorról, tömege mérhető, azaz nem képvisel többé ellenőrizhetetlen tömeget.



11. ábra - A készülék U-alakú reaktorrall szerelt verziójának rajza. (8')-vel jelölve az előző készülékhez képest különböző reaktor

A T-idom utáni holtterben esetlegesen megmaradó termék kihozatalát elősegítendő utómosási lépést illesztettünk a folyamatba. Ez a kiegészítés azt is megakadályozza, hogy a holtterben maradó termék folyamatosan lerakódást képezzen a vezetékben. A készülék lehűtésének megkezdése előtt a főáram mennyiségét minimális 0,1 ml/min-re csökkentettem, a segédáram térfogatáramát 2 ml/min-re növeltem. Az utómosás időtartama 2 perc, végeztével a folyamat leállítását az eddigi kísérletekkel azonosan végeztem.

4.4.1 Tapasztalatok

Kísérletet végeztem a részletezett módosításokkal. A módosított reaktornak, és az utómosási lépésnek köszönhetően nem alakult ki eltömődés, a készülék rendszerstabil üzemelésre volt képes.

4.5 Kísérletek menete, értékelési módszerek

4.5.1 Hidrotermális elfolyósítás

A végleges, 4.4.-es fejezetben leírt készülékben több, egymástól részletekben különböző mérést végeztem, ezért először összefoglalom a standard mérés menetét. A későbbi fejezetekben amennyiben valamelyik paraméterben az adott kísérlet eltérő, azt külön jelzem.

A segédáram NaOH 0,45 mol/dm³-es vizes oldata.

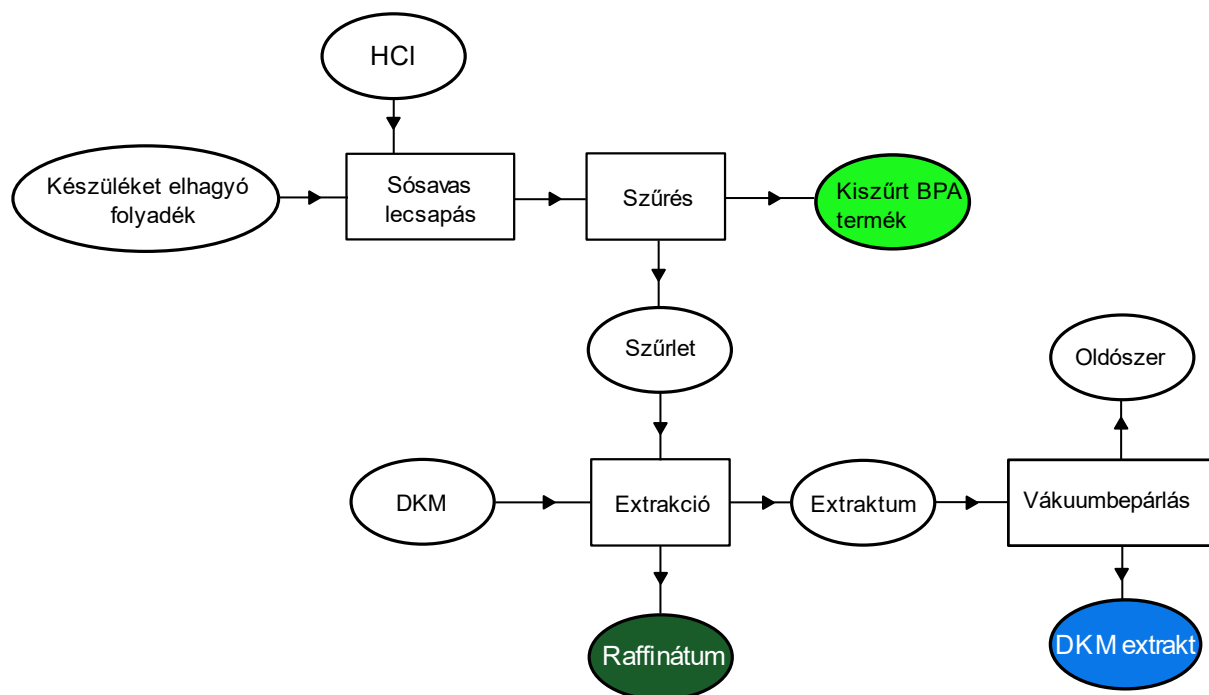
A reaktort megtöltöttem 0,5000-0,5500 g PC granulátummal. Miután összeállítottam a készüléket a 11. ábrának megfelelően, nyomás alá helyeztem és megindítottam a felfűtést. Ez a pillanat jelentette a folyamatidő [t_{foly}] mérésének kezdetét. Amikor készülék elérte a 300 °C-ot, elindítottam az áramlást. Ez a pillanat volt a reakcióidő [t_{reakc}] mérésének kezdete. A készülékből kiáramló folyadék gyűjtése öt részletben történt. Minden részletből 70 µl mintát vettem, ezeket a folyadékkromatográfiás analízishez használtam fel. A folyamat végpontját a 93-as folyadékarány elérése jelentette. Ekkor utómosást végeztem csökkentett fő-, és növelt segédáram segítségével, majd két perc elteltével befagyasztottam a reakciót pillanatszerű hűtéssel. A készülék szobahőmérsékletre hűlését követően a reaktort kiemelttem, teljes tartalmát lombikba mostam etanollal. Azon mérések esetében, amikor ez nem volt elegendő a reaktor tisztára mosásához, a reaktort diklórmétánba áztattam mindaddig, amíg a benne maradt anyag kioldódott teljesen. Az így kinyert oldatok szárazra párolásával kaptam a reakció maradékának tömegét, valamint ebből a konverziót.

4.5.2 Termékfeldolgozás

A többlépéses termékfeldolgozás folyamata látható a 12. ábrán.

A termék folyadék szintelen tiszta oldat volt, melyben csapadék vagy kolloid nem volt megfigyelhető. A mintavétel után az összes folyadékot egyesítettem, az oldat pH-ját 6 mol/dm³ koncentrációjú sósav adagolásával 4-5-re csökkentettem. Az átlátszó, tiszta oldatból nagy mennyiségű fehér, ködszerű csapadék vált ki, melynek szignifikáns része a kolloid mérettartományba tartozott. A szűrést megkönnyítendő a csapadékos oldatot egy óráig állni hagytam, a ködszerű csapadék hosszú, túszerű fehér kristályokká kristályosodott át. A csapadékot szűrtem, majd szárítottam, szárazon mérhető tömegét terméktömegként értelmeztem.

A csapadékos oldat szűrésével kapott szűrletet diklórmetánnal extraháltam, szárazra pároltam. A lombikban kis mennyiségű, erősen fenolos szagú szilárd fehér anyag maradt. Ez a folyamat másodlagos terméke, tömegét mértem, DKM extraktumként hivatkoztam rá.



12. ábra - A termékfeldolgozás áttekintése. Színnel kiemelve az anyagmérlegben megjelenő termékáramok

4.5.3 Nagynyomású folyadékkromatográfias analízis

A folyadék termék mennyiségi és minőségi analízisét folyadékkromatográfia segítségével végeztük, ehhez használtuk fel a folyadékból vett 70 µl-es mintákat.

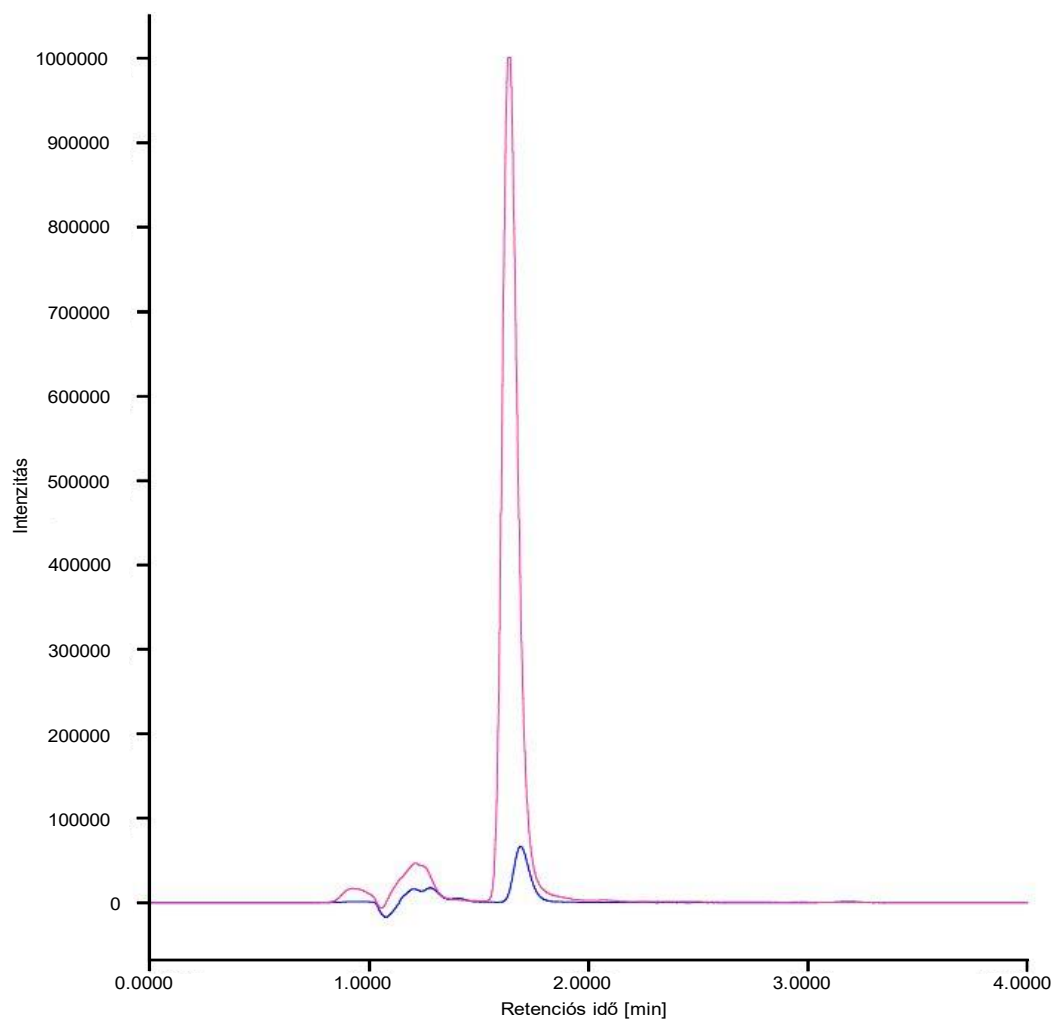
4.5.3.1 HPLC-PDA

A folyadékminták BPA tartalmát HPLC segítségével határoztam meg.

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.

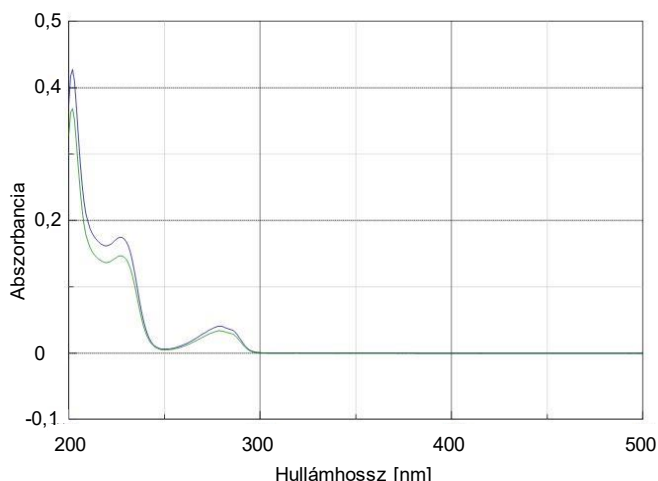
Az eluenshez ammónium-acetát 25 mM-os, ultratiszta vizes oldatát használtam, amihez addig adagoltam 96%-os ecetsavat, amíg a pufferoldat pH-ja 4,7 lett. Ennek a pufferoldatnak és HPLC tisztaságú metanolnak 1:3 térfogatarányú keveréke az eluens.

Az eluens térfogatárama a mérés során állandó 1,000 ml/min volt. A mintából-15,00 µl-t injektáltunk az oszlopra. A mérés során folyamatosan mértük az abszorbanciát négy analóg csatornán, illetve az UV tartományban pásztázó üzemmódban is a diódasoros detektorral. A kvantitatív meghatározáshoz a 275 nm-es hullámhosszra állított analóg detektor jelét használtuk. Az adatrögzítés minden esetben 4 percig tartott. A BPA retenciós idejét BPA standard segítségével határoztuk meg. Az összes minta esetében a BPA csúcsa $1,64 \pm 0,05$ perc retenciós idővel volt megtalálható.



13. ábra - 1 g/l-es BPA standard és a 3.10.-es mérés 3. frakciójából vett minta kromatogramja

Az azonosság ellenőrzése érdekében minden minta esetében ellenőriztem a PDA segítségével felvett abszorbanciaspektrumot a standard mérése során kapott spektrummal, ez látható a 14. ábrán. A standard, és így a minták abszorbanciaspektruma szinte tökéletesen megegyezett az irodalomban fellelhető referenciaspektrummal. [64]



14. ábra - Egy minta (3.10.-es mérés 3.-as frakciója)

BPA csúcsának (zölddel) és a BPA standard (késsel)

abszorbanciaspektruma

A kalibrációhoz a konzulensem 7 pontos hígítási sort készített 0,5-250-mg/l-es tartományban a BPA standard NaOH oldatban való feloldásával. Ezek jelére kalibrációs egyenest illesztettem. Az egyenes illeszkedése kiváló, az R-négyzet értéke 0,9986 volt. A teljes mérés precizitását ellenőrizendő készítettem két ismert koncentrációjú törzsoldatot a kalibrációs tartományban a standard felhasználásával, majd ezeket konzulensemől függetlenül megmértem. A maximális eltérés a mért és a nominális koncentráció között nem haladta meg 50 mg/ml-nél kisebb koncentrációk esetén a ± 2 mg/ml-t, 250 mg/ml-nél kisebb koncentrációk esetén a ± 10 mg/ml-t.

4.5.3.2 LC-MS

Az LC-MS segítségével olyan, kis koncentrációban jelen levő analátok kimutatása is lehetséges, amihez a HPLC mérésünk érzékenysége nem elegendő.

Az LC-MS méréseket a BME Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén Dr. Tóth Blanka és Becskereki Gergely végezték számomra. A készülék és a mérési módszer részletes leírása a függelékben található.

4.5.3.3 NMR analízis

A szűrhető termék tisztaságát NMR spektroszkópiával ellenőriztük. A kiszűrt kristályból három alkalommal 30 mg mintát vettünk, ezt oldottuk fel deuterált acetonban NMR csőben. A minták minden esetben feloldódtak az acetonban. A mintákból ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, illetve DEPT-135 mérések készültek a BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékén. A készülék Bruker Avance 500 multinukleáris NMR spektrométer volt, ami 500 MHz-en üzemelt. Az eredmények értékelése az 5.2.4.-es fejezetben található.

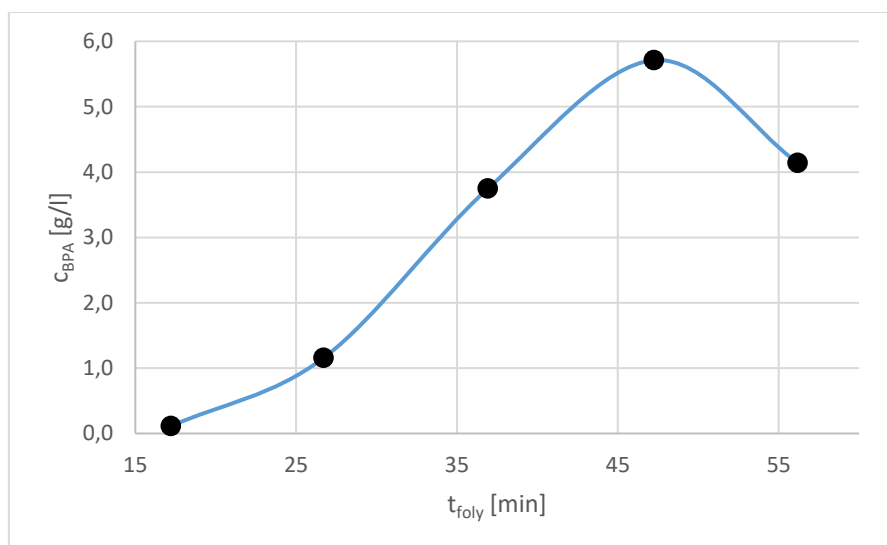
5 Eredmények és értékelésük

5.1 A véglegesített hidrotermális depolimerizációs módszer és megbízhatósága

Először a 4.4.-es fejezetben bemutatott készülék üzemstabilitását vizsgáltam 3 ismétléssel a 4.5.1. fejezetben leírt módon, azaz 300 °C hőmérsékleten, 1,0 ml/min víz térfogatáram mellett, 1,0 ml/min NaOH segédáram adagolással.

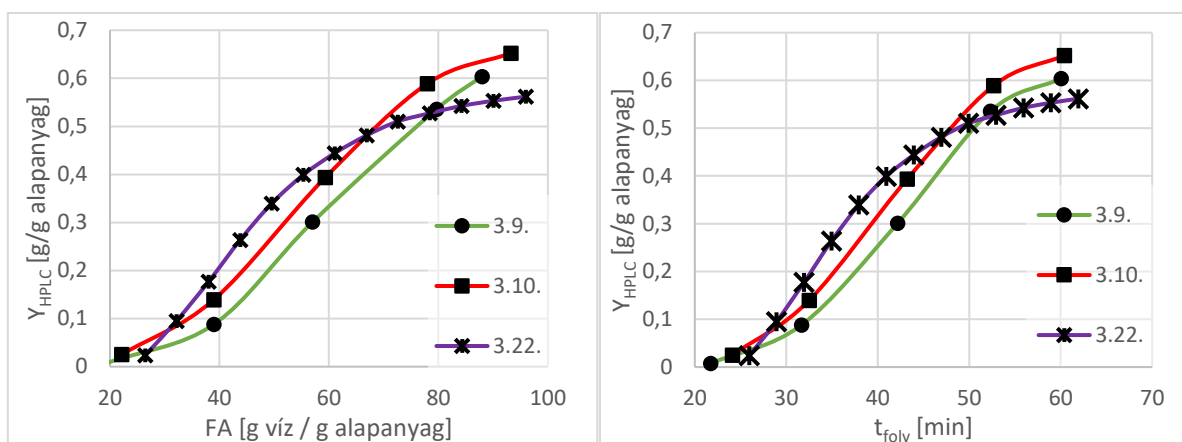
A termék minden esetben fehér, ködszerű csapadékként vált ki a savanyítás után, és az öregítés során hosszú, tűszerű kristályokká alakult át. A BPA összesített preparatív hozama az $55,6 \pm 4,5$ %-os tartományba, a melléktermékként értelmezhető DKM extraktum hozama pedig a $18,27 \pm 3,5$ %-os tartományba esett.

A kilépő folyadékban a BPA koncentrációt az idő függvényében ábrázolva (15. ábra) megfigyelhető egy közel lineáris felfutási szakasz, majd egy maximális koncentráció, ami után a távozó folyadék koncentrációja ismét csökkenni kezd. A reaktorban nem marad vissza anyag, vagyis a teljes alapanyagmennyiség átalakult, a konverzió 100%-os.



15. ábra - A folyadéktermék BPA koncentrációlefutása a 3.9.-es mérés példáján, a HPLC-PDA mérések alapján. A pontokat összekötő vonal csak a vizuális értelmezést segíti

A folyadékarány, illetve az eltelt idő függvényében ábrázoltam az adott időpontig mérhető kumulált HPLC hozamot (a kiindulási tömeggel normált, oldatkoncentrációból számítható terméktömeg) a 16. ábrán.



16. ábra - Kihozatali görbe a folyadékarány, illetve a folyamatidő függvényében

A hozam-idő, illetve a hozam-folyadékarány lefutás a három mérés esetében hasonló trendet mutat, és a PC teljes konverziója miatt hosszabb idő/nagyobb folyadékarány mellett sem lehetséges a hozam növelése.

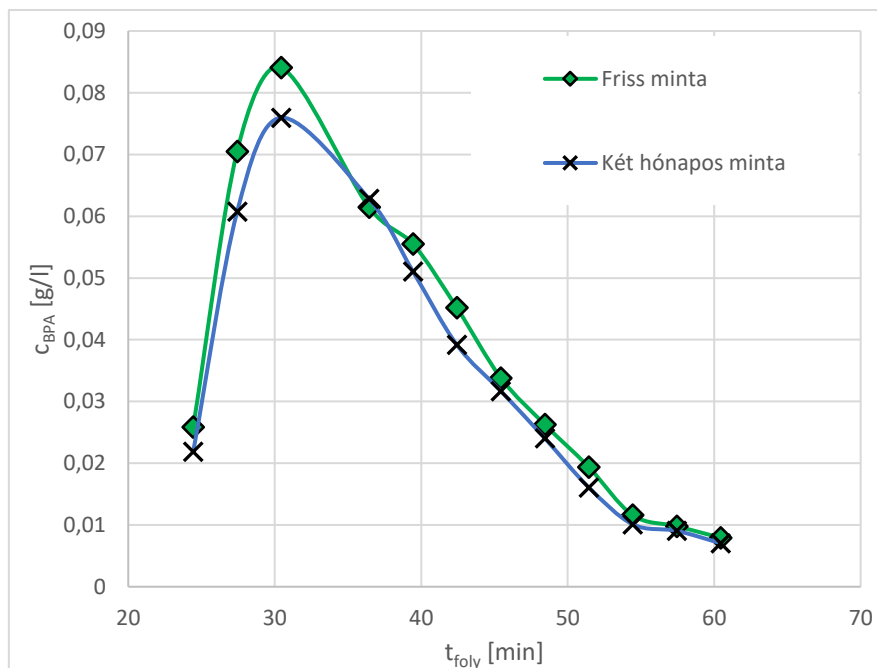
Jelentős különbség nem figyelhető meg aközött, hogy a folyadékarány vagy a folyamatidő függvényében vizsgáljuk a hozamot, már csak azért sem, mert az azonos térfogatáram miatt a két skála közötti különbséget egyedül az alapanyag tömege jelenti. Ahhoz, hogy a folyadékmennyiség és idő hatását meg tudjuk különböztetni, olyan kísérleteket kell végezni, ahol a két hatás szeparálható. Ezt a térfogatáram változtatásával vizsgáltam, ennek részletes leírása az 5.4. fejezetben található.

5.2 A BPA folyamatkövetése és tisztaságellenőrzése műszeres analitikával

5.2.1 A folyadékminták eltarthatóság-vizsgálata

A folyamat végterméke szilárd BPA kristály, ami szobahőmérsékleten stabil. Ez a folyamat intermediér termékeként értelmezhető nátrium-hidroxiddal stabilizált BPA oldat esetében már nem ilyen magától értetődő. Sem az LC-MS, sem a HPLC-PDA mérések nem közvetlenül a kísérletek után történtek, ellenőriznem kellett, módosul-e a minták BPA koncentrációja szokványos tárolási körülmények között, azaz szobahőmérsékleten, napfénytől védetlen helyen. Különösen nagy ennek a jelentősége, hiszen a minták nagy részét a mérések elvégzése után két hónappal mértük a HPLC-vel.

A 3.22.-es számú, általános kísérleti módszernek megfelelően végzett, de annál gyakoribb mintavételezésű mérés mintáit megmértem a HPLC-PDA módszerrel közvetlenül a mérés után, illetve a többi mintával egyszerre, a kísérlet után 2 hónappal.



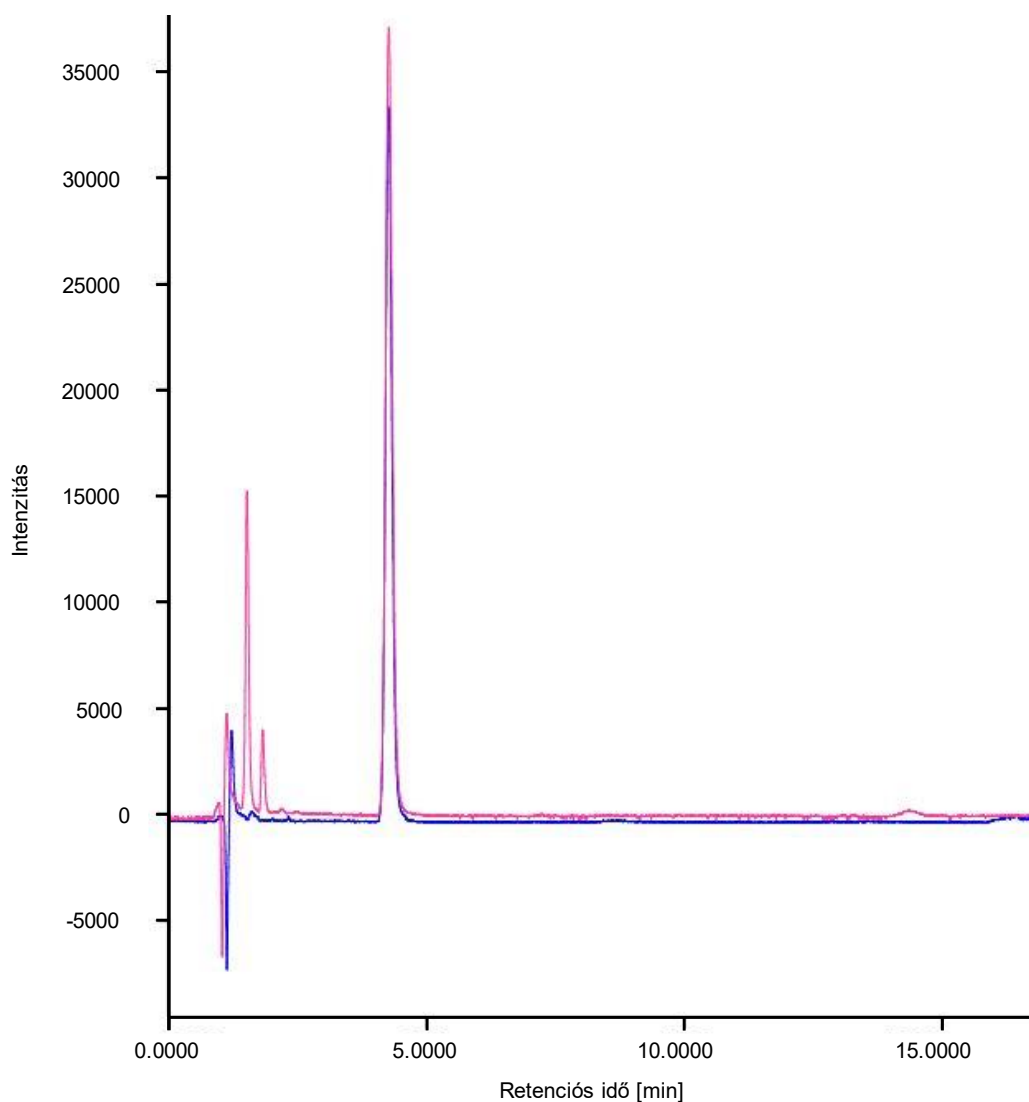
17. ábra - A folyadékminták eltarthatósága. Mindkét adatsor ugyanannak a mérésnek (3.22.) ugyanazon mintái, az egyetlen különbség a mérés időpontja. Ez 2022.06.23. a friss, 2022.09.05. a két hónapos minta esetében.

Az ábrán megfigyelhető, hogy a két hónapnyi tárolás alatt az oldatok BPA-koncentrációja változott, átlagosan 8,5%-ot csökken. Egyetlen esetben nagyobb a két hónapos minta koncentrációja a friss mintáénál, azonban itt az eltérés nem haladja meg a mérési módszer hibaintervallumát. A csökkenés nem aránytalan, a grafikon lefutását nem változtatja meg jelentősen.

Mindezekből levonható konklúzió, hogy a HPLC mérések eredménye ennyi idő elteltével csak viszonylag kis, 0,025 g/l-nél alacsonyabb koncentrációk esetén egyezik meg megbízhatóan az eredeti mintakonzentrációval. Ugyanakkor a minta öregedése során a koncentrációprofil nem torzult jelentősen, és az egyes minták egymáshoz képesti koncentrációviszonyai nem változtak jelentősen. Így a HPLC mérés eredménye pontos koncentrációmeghatározásra nem, a koncentrációprofil tendenciáinak nyomon követésére viszont két hónap elteltével is megbízhatóan alkalmas volt.

5.2.2 Oldatminták minor komponenseinek azonosítása HPLC-vel

A HPLC-PDA mérések során a spektrumok felvételekor megfigyeltem két csúcsot, ami nem a BPA-hoz köthető, és sokkal kisebb retenciós idővel detektálható, nem választható le teljesen az oldószer jeléről. Módosítottam a HPLC eljárást azzal a céllal, hogy megnöveljem az analátok retencióját az oszlopon, és a BPA-tól különböző anyagok jelét el tudjam különíteni az oldószer jelétől. Az eluenserősséget úgy rontottam, hogy a korábbi 1:3 vizes puffer-metanol térfogatarányról 2:3 térfogatarányra módosítottam az eluens összetételét. A jelet adó anyagok retenciós ideje jelentősen megnőtt, így a jelrögzítési időtartamot is megemelttem 16 percre. Az elválasztás többi paraméterét változatlanul hagytam. A BPA csúcsának beazonosítását ezúttal is standarddal mért retenciós idő, illetve spektrális kép összevetéssel végeztem. A módosított eljárásban a BPA retenciós ideje $4,13 \pm 0,23$ perc volt.



18. ábra - HPLC kromatogramok jele a módosított eljárással. Kékkel egy standard jele, rózsaszínnel pedig egy mérésből vett minta jele. 4 percnél a BPA, az oldószer csúcs után közvetlenül pedig két, szennyezőhöz tartozó jel

Egy folyadékmintából kvalitatív szennyezőprofil-meghatározás történt LC-MS módszerrel. A főtermék BPA mellett megtalálható volt a folyadékban fenol, izopropenil-fenol, 4-propilfenol, 4-etilfenol, *p*-krezol, ezek a BPA bomlástermékeiként értelmezhetőek. A legnagyobb jelet a BPA után a fenol adta, így feltételeztem, hogy a HPLC-PDA spektrum fő szennyezője is ez a molekula lehetett.

Valószínű amiatt is, hogy a 18. ábrán megfigyelhető egyik ismeretlen csúcs a fenol, mert ez tipikus mellékterméke a PC hidrotermális bomlásának. [51] Fenol standardot készítettem, és azonos elválasztási módszerrel megmértem. A retenciós idő és a spektrális kép is megegyezett a két ismeretlen csúcs közül a nagyobb retenciós idővel rendelkezővel, így kijelenthetjük, hogy a mintákban található fenol. Mind a standard, mint a mintában azonosított fenol spektrális képe megegyezik az irodalomban fellelhetővel. [65] Kvantitatív analízist nem végzünk, de kijelenthető, hogy a minta fenolkoncentrációja BPA koncentrációjánál jóval kisebb.

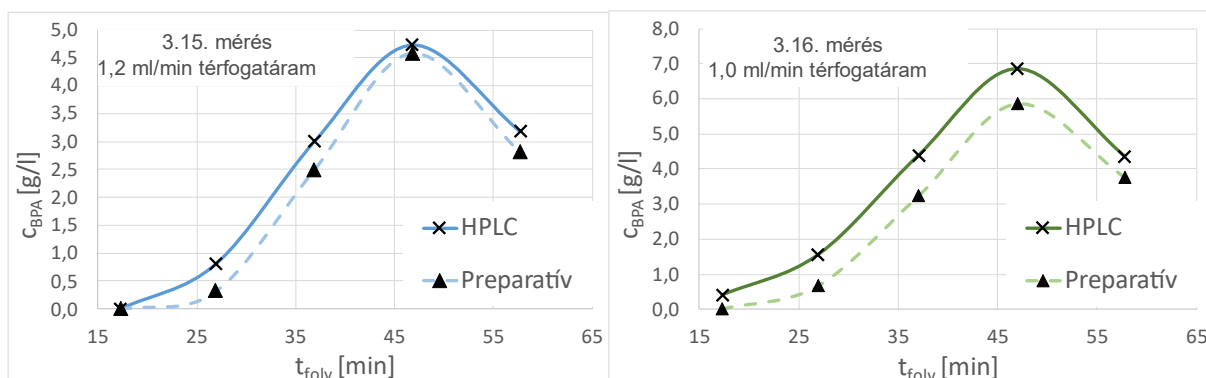
A másik szennyező esetében a koncentráció rendkívül alacsony volt, a spektrális kép nem volt leválasztható a zajról, így ezt a komponenst ezzel a mérési módszerrel nem sikerült azonosítani.

5.2.3 Az elméleti és preparatív hozam összehasonlítása, preparatív veszteség

A folyadék BPA koncentrációjának időbeli alakulásáról a HPLC-PDA méréseknek köszönhetően részletes információnk van. A kiszűrhető, azaz gyakorlatban használható termék mennyisége azonban értelemszerűen nem azonos ezzel.

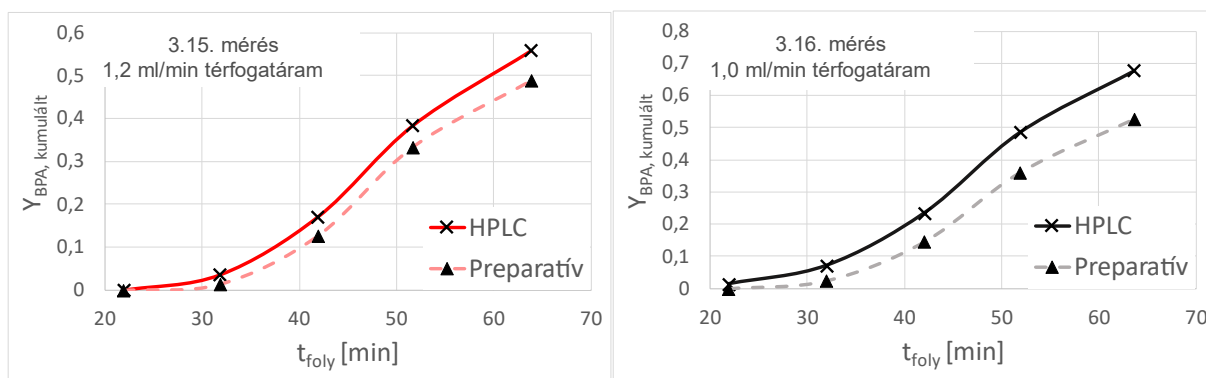
A preparatív hozam és a HPLC hozam különbségét, azaz a preparatív veszteséget kísérlettel mértem. Két kísérletet végeztem, az egyik esetben pontosan az 4.5.1. fejezetben leírtaknak megfelelően, a másik esetben a térfogatáramot 1,2 ml/min-re növeltem. A folyadékfrakciókat a mintavétel után sem egyesítettem, frakciónként savanyítottam és szűrtem. A HPLC mérés segítségével koncentrációt határoztam meg, preparatíván azonban csak egy kumulatív értéket, az adott frakció összes terméktömegét kaptam meg. A két, eltérő jellegű mennyiséget csak átalakítás után lehetett összehasonlítani. Az átalakítást kétféleképpen végeztem. A koncentráció alapú összehasonlításhoz a preparatív terméktömeget átalakítottam koncentrációvá. Ismert minden esetben a frakció tömege, amiből a mért mennyiségű kristályt kiszűrtem. Azzal a feltételezéssel éltem, hogy az oldat sűrűsége nem tér el szignifikánsan a víz 1,00 g/cm³-es sűrűségétől. A frakció tömegét ezzel a sűrűséggel osztottam, így megkaptam az adott frakció térfogatát. A kiszűrt kristály tömegének és a frakció térfogatának hányadosaként egy koncentráció jellegű mennyiség adódott, ami az adott frakcióból preparatíván kinyerhető

termékmennyiséget jellemzi. Ez már összehasonlítható volt a HPLC segítségével mért oldatkonzentrációkkal. Ez az összehasonlítás látható a 19. ábrán.



19. ábra - Mérhető preparatív, illetve oldatkonzentrációk a folyamatidő függvényében. A 3.15.-ös mérés esetében a térfogatáram 1,2 ml/min, a többi paraméter pontosan megegyezik a 4.5.1. fejezetben leírtakkal. A 3.16.-os mérés esetén minden paraméter pontosan megegyezik a 4.5.1. fejezetben leírtakkal.

A másik megközelítésben a HPLC mérések eredményét alakítottam kumulatív mennyiséggé. Az egyes frakciók tömegéből ezúttal is az $1,00 \text{ g/cm}^3$ sűrűséget feltételezve számoltam térfogatot. Minden frakció esetében a frakció összterfogatának és az abból vett minta koncentrációjának szorzataként számítottam a frakció összes BPA tartalmát. Minden ponthoz az addig a folyamat során összesen kinyert vagy mért BPA tömeget rendeltem, vagyis kumulatív terméktömegekkel dolgoztam. A kiindulási anyag tömegével normáltam, ezzel a kumulatív tömegeket kumulatív hozammá alakítottam. Ez az összehasonlítás látható a 20. ábrán.



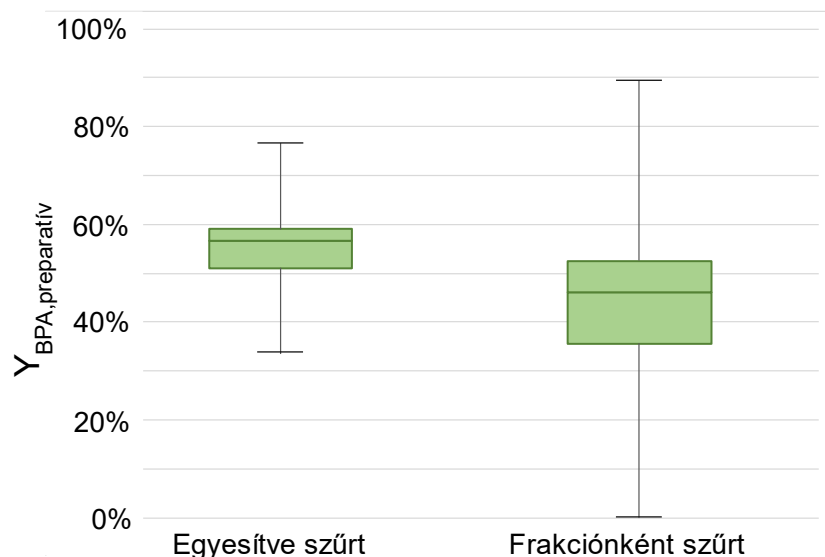
20. ábra - Preparatív, illetve a HPLC hozam a folyamatidő függvényében. A két mérés ebben az esetben is a 19. ábra leírásában részletezett mérés.

A hozam-, és koncentrációgörbék mindegyikén a preparatív érték a HPLC-hez köthető értéknél kisebb, ahogy ez várható is.

A preparatív veszteség egyik oka lehetett, hogy a sósavas lecsapás nem teljes, így a szűrés után a szűrletnek volt oldott BPA tartalma. Az egyik mérés (3.22. számú) esetében minden szűrletfrakcióból mintát vettem még azelőtt, hogy a kiszűrt kristályt mostam volna, ezzel elkerülve a szűrlet hígulását. A szűrlet koncentrációja LC-MS módszerrel került meghatározásra. A szűrlet koncentrációja az egyes frakciók esetében 4 mg/l volt, 0,1 mg/l-es ingadozással. Ez jóval kisebb, mint a 19. ábrán látható különbség, így önmagában nem elegendő magyarázat rá.

A preparatív veszteség fő oka valószínűleg maga a termék kinyerésének műveleti vesztesége, vagyis az edények falán visszamaradó anyag, valamint a szűrés vesztesége.

További két kísérletet végeztem a 4.5.1. fejezetnek megfelelően, ezúttal is frakcionáltan szűrve a terméket. Összehasonlítottam a frakciónkénti kristályosítással végzett mérések preparatív termékhozamát az eredeti mérésekével, ez a 21. ábrán látható. A frakciónkénti kristályosítás esetében több, kisebb mennyiséggel végzett műveletet végeztem. Ennek következtében a preparatív veszteség nagyobb, így a preparatív hozam kisebb lett. Emellett az alacsony mennyiségekkel végzett termékfeldolgozásnak köszönhetően a hozam bizonytalansága is jelentősen nagyobb volt, olyannyira, hogy 95%-os konfidenciaintervalluma gyakorlatilag a teljes tartományt felöleli. Emiatt frakciónkénti kristályosítással kvantitatív információt nem lehetett szerezni a folyamat összes hozamáról, azonban, ha feltételezzük, hogy a preparatív veszteség nem torzítja a tendenciát, az egy méréshez tartozó egyes frakciók összehasonlíthatóak.

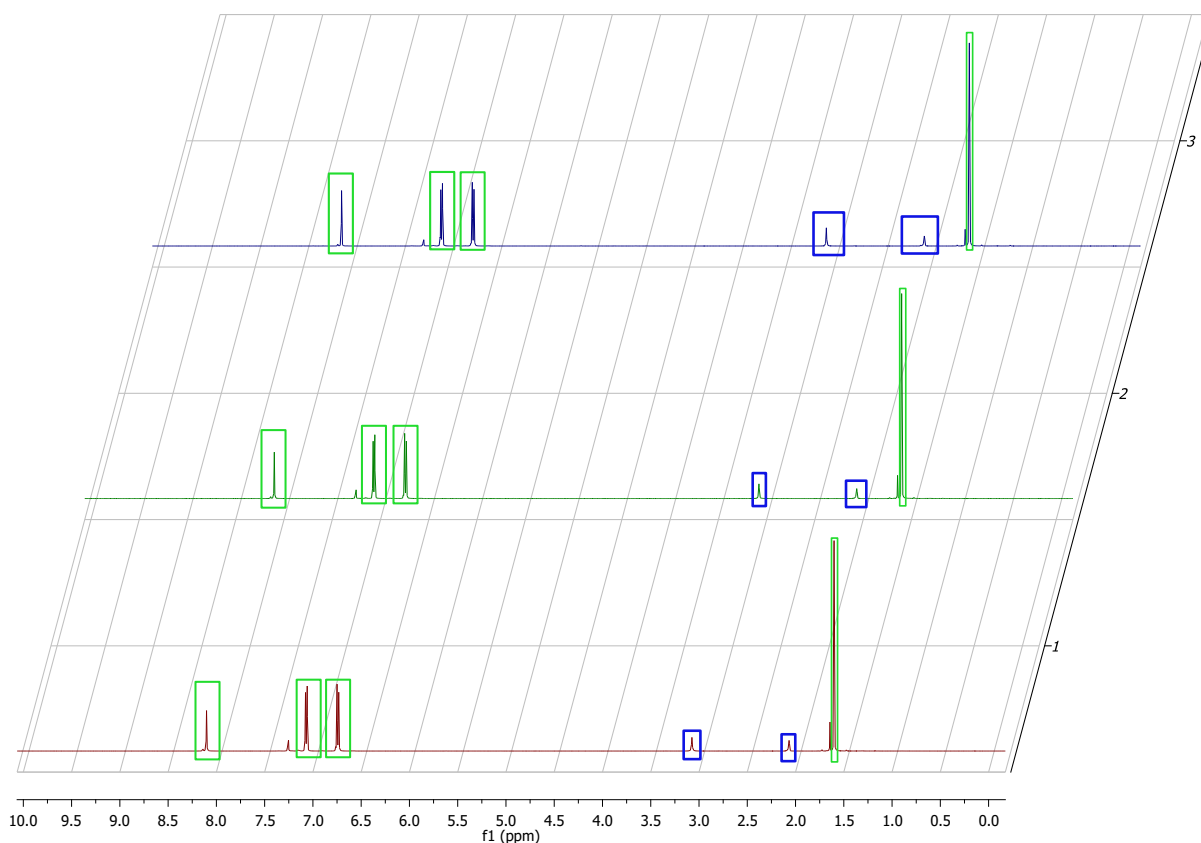


21. ábra - Preparatív BPA hozam alakulása attól függően, hogy a folyadékterméket egyesítjük szűrés előtt, vagy frakciónként szűrjük. A téglalapok a hozamok terjedelmét, a középvonal az átlagos hozamot, míg a hibasávok a hozam 95%-os konfidenciaintervallumát jelölik

5.2.4 A kristályos termék tisztaságvizsgálata NMR segítségével

A főtermék azonosítása, tisztasága kulcsfontosságú, ezt NMR segítségével vizsgáltuk.

Három, szilárd termékből (3.3., 3.4., 3.6. mérések) vett mintát vizsgáltunk. ^1H -NMR spektruma látható a 22. ábrán. A BPA-hoz irodalomban megtalálható referenciaspektrum található a függelékben.



22. ábra - A három független mérésből vett minták ^1H -NMR spektruma. Zölddel keretezve a BPA-hoz, kékkel az oldószerhez (és egyszeresen deuterált víz szennyezőhöz) köthető csúcsok

A 22. ábrán látható, hogy a folyamat ismételhetősége a terméktisztaság szempontjából jó, a három független mérés spektruma szinte tökéletesen megegyezik.

A szilárd termék az NMR spektrum alapján jó tisztaságú BPA. Egyedüli szennyezőként a fenol jelenlétét feltételeztem. Mind a BPA, mind a fenol jelenlétét megerősítette a ^{13}C -NMR, illetve a DEPT-135 spektrum is.

Amennyiben valóban a fenol volt az egyetlen szennyező, a fenol és a BPA aránya, vagyis a minta összetétele meghatározható a ^1H -NMR spektrum alapján. Ezt elvégeztem, a három minta esetében a BPA tömegszázalékos aránya $94 \pm 2\%$.

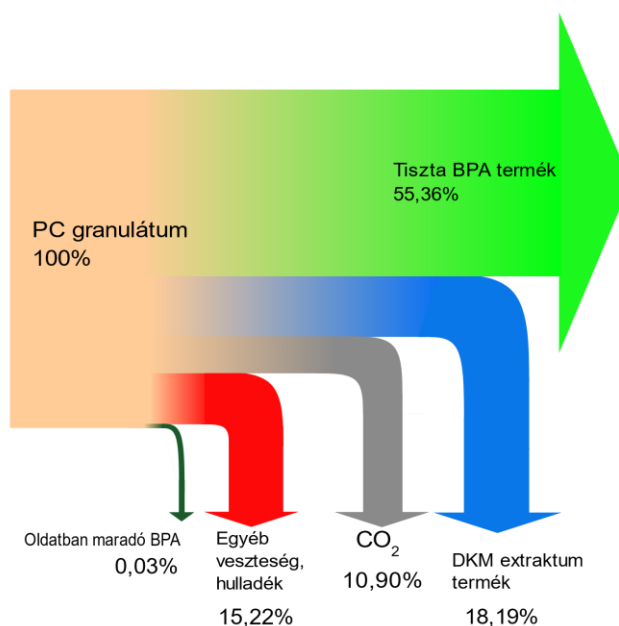
Az összes felhasznált spektrum, illetve az NMR részletes kiértékelése és az összetétel-meghatározás menete a függelékben található.

5.3 Anyagáramok azonosítása, anyagmérleg-ellenőrzés

Megvizsgáltam a polimerre vonatkozó anyagmérleget.

Úgy tekintettem, hogy a műanyag csak a polimer ismétlődő egységéből áll, a lánczáró csoportokat elhanyagoltam. Az esetleg jelenlevő adalékokat nem tudtam figyelembe venni, mert ennek mennyiségére és minőségére adat nem áll rendelkezésünkre a gyártótól. Feltételezhetjük azonban, hogy ezen anyagok kis hányadát képviselik a műanyag tömegének, így elhanyagolásuk nem okozott durva hibát.

A 23. ábrán látható az anyagmérleg szempontjából figyelembe vett anyagáramok és mennyiségük, melyek számítási módját az ábra után részletezem.



23. ábra - A folyamatot elhagyó egyes termékáramok aránya tömegszázalékban. Az egyes nyilak vastagsága arányos az oldatban maradó BPA kivételével, ezt a jobb láthatóság érdekében felnagyítottam

A PC hidrotermális depolimerizációja nem egyszerű bomlás, hanem az 4. ábrán látható reakcióegyenletnek megfelelően víz beépülésével járó hidrolízis. A reakciósemának megfelelően minden molekula BPA keletkezése egy molekula CO₂ felszabadulásával jár. A víz beépülő atomjait formálisan, pusztán a számolás kedvéért olyan módon osztottam fel, hogy a CO₂-ba az oxigénatom, a BPA molekulájába pedig a két hidrogénatom épül be.

Ahogy a 23. ábrán is látható a legjelentősebb mennyiséget képviselő kilépő áram a kiszűrt kristályos BPA. Ennek mennyiségét közvetlenül mértem minden mérés esetén.

A lecsapás, majd szűrés nem tökéletes hatásfokú, így számolni kellett a szűrlet megmaradó BPA tartalmával. A szűrlet BPA koncentráció-meghatározásának módját az 5.2.3.-as fejezetben már ismertettem, az öt részlet szűrletéből vett minták átlaga 4,01 µg/ml koncentrációjú volt. Ez ugyan jelentősen kisebb, mint az irodalomban fellelhető telítési érték, 300 µg/ml [27], de figyelembe kell venni, hogy ez egy 3-4-es pH-jú, és 0,2-0,3 mol/dm³ ionerősségű oldat, ez magyarázat lehet a kicsiny oldhatóságra. A koncentrációt felszorozva a szűrlet összes térfogatával megkaptam a szűrlet teljes BPA tartalmát. Ez 50 g szűrlet esetében 0,2 mg BPA-t

jelent; vagyis kijelenthető, hogy elhanyagolható mennyiségű termék maradt a kicsapás után az oldatban.

Szintén az oldattal távozott egy jelentős komponens, a felszabaduló CO₂. A mérések során totálkonverziót értünk el minden esetben, ezért azzal a feltételezéssel élek, hogy a teljes polimer mennyiség depolimerizálódott. A folyamat körülményei között a vízben oldott CO₂ a segédárammal való elegyedés során Na₂CO₃-á alakult. A magas pH-jú oldat azonban a levegővel érintkezve képes lehetett megkötni szén-dioxidot, így a polimerből származó CO₂ mennyiségének pontos mérése nehézkes lenne. Ezt azzal a feltételezéssel váltottam ki, hogy a totálkonverziónak köszönhetően a polimer teljes mennyisége első lépésben BPA-vá és CO₂-dá bomlik, ebből a CO₂ relatív mennyisége számítható. A tömegarányt a korábban már részletezett vízkorrekció miatt úgy írtam fel, hogy az egyik oxigénatom a vízből származik, így nem számoltam bele a polimer-anyagmérlegbe.

$$w_{CO} = \frac{M_{CO}}{M_{PC-ismétlődő\ egység}} = \frac{28,0 \frac{g}{mol}}{256 \frac{g}{mol}} = 0,109 \quad (27)$$

A fejlődő CO₂-ot a 17-es egyenletnek megfelelően úgy vettem figyelembe, hogy az anyagmérlegben az minden esetben a 10,9 tömeg%-ot képviselő kimenő anyagáram volt.

A szűrletben maradó egyéb bomlástermékek mennyiségének meghatározására szolgált a diklórmétánnal végzett extrakció. Minőségi analízis során, LC-MS segítségével fenol, *p*-izpropenil-fenol, *p*-propil-fenol, 4-etilfenol és *p*-krezol volt kimutatható. A diklórméntános extrakció a keletkező konyhasót elenyésző mennyiségben, a valós melléktermékként jelen levő apolárisabb szerves molekulákat viszont jelentős részében képes lehetett kivonni a vizes oldatból.

Ezért a DKM extraktumot tekintettem a folyamat melléktermékének. Amennyiben feltételezzük, hogy a kis mennyiségű esetleges adalékanyagon kívül ez a frakció csak a BPA bomlástermékeit tartalmazza, ellenőrizhető, sikerült-e a készüléktervezés kezdetén kijelölt 10-20%-nyi melléktermék-mennyiséget tartani. A DKM extraktum tömege a három ismételts esetén átlagosan 18%-a volt a kiindulási alapanyag tömegének, ez a kijelölt tartományba esik, vagyis a készüléktervezés sikeres ebből a szempontból is.

Az 1.táblázatban összefoglaltam a három ismételts anyagmérleghez tartozó értékeit.

1. Táblázat Polimer anyagmérleg

Mérés száma	Alapanyag [g]	$Y_{\text{preparatív}}$ [g]	$Y_{\text{DKM extrakt}}$ [g]	Szűrlet BPA [g]	Oldott CO ₂ [g]	Anyagmérleg-hiba
3.8.	0,5368	0,3168	0,0795	1,91E-04	0,0587	15,24%
3.9	0,5122	0,2616	0,0946	1,31E-04	0,0560	19,52%
3.10.	0,513	0,2906	0,1104	1,03E-04	0,0561	10,89%

A fennmaradó anyagmérleg-hiba az eszközökből nem kimosódó, adszorbeálódó anyagnak, valamint a nem kontrollálható veszteségeknek tudható be. Kis mennyiségekkel dolgoztam, így még a 20%-os hiba is kevesebb, mint 110 mg anyag elvesztését jelentette 100 g oldat többleléses feldolgozása során.

5.4 A térfogatáram hatása

A térfogatáram változtatása alkalmat teremt a folyadékarány és a reakció számára rendelkezésre álló idő (folyamatidő) hatásának elkülönítésére. A komplex, reakciót és extrakciót is magába foglaló folyamat szűk keresztmetszetet jelentő részfolyamatainak felderítéséhez is nyerhetünk némi információt. A víz és a segédáramként adagolt NaOH oldat térfogatáramát folyamatosan egymással megegyező értéken tartva vizsgáltam a folyamatot 3,0 ml/min (3.11.-es mérés), 2,0 ml/min (3.12.-es mérés), illetve 1,2 ml/min (3.15-ös mérés), valamint 1,0 ml/min (3.9, 3.10, 3.22 mérések) térfogatáram mellett. A 4.5.1.-es fejezetben részletezett standard kísérleti módszerhez képest változatlanul hagytam a folyadékarányt az 1,2 ml/min-es térfogatáramot alkalmazó kísérlet kivételével, így a reakció teljes ideje arányosan csökkent ezekben az esetekben. Amennyiben kizárólag a folyadék mennyisége jelentős az elérhető reakciósebesség szempontjából (oldhatósági limitáció), a konverzió állandó kell legyen. Az oldhatósági limitációt *Tagaya* és munkatársai vetették fel 1999-es publikációjukban [50], azonban erre vonatkozó kísérleteiket 250°C-on végezték, és ezen a hőmérsékleten egyáltalán nem tapasztaltak konverziót, így a feltételezésre sem megerősítő, sem cáfoló bizonyítékot nem találtak. Ha ezzel szemben a reakció számára rendelkezésre álló időnek fontos szerepe van, a konverzió romlik a térfogatáram-növelés hatására.

Ez utóbbi jelenség figyelhető meg a 2. táblázatban.

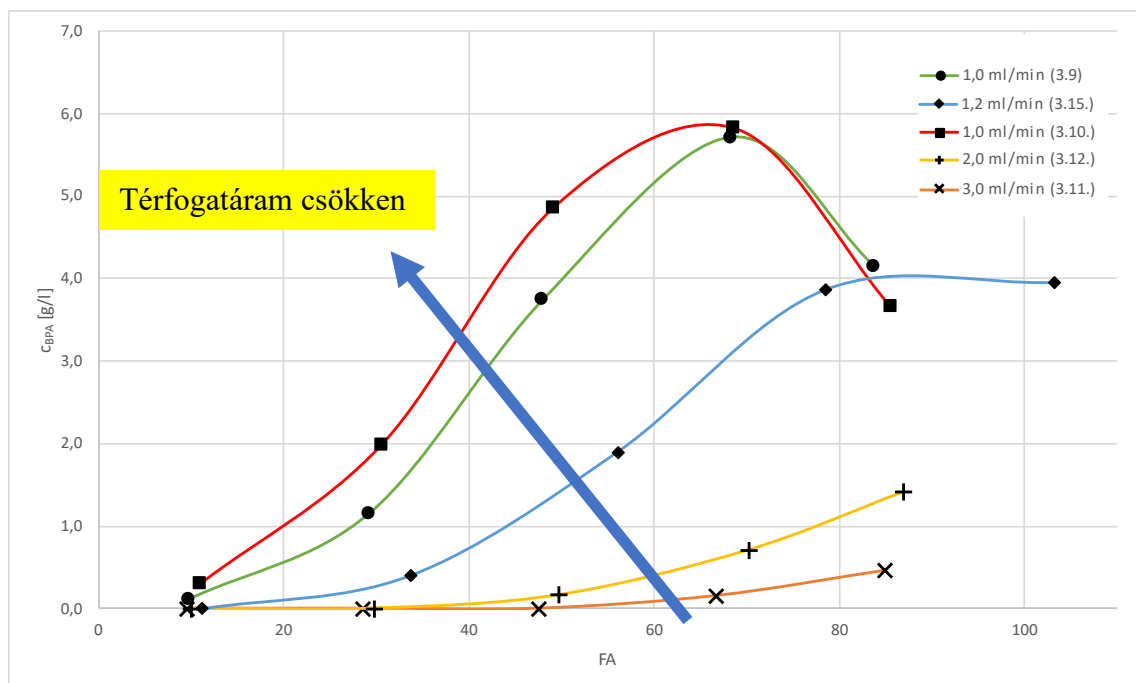
2. Táblázat A térfogatáram hatása a termékhozamokra

Térfogatáram [ml/min]	X	Y _{preparatív}	Y _{HPLC}	Y _{DKM extrakt}	T _{reakc} [min]
1,0	100%	55,58%	56,98%	18,27%	50,08
1,2	100%	48,80%	55,91%	11,78%	*51,25
2,0	59,15%	NM	10,42%	10,46%	23,03
3,0	30,67%	NM	3,33%	6,18%	20,33

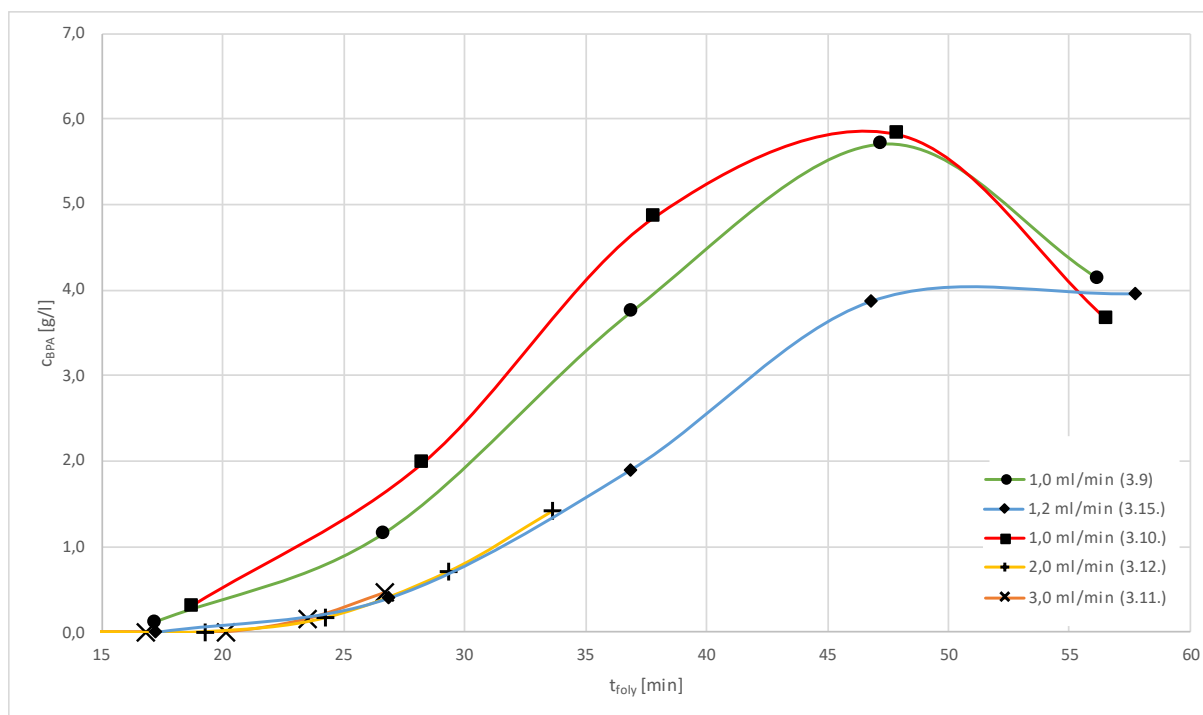
*Az 1,2 ml/min-es kísérlet esetében eltértünk az eredeti folyadékaránytól, ezért hosszabb a reakcióidő. NM: Nem mérhető mennyiségű

A 3 ml/min, illetve a 2 ml/min térfogatáram mellett végzett reakciók esetében a termékfeldolgozás során a termékfrakciók savanyítása után sem csapódott ki kiszűrhető mennyiségű termék. Már ebből feltételezhető, hogy a reakció sebessége a több rendelkezésre álló víz ellenére nem gyorsul annyira, hogy képes legyen kompenzálni a kevesebb rendelkezésre álló időt. A nagyobb térfogatáramnak köszönhetően erősen lecsökkent a termék koncentrációja a folyadékban, egészen az oldhatósági limit alá.

A mérés közben vett folyadékmintákban a BPA koncentrációt az alábbi ábrákon mutatom be a folyadékarány (24.ábra) és a folyamatidő (25. ábra) függvényében.



24. ábra - A térfogatáram változtatásának hatása a folyamat lefutására. A koncentrációk a folyadékarány függvényében ábrázolva



25. ábra - A térfogatáram változtatásának hatása a folyamat lefutására. A koncentrációk a folyamatidő függvényében ábrázolva.

Jól kivehető, hogy a görbék lefutása hasonló, azonban a térfogatáram emelése egyértelműen a nagyobb folyadékarányok felé tolta a koncentráció maximumát, és azonos folyadékaránynál jelentősen csökkentette a koncentrációértékeket.

Ennél is szembetűnőbb a tendencia a folyamatidő függvényében ábrázolva. Az 1,0 ml/min, illetve 1,2 ml/min térfogatáramot alkalmazó kísérleteket összehasonlítva látszik, hogy a folyadékarány és a folyamatidő is befolyásoló tényező volt ebben a tartományban, egyiktől sem függetleníthető teljesen a koncentrációprofil alakulása. Az azonban egyértelmű, hogy 1,2 ml/min-nél nagyobb térfogatáramok esetén a koncentrációk teljes mértékben a folyamatidő függvényei, az ennél nagyobb térfogatáramok nem okoztak különbséget a koncentrációprofilban.

A kísérletekből levonható konklúzió, hogy a készülékben nem érdemes 1,0 ml/min-nél magasabb térfogatáramot alkalmazni, mert nem gyorsítja a folyamatot, viszont megemeli mind a víz-, mind az energiaigényt, emellett megnehezíti a termék kinyerését is.

Az 1,0 ml/min-nél kisebb térfogatáram hatását nem vizsgáltuk, hiszen ez növelné a BPA tartózkodási idejét, ezzel együtt bomlásának mértékét, így a melléktermék mennyiségét is.

Összességében megállapítható tehát, hogy a tervezési fázisban megfelelően jelöltük ki az üzemeltetési paramétereket, a szándékainknak megfelelő készülék, eljárás tervezése sikeres volt.

6 Összefoglalás

A célom egy olyan félfolyamatos készülék megvalósítása volt, amiben a poli(biszfenol-A-karbonát) [PC] hidrotermális depolimerizációs reakcióját felhasználva biszfenol-A-t [BPA] állítok elő. A szakterület irodalmának áttekintése során arra a következtetésre jutottunk, hogy a félfolyamatos üzemeltetés megoldásként szolgálhat a már létező, megvalósított eljárások kihívásaira.

Kísérleteimet 300°C-on és 120 bar-on végeztem. Ezen körülmények között a PC degradációja megfelelő sebességű, ugyanakkor egy szakaszos reaktorban a termék monomer jelentős része továbbomlana változatos melléktermékekké. Az irodalomban fellelhető kinetikai információk segítségével reaktort terveztem, amiben a monomer tartózkodási idejének megfelelő tartományban tartásával korlátoztam a továbbomlás mértékét. A félfolyamatos üzemnek köszönhetően az értékes termék eltávolításra került a reaktív közegből, mielőtt túlzott mértékű degradációt szenvedett volna.

A készülék jó sebességgel képes volt az alapanyag bontására, olyannyira, hogy a termék folyadék koncentrációja a BPA viszonylag alacsony oldódási limitje fölé került, eltömődést idézve elő a rendszerben.

A tervezett készüléket segédárammal egészítettem ki. A segédáram NaOH oldata volt, ami sóképzéssel stabilizálta forrón a termékoldatot, ami ennek köszönhetően a hűtést követően is oldat maradt, az eltömődés megszűnt a termékágon. Dugulást okozott viszont a folyamat leállításáig reaktorban maradt nem teljesen depolimerizált PC, ami onnan eljutott a közeli vezetékbe, ahol megdermedt.

Az olvadék kiszabadulását a reaktor U-alakú reaktorra cserélésével akadályoztuk meg. A készülék ebben a formájában már stabil és reprodukálható üzemre volt képes, így ez lett a végleges formája.

A termékoldat feldolgozására több lépéses feldolgozási eljárást dolgoztunk ki. A fő termék monomer BPA kinyeréséhez a lúggal stabilizált oldatot savanyítottuk, majd a lecsapódott kristályt kiszűrtük. Az így kapott termék átlagos preparatív hozama 56% volt.

A folyamat termékeit, tisztaságukat műszeres analitika segítségével vizsgáltuk. Ellenőriztük a termékoldat eltarthatóságát is. A főtermék esetében 94%-os tisztaságot állapítottunk meg, egyetlen szennyező, a fenol jelenléte mellett.

Azt tapasztaltuk, hogy a folyamat elsődleges limitációja a rendelkezésre álló idő, ennek megfelelően a térfogatáram növelése nem gyorsította a reakció lefutását. A higabb oldatok miatt viszont a termékfeldolgozás hatékonyságát jelentősen rontotta, az azonos konverzióhoz tartozó víz-, és energiaigényt szignifikánsan növelte. Mindezek alapján a vizsgált tartományon az eredeti, 1,0 ml/min térfogatáramot ítéltük legmegfelelőbbnek.

Összegezve, a fejlesztett eljárás laboratóriumi méretű készülékben 1 óra folyamatidővel a poli(biszfénol-A-karbonát) polimer teljes depolimerizációjára volt képes, 56% preparatív biszfénol-A hozammal, melynek tisztasága 94%, egyféle szennyező molekula jelenléte mellett. Ez a szennyező a fenol, ami a két széles körben alkalmazott PC gyártási technológia esetében nem idegen anyag, így ez a termék közvetlenül alkalmas lehet új PC előállítására. Az eljárás előnyei közt említhető az olcsó, hozzáférhető, és kis kockázatot jelentő anyagok használata, szerves oldószert kizárólag a melléktermék izolálására használtunk. Az eljárás igazán jelentős korlátja a gazdaságosság, jelenlegi formájában a teljes konverzió 93-as folyadékarányt kíván, ez kiemelkedően magas víz-, és fajlagos energiaigényt jelent. Ahhoz, hogy a technológia iparilag hasznosíthatóvá váljon, több méretnövelési és optimalizálási lépés szükséges, illetve felmerül a folyamatosítás lehetősége. Az energiaigény jelentősen javítható lehet, amennyiben más technológiák hulladékhőjét hasznosítjuk, vagy nagyfokú hőintegrációt alkalmazunk, hiszen a reakció során elnyelődő hő elenyésző hányada a teljes folyamat hőigényének.

Irodalomjegyzék

- [1] J. Kirchherr *et al.*, “Barriers to the Circular Economy: Evidence From the European Union (EU),” *Ecol. Econ.*, vol. 150, no. December 2017, pp. 264–272, 2018, doi: [10.1016/j.ecolecon.2018.04.028](https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2018.04.028).
- [2] *A bizottság közleménye az európai parlamentnek, a tanácsnak, az európai gazdasági és szociális bizottságnak és a régiók bizottságának A tisztább és versenyképesebb Európát szolgáló, körforgásos gazdaságra vonatkozó új cselekvési terv.* 2020, [Online] https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:9903b325-6388-11ea-b735-01aa75ed71a1.0003.02/DOC_1&format=PDF.
- [3] A. L. Andrady and M. A. Neal, “Applications and societal benefits of plastics,” *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 364, no. 1526, pp. 1977–1984, 2009, doi: [10.1098/rstb.2008.0304](https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0304).
- [4] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, “Production, use, and fate of all plastics ever made,” *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 7, pp. 3–8, 2017, doi: [10.1126/sciadv.1700782](https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782).
- [5] Plastics Europe and EPRO, “Plastics Europe Association of Plastics Manufacturers Plastics—The Facts 2019 An analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data,” *Plast. - Facts 2019*, p. 42, 2019, [Online] <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/10/2019-Plastics-the-facts.pdf>.
- [6] Plastics Europe and EPRO, “Plastics Europe Association of Plastics Manufacturers Plastics—The Facts 2021 An analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data,” *Plast. - Facts 2021*, p. 34, 2021, [Online]. Available: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>.
- [7] Eurostat, “Recycling rates of packaging waste for monitoring compliance with policy targets, by type of packaging.” https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/product/view/ENV_WASPACR?lang=en.
- [8] 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.
- [9] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens, “The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 1, pp. 103–129, 2010, doi: [10.1016/j.pecs.2009.09.001](https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.09.001).
- [10] A. Kausar, “A review of filled and pristine polycarbonate blends and their applications,” *J. Plast. Film Sheeting*, vol. 34, no. 1, pp. 60–97, 2018, doi: [10.1177/8756087917691088](https://doi.org/10.1177/8756087917691088).
- [11] F. Elmaghor, L. Zhang, R. Fan, and H. Li, “Recycling of polycarbonate by blending with maleic anhydride grafted ABS,” *Polymer (Guildf)*, vol. 45, no. 19, pp. 6719–6724, 2004, doi: [10.1016/j.polymer.2004.07.022](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.07.022).

- [12] A. Alhotan, J. Yates, S. Zidan, J. Haider, and N. Silikas, "Assessing fracture toughness and impact strength of PMMA reinforced with nano-particles and fibre as advanced denture base materials," *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 15, 2021, doi: [10.3390/ma14154127](https://doi.org/10.3390/ma14154127).
- [13] M. C. Delpech, F. M. B. Coutinho, and M. E. S. Habibe, "Bisphenol A-based polycarbonates: Characterization of commercial samples," *Polym. Test.*, vol. 21, no. 2, pp. 155–161, 2002, doi: [10.1016/S0142-9418\(01\)00063-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00063-0).
- [14] S. J. Chiu, S. H. Chen, and C. T. Tsai, "Effect of metal chlorides on thermal degradation of (waste) polycarbonate," *Waste Manag.*, vol. 26, no. 3, pp. 252–259, 2006, doi: [10.1016/j.wasman.2005.03.003](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.03.003).
- [15] M. J. Marks, "Interfacial synthesis and characterization of random and segmented block bisphenol A–tetrabromobisphenol A copolycarbonates," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 52, no. 4, pp. 467–481, 1994, doi: [10.1002/app.1994.070520401](https://doi.org/10.1002/app.1994.070520401).
- [16] T. Artham and M. Doble, "Biodegradation of aliphatic and aromatic polycarbonates," *Macromol. Biosci.*, vol. 8, no. 1, pp. 14–24, 2008, doi: [10.1002/mabi.200700106](https://doi.org/10.1002/mabi.200700106).
- [17] R. Balart, L. Sánchez, J. López, and A. Jiménez, "Kinetic analysis of thermal degradation of recycled polycarbonate/ acrylonitrile-butadiene-styrene mixtures from waste electric and electronic equipment," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 3, pp. 527–534, 2006, doi: [10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.055](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.055).
- [18] A. Rivaton, "Recent advances in bisphenol-A polycarbonate photodegradation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 49, no. 1, pp. 163–179, 1995, doi: [10.1016/0141-3910\(95\)00069-X](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00069-X).
- [19] F. Liu, L. Li, S. Yu, Z. Lv, and X. Ge, "Methanolysis of polycarbonate catalysed by ionic liquid [Bmim][Ac]," *J. Hazard. Mater.*, vol. 189, no. 1–2, pp. 249–254, 2011, doi: [10.1016/j.jhazmat.2011.02.032](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.032).
- [20] S. H. Jeon, C. H. Chung, H. Kim, W. H. Han, I. E. Jung, and B. H. Choi, "Characterization of an injectionmoulded car audio chassis made of polycarbonate-(acrylonitrile-butadiene-styrene)-based composite using metal-coated carbon fibre," *Proc. Inst. Mech. Eng. Part D J. Automob. Eng.*, vol. 226, no. 7, pp. 881–894, 2012, doi: [10.1177/0954407011430183](https://doi.org/10.1177/0954407011430183).
- [21] Európai Bizottság, "A BIZOTTSÁG 10/2011/EK RENDELETE (2011. január 14.) az élelmiszerekkel rendeltetésszerűen érintkezésbe kerülő műanyagokról és műanyag tárgyokról," *Az Európai Unió Hivatalos Lapja*, vol. 12, pp. 1–89, 2011, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HU/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R0010&from=FR>.
- [22] O. E. Ohore and Z. Songhe, "Endocrine disrupting effects of bisphenol A exposure and recent advances on its removal by water treatment systems. A review," *Sci. African*, vol. 5, 2019, doi: [10.1016/j.sciaf.2019.e00135](https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00135).
- [23] A. V Krishnan, P. Stathis, S. F. Permuth, L. Tokes, and D. Feldman, "Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving.," *Endocrinology*, vol. 132, no. 6, pp. 2279–2286, Jun. 1993, doi: [10.1210/endo.132.6.8504731](https://doi.org/10.1210/endo.132.6.8504731).

- [24] L. N. Vandenberg, I. Chahoud, J. J. Heindel, V. Padmanabhan, F. J. R. Paumgarten, and G. Schoenfelder, "Urinary, circulating, and tissue biomonitoring studies indicate widespread exposure to bisphenol A," *Environ. Health Perspect.*, vol. 118, no. 8, pp. 1055–1070, 2010, doi: [10.1289/ehp.0901716](https://doi.org/10.1289/ehp.0901716).
- [25] T. Artham and M. Doble, "Fouling and degradation of polycarbonate in seawater: Field and lab studies," *J. Polym. Environ.*, vol. 17, no. 3, pp. 170–180, 2009, doi: [10.1007/s10924-009-0135-x](https://doi.org/10.1007/s10924-009-0135-x).
- [26] J. S. Grebowicz, "THERMAL PROPERTIES OF POLYCARBONATE GRADE BISPHEENOL A Bisphenol A (BPA) is widely used as a building block for the formation of a," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 46, pp. 1151–1166, 1996, doi: [10.1007/BF01983626](https://doi.org/10.1007/BF01983626).
- [27] A. Shareef, M. J. Angove, J. D. Wells, and B. B. Johnson, "Aqueous solubilities of estrone, 17 β -estradiol, 17 α - ethynylestradiol, and bisphenol A," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 51, no. 3, pp. 879–881, 2006, doi: [10.1021/je050318c](https://doi.org/10.1021/je050318c).
- [28] G. Zeng *et al.*, "Adsorption behavior of bisphenol A on sediments in Xiangjiang River, Central-south China," *Chemosphere*, vol. 65, no. 9, pp. 1490–1499, 2006, doi: [10.1016/j.chemosphere.2006.04.013](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.013).
- [29] J. Sun, L. Wang, S. Ding, X. Sun, and L. Xu, "Solubility Behavior and Thermodynamic Analysis of Bisphenol A in 14 Different Pure Solvents," 2020, doi: [10.1021/acs.jced.0c00166](https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00166).
- [30] J. E. Goodman and L. R. Rhomberg, "Bisphenol A," *Endocrine-Disrupting Chem. Food*, pp. 406–436, 2009, doi: [10.1533/9781845695743.4.406](https://doi.org/10.1533/9781845695743.4.406).
- [31] E. V. Antonakou and D. S. Achilias, "Recent advances in polycarbonate recycling: A review of degradation methods and their mechanisms," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 4, no. 1, pp. 9–21, 2013, doi: [10.1007/s12649-012-9159-x](https://doi.org/10.1007/s12649-012-9159-x).
- [32] D. J. Brunelle, "Polycarbonates," *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Jan. 13, 2006, doi: [10.1002/0471440264.pst255.pub2](https://doi.org/10.1002/0471440264.pst255.pub2).
- [33] J. R. W. Campbell and J. Thackeray, "Interfacial Polycondensation Polycarbonate Process With Quaternary Phosphonium Amino Halide Catalyst (Patent ID US 4471105 A)," 1983.
- [34] J.-P. Hsu and J.-J. Wong, "Melt Transesterification of Polycarbonate Catalyzed by DMAP," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 8, pp. 2672–2676, 2006, doi: [10.1021/ie050726+](https://doi.org/10.1021/ie050726+).
- [35] K. Ragaert, L. Delva, and K. Van Geem, "Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste," *Waste Manag.*, vol. 69, pp. 24–58, 2017, doi: [10.1016/j.wasman.2017.07.044](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044).
- [36] E. Apaydin-Varol, S. Polat, and A. E. Putun, "Pyrolysis kinetics and thermal decomposition behavior of polycarbonate - a TGA-FTIR study," *Therm. Sci.*, vol. 18, no. 3, pp. 833–842, 2014, doi: [10.2298/TSCI1403833A](https://doi.org/10.2298/TSCI1403833A).
- [37] L.-H. Lee, "Mechanisms of thermal degradation of phenolic condensation polymers. I. Studies on the thermal stability of polycarbonate," *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.*, vol. 2, no. 6, pp. 2859–2873, 1964, doi: [10.1002/pol.1964.100020635](https://doi.org/10.1002/pol.1964.100020635).

- [38] A. Davis and J. H. Golden, "Thermal degradation of polycarbonate," *J. Chem. Soc. B Phys. Org.*, vol. 1967, pp. 45–47, 1968, doi: [10.1039/J29680000045](https://doi.org/10.1039/J29680000045).
- [39] E. V. Antonakou *et al.*, "Catalytic and thermal pyrolysis of polycarbonate in a fixed-bed reactor: The effect of catalysts on products yields and composition," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 110, pp. 482–491, 2014, doi: [10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.007](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.007).
- [40] T. Masuda, T. Kushino, T. Matsuda, S. R. Mukai, K. Hashimoto, and S. Yoshida, "Chemical recycling of mixture of waste plastics using a new reactor system with stirred heat medium particles in steam atmosphere," *Chem. Eng. J.*, vol. 82, no. 1–3, pp. 173–181, 2001, doi: [10.1016/S1385-8947\(00\)00347-8](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00347-8).
- [41] G. Grause, K. Sugawara, T. Mizoguchi, and T. Yoshioka, "Pyrolytic hydrolysis of polycarbonate in the presence of earth-alkali oxides and hydroxides," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 7, pp. 1119–1124, 2009, doi: [10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.014](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.014).
- [42] G. Grause, R. Kärrbrant, T. Kameda, and T. Yoshioka, "Steam hydrolysis of poly(bisphenol a carbonate) in a fluidized bed reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 11, pp. 4215–4223, 2014, doi: [10.1021/ie404263a](https://doi.org/10.1021/ie404263a).
- [43] M. Watanabe, Y. Matsuo, T. Matsushita, H. Inomata, T. Miyake, and K. Hironaka, "Chemical recycling of polycarbonate in high pressure high temperature steam at 573 K," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 12, pp. 2157–2162, 2009, doi: [10.1016/j.polymdegradstab.2009.09.010](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.09.010).
- [44] L. C. Hu, A. Oku, and E. Yamada, "Alkali-catalyzed methanolysis of polycarbonate. A study on recycling of bisphenol A and dimethyl carbonate," *Polymer (Guildf.)*, vol. 39, no. 16, pp. 3841–3845, 1998, doi: [10.1016/S0032-3861\(97\)10298-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10298-1).
- [45] G. Sivalingam and G. Madras, "Kinetics of degradation of polycarbonate in supercritical and subcritical benzene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 22, pp. 5337–5340, 2002, doi: [10.1021/ie020444z](https://doi.org/10.1021/ie020444z).
- [46] Z. Pan, I. M. Chou, and R. C. Burruss, "Hydrolysis of polycarbonate in sub-critical water in fused silica capillary reactor with in situ Raman spectroscopy," *Green Chem.*, vol. 11, no. 8, pp. 1105–1107, 2009, doi: [10.1039/b904810n](https://doi.org/10.1039/b904810n).
- [47] R. Piñero, J. García, and M. J. Cocero, "Chemical recycling of polycarbonate in a semi-continuous lab-plant. A green route with methanol and methanol-water mixtures," *Green Chem.*, vol. 7, no. 5, pp. 380–387, 2005, doi: [10.1039/b500461f](https://doi.org/10.1039/b500461f).
- [48] Y. Sato, Y. Kondo, K. Tsujita, and N. Kawai, "Degradation behaviour and recovery of bisphenol-A from epoxy resin and polycarbonate resin by liquid-phase chemical recycling," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 89, no. 2, pp. 317–326, 2005, doi: [10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.015](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.015).
- [49] H. Jie, H. Ke, Z. Qing, C. Lei, W. Yongqiang, and Z. Zibin, "Study on depolymerization of polycarbonate in supercritical ethanol," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 10, pp. 2307–2314, 2006, doi: [10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.012](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.012).
- [50] H. Tagaya, K. Katoh, J. I. Kadokawa, and K. Chiba, "Decomposition of polycarbonate in subcritical and supercritical water," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 64, no. 2, pp. 289–292, 1999, doi: [10.1016/S0141-3910\(98\)00204-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00204-3).

- [51] S. E. Hunter, C. A. Felczak, and P. E. Savage, "Synthesis of p -isopropenylphenol in high-temperature water," no. October 2003, pp. 1–5, 2004m doi: [10.1039/b313509h](https://doi.org/10.1039/b313509h).
- [52] D. P. Fernández, Y. Mulev, A. R. H. Goodwin, and J. M. H. L. Sengers, "A Database for the Static Dielectric Constant of Water and Steam," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 24, no. 1, pp. 33–70, Jan. 1995, doi: [10.1063/1.555977](https://doi.org/10.1063/1.555977).
- [53] W. L. Marshall and E. U. Franck, "Ion product of water substance, 0-1000 °C, 1-10,000 bars New International Formulation and its background," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 10, no. 2, pp. 295–304, 1983, doi: [10.1063/1.555643](https://doi.org/10.1063/1.555643).
- [54] H. Tagaya, Y. Suzuki, T. Asou, J. Kadokawa, and K. Chiba, "Reaction of Model Compounds of Phenol Resin and Molding Materials of Phenol Resin in Supercritical Water for Chemical Recycling of Polymer Waste," *Chem. Lett.*, vol. 27, no. 9, pp. 937–938, Sep. 1998, doi: [10.1246/cl.1998.937](https://doi.org/10.1246/cl.1998.937).
- [55] S. E. Hunter and P. E. Savage, "Kinetics and mechanism of p-isopropenylphenol synthesis via hydrothermal cleavage of bisphenol A," *J. Org. Chem.*, vol. 69, no. 14, pp. 4724–4731, 2004, doi: [10.1021/jo0356964](https://doi.org/10.1021/jo0356964).
- [56] A. Ikeda, K. Katoh, and H. Tagaya, "Monomer recovery of waste plastics by liquid phase decomposition and polymer synthesis," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 7, pp. 2437–2441, 2008, doi: [10.1007/s10853-007-2030-y](https://doi.org/10.1007/s10853-007-2030-y).
- [57] S. E. Hunter and P. E. Savage, "Quantifying rate enhancements for acid catalysis in CO₂-enriched high-temperature water," *AIChE J.*, vol. 54, no. 2, pp. 516–528, Feb. 2008, doi: [10.1002/aic.11392](https://doi.org/10.1002/aic.11392).
- [58] Y. Huang, S. Liu, and Z. Pan, "Effects of plastic additives on depolymerization of polycarbonate in sub-critical water," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 8, pp. 1405–1410, 2011, doi: [10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.017](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.017).
- [59] T. Helmer Pedersen and F. Conti, "Improving the circular economy via hydrothermal processing of high-density waste plastics," *Waste Manag.*, vol. 68, pp. 24–31, 2017, doi: [10.1016/j.wasman.2017.06.002](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.002).
- [60] X. Zhao, L. Zhan, B. Xie, and B. Gao, "Products derived from waste plastics (PC, HIPS, ABS, PP and PA6) via hydrothermal treatment: Characterization and potential applications," *Chemosphere*, vol. 207, pp. 742–752, 2018, doi: [10.1016/j.chemosphere.2018.05.156](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.156).
- [61] B. Bai *et al.*, "Experimental investigation on gasification characteristics of polycarbonate (PC) microplastics in supercritical water," *J. Energy Inst.*, vol. 93, no. 2, pp. 624–633, 2020, doi: [10.1016/j.joei.2019.06.003](https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.06.003).
- [62] H. Jin, B. Bai, W. Wei, Y. Chen, Z. Ge, and J. Shi, "Hydrothermal Liquefaction of Polycarbonate (PC) Plastics in Sub-/Supercritical Water and Reaction Pathway Exploration," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 18, pp. 7039–7050, 2020, doi: [10.1021/acssuschemeng.0c00700](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00700).
- [63] F. G. Helfferich, "Systematic approach to elucidation of multistep reaction networks," *J. Phys. Chem.*, vol. 93, no. 18, pp. 6676–6681, 1989, doi: [10.1021/j100355a022](https://doi.org/10.1021/j100355a022).
- [64] H. Ali, S. Mukhopadhyay, and N. R. Jana, "Selective electrochemical detection of bisphenol A using a molecularly imprinted polymer nanocomposite," *New J. Chem.*, vol. 43, no. 3, pp. 1536–1543, 2019, doi: [10.1039/c8nj05883k](https://doi.org/10.1039/c8nj05883k).

- [65] Y. S. Murillo-Acevedo, L. Giraldo, P. S. Poon, J. Matos, and J. C. Moreno-Piraján, “The Cramer’s rule for the parametrization of phenol and its hydroxylated byproducts: UV spectroscopy vs. high performance liquid chromatography,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 6, pp. 6746–6757, 2021, doi: [10.1007/s11356-020-10897-8](https://doi.org/10.1007/s11356-020-10897-8).
- [66] G. Pan, Z. Du, C. Zhang, C. Li, X. Yang, and H. Li, “Effect of structure of bridging group on curing and properties of bisphenol-a based novolac epoxy resins,” *Polym. J.*, vol. 39, no. 5, pp. 478–487, 2007, doi: [10.1295/polymj.PJ2006201](https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2006201).

Függelék

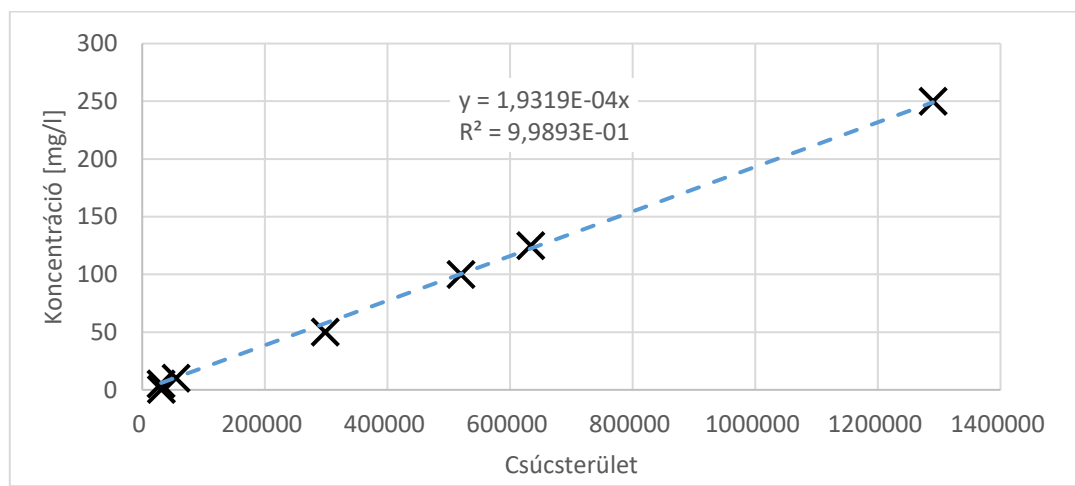
F1. HPLC Kalibráció

A dolgozatban bemutatott HPLC mérésekhez használt kalibrációt részletezem.

A kalibrációhoz a BPA standard felhasználásával hígítási sort készített a konzulensem, melyet a mintákkal azonos módszerrel (4.5.3.1. fejezet) megmértünk.

F1. táblázat HPLC Kalibráció

Nominális koncentráció [mg/l]	0,50	5,00	10,0	50,0	100	125	250
Retenciós idő [min]	4,3600	4,1183	4,0917	4,2650	4,1683	4,1850	4
Csúcsterület	31098	30888	55118	298237	520031	633444	1289744
Regresszált koncentráció [mg/l]	6,01	5,97	10,7	57,6	100	122	249



F1. ábra - HPLC kalibráció

A kalibrációs egyenes egyenlete:

$$c_{BPA} = 1,9319 * 10^{-4} \frac{mg}{l} * A \quad (F1)$$

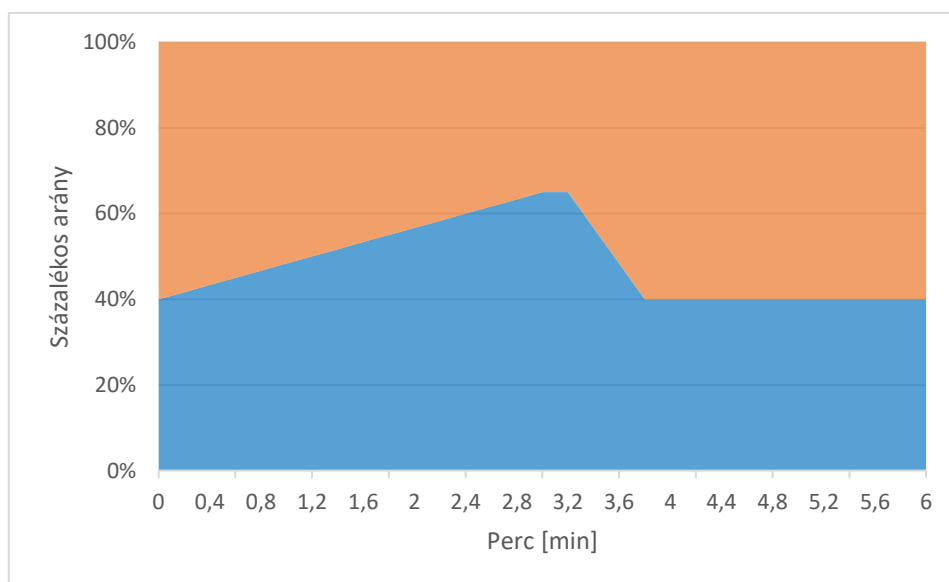
ahol A az adott BPA csúcs területintegrálja.

F2. LC-MS

Az alkalmazott módszer, készülék adatai láthatóak az F2, F3 táblázatokban, valamint az F2.-es ábrán.

F2. táblázat LC-MS mérésekhez használt HPLC készülék adatai

HPLC	
Oszlop	Luna Omega 3 µm Polar C18 100Å 50 x 3 mm
Eluens	Gradiens Acetonitril – 10 mM ammónium-formiát, a program az F2. ábrán
Injektált mintatérfogat	10 µl



F2. ábra - A gradiens elúció programja. Kékkel az A (acetonitril), narancssárgával a B (10 mM ammónium-formiát) százalékos aránya.

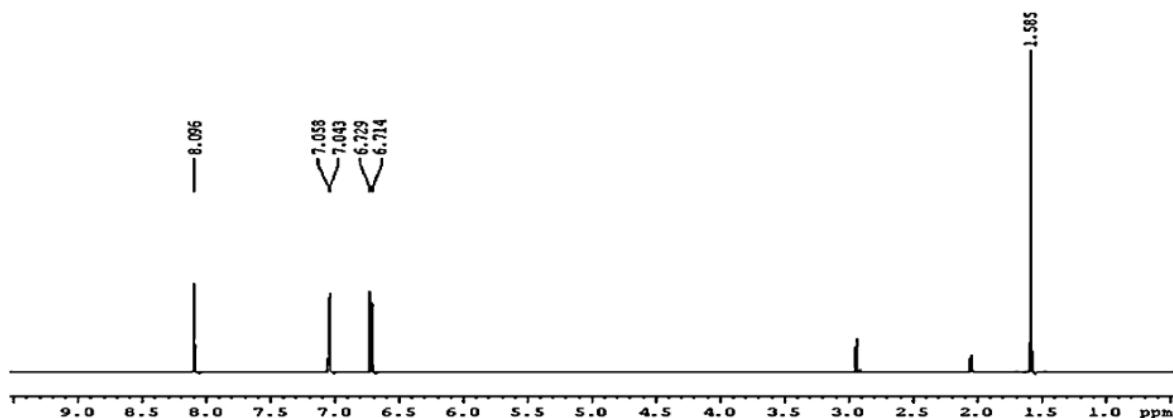
Ahogy az az F2. ábrán látható, az A komponens (acetonitril) aránya 0 – 3 perc között 40%-ról 65%-ra nő, ezt tartja 3,2 percig (a mérés kezdetétől számítva), majd 0,6 perc alatt újra 40%-ra csökken vissza, amit a 6. perc eléréséig tart.

F3. táblázat LC-MS mérésekhez használt MS készülék adatai

MS	
Ionforrás	Electrospray
Üzem mód	Negatív Multiple Reaction Monitoring (227 → 212, 227 → 133)
Függőnygáz	20 egység
Hőmérséklet	450 °C
Ütközési gáz	közepes
Declustering potential	-110 V
Entrance Potential	-5 V
Collision Exit Potential	-5 V
Collision Energy	-26 V

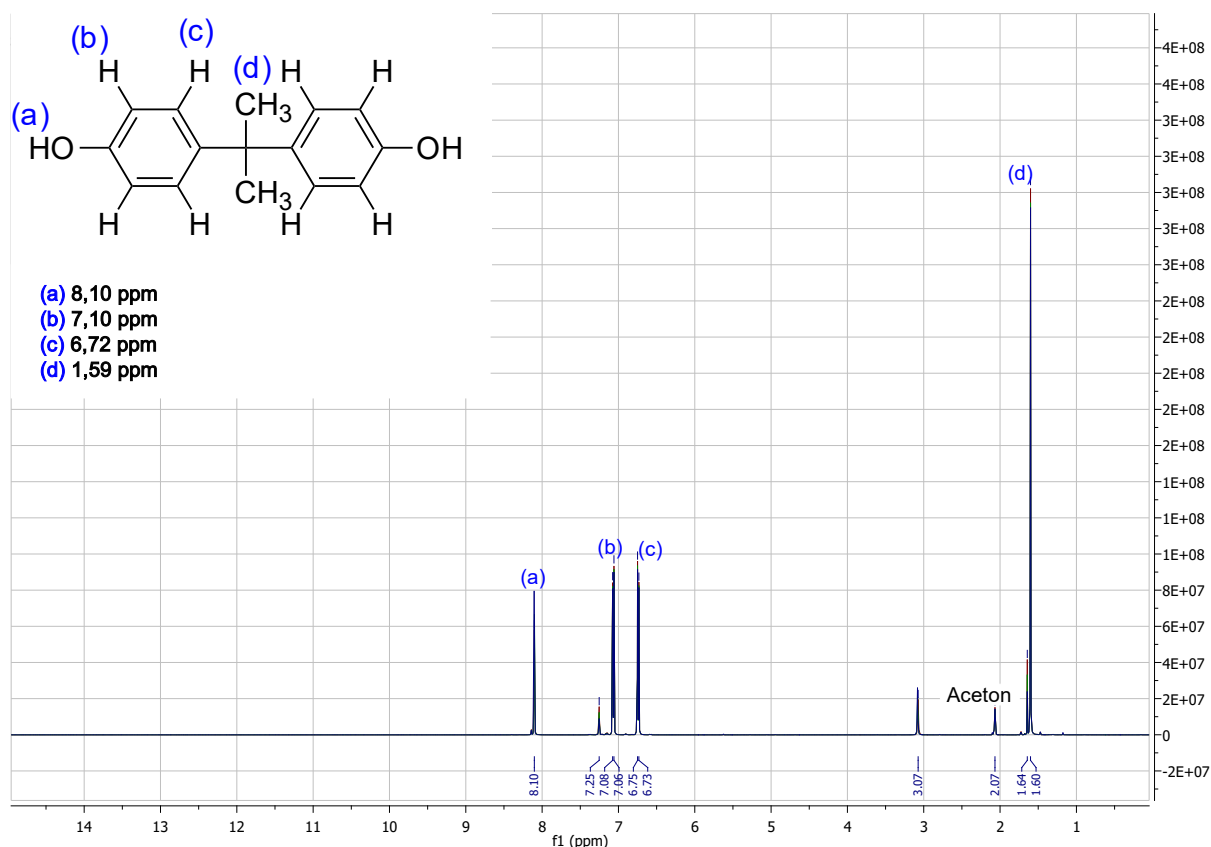
F3. NMR spektroszkópia

A dolgozatban már részleteztem az NMR minta elkészítésének módját a kiszűrt szilárd termékből.



F3. ábra - A BPA standard referenciaspektruma aceton- d_6 -ban Pan és munkatársainak publikációjából. [F1]

Az azonosítást az ^1H -NMR spektrummal kezdtem.

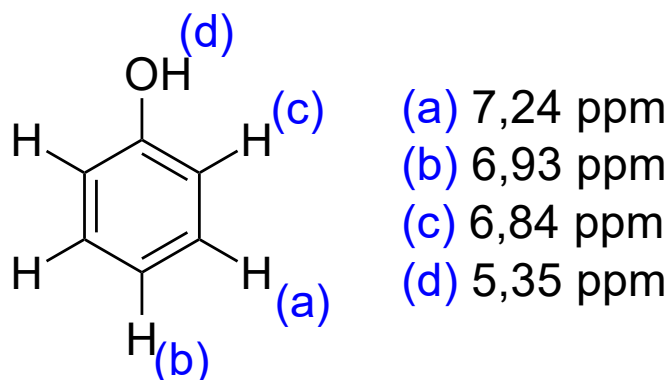


F4. ábra - A termék ¹H-NMR spektruma, és a BPA-hoz tartozó csúcsok [F2]. Az ábra három különböző mérés termékének spektrumát egyesítve mutatja, jól látszik, hogy a spektrumok gyakorlatilag megegyeznek, a folyamat ismételhetősége kitűnő a termékprofil szempontjából

A BPA spektrumának referenciájaként *Pan* és társainak publikációját [F1] használtam fel, ők szintén acetone-*d*₆ oldószerben mérték BPA standardet. Az általuk azonosított csúcsok egyszerű csúcs 8,1 ppm, duplex csúcs 7,1 ppm, duplex csúcs 6,7 ppm, illetve egyszerű csúcs 1,6 ppm-nél. A spektrumon megjelent még két csúcs 2,9, illetve 2,1 ppm-nél a saját spektrumunkban és a referenciapublikáció esetében is, azonban ezek nem a BPA csúcsai, és a szerzők nem is adtak rájuk magyarázatot. A 2,9 ppm-es csúcs az oldószer acetone jele (pontosabban a deuterált acetoneban kis mennyiségben fellelhető, nem vagy részlegesen deuterált acetone jele). 2,1 ppm-nél az acetone által megkötött víz egyszerűen deuterált formája, vagyis a HDO ad jelet.

A saját mintánk ¹H-NMR spektruma alapján kijelenthető, hogy a termék döntő többségében valóban BPA. Egyetlen, a referenciától eltérő csúcs volt megfigyelhető, egy triplet csúcs 7,25 ppm-es kémiai eltolásnál. Lehetséges szennyező komponens a fenol. Ez ismert bomlásterméke a BPA-nak [F3], és a HPLC méréssel kimutattuk jelenlétét a nyers folyadéktermékben. Feltételezzük ezek alapján, hogy a kristály szennyezője is lehetett ez. A ¹H-NMR spektrummal jelenléte nem kizárható, a 4 várható csúcsból egy a már említett

7,25 ppm-es, kettő átfed a BPA spektrumával. A negyedik, 5,35 ppm-nél várható csúcs nem jelenik meg a spektrumon, ez a fenolos hidroxilcsoporthoz rendelhető csúcs. Ismert azonban, hogy a méréshez használt NMR készülék a fenol hidroxilcsoportját rendkívül bizonytalanul képes mérni, így ennek a csúcsnak a hiánya még nem ad okot a fenol, mint szennyező jelenlétének kizárására.

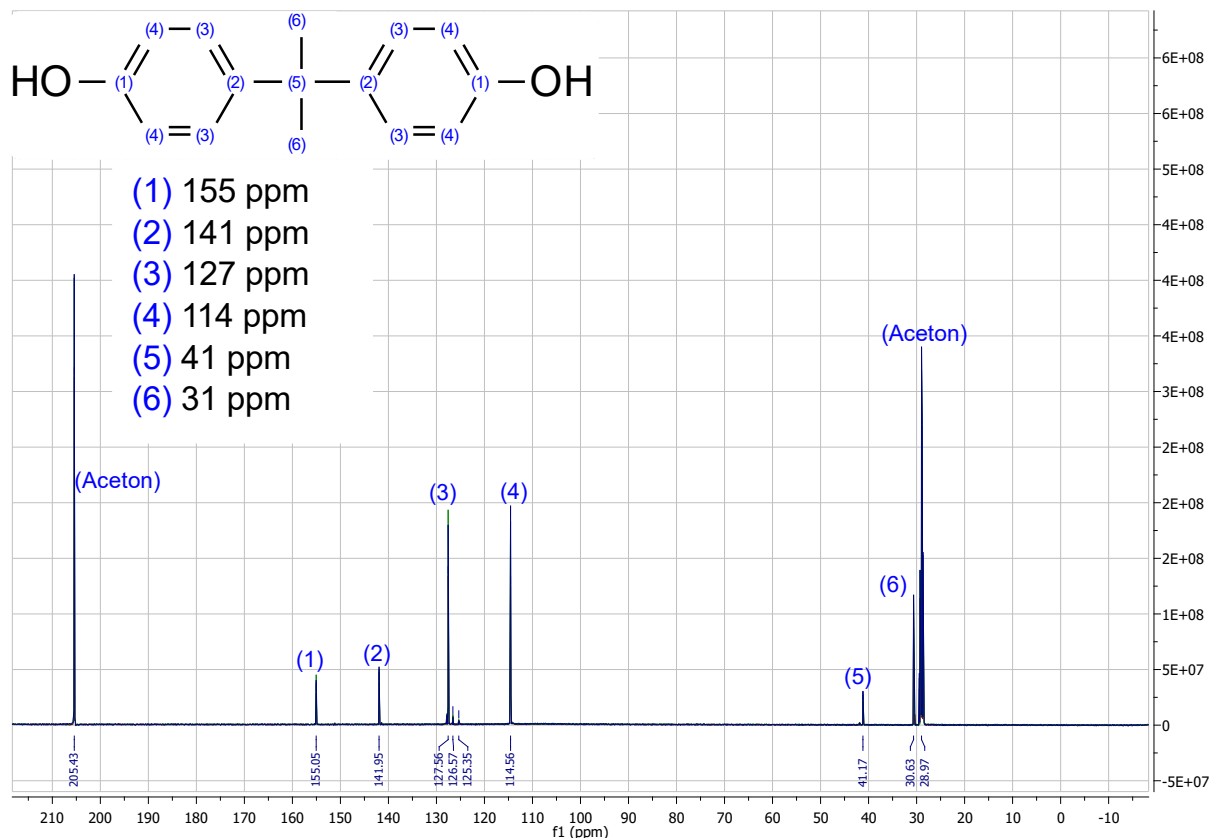


F5. ábra - A fenol ¹H-NMR spektruma, és a hozzá rendelhető hidrogénatomok [F2]

Ugyanezeket a mintákat megmérték ¹³C-NMR-rel, valamint DEPT-135 mérési elrendezéssel is.

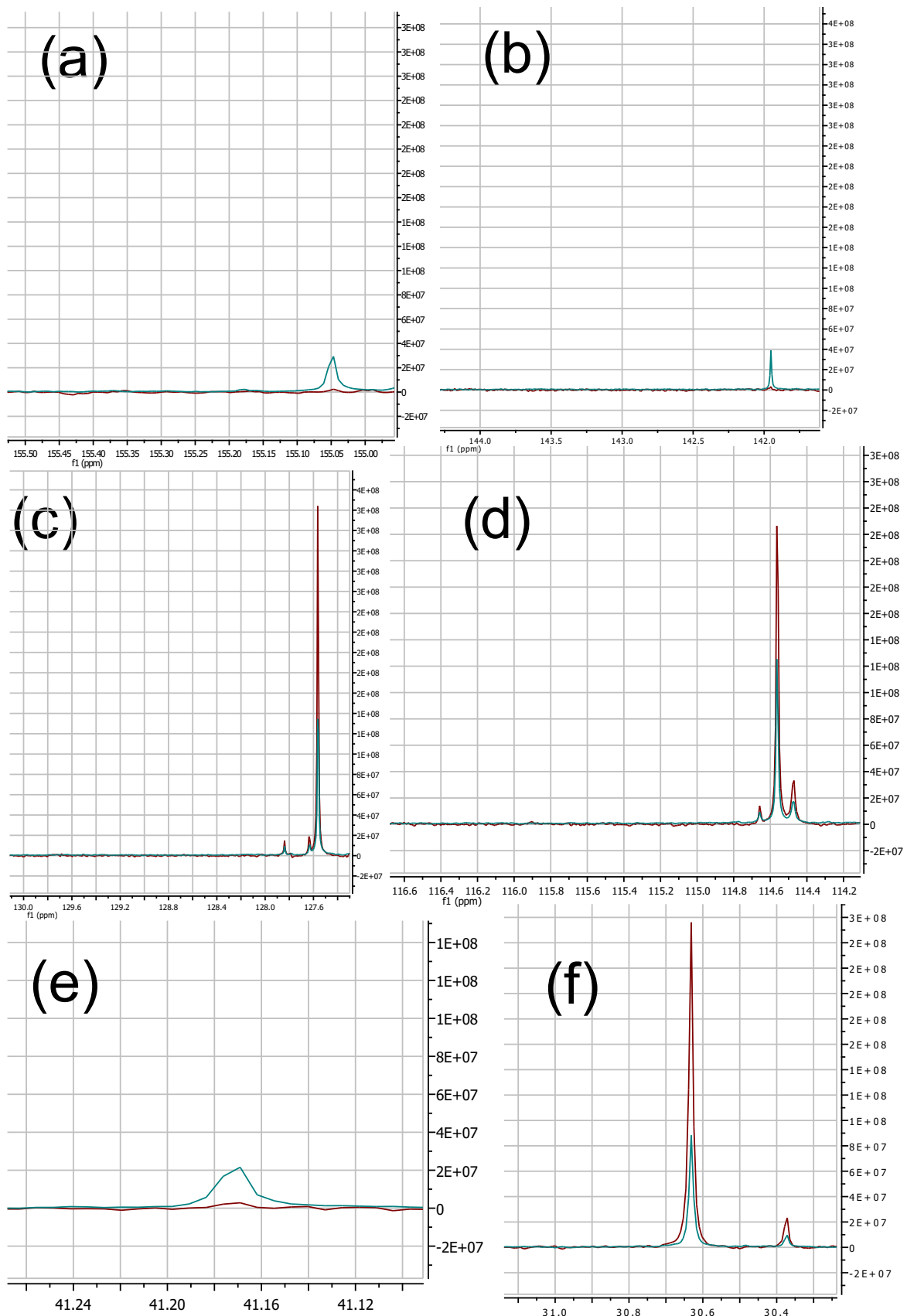
Először megkerestem az oldószer, az acetón-*d*₆ jelét, hiszen ebben a mérésben az oldószer is ad jelet. A két, oldószer által adott jel a 205 ppm-nél található, illetve a 29 ppm-nél található heptett csúcs. [F2]

Ezek után kijelöltem a BPA hat kémiai környezetéhez tartozó hat csúcsot.



F6. ábra - A három minta egyesített ^{13}C -NMR spektruma, valamint a BPA-hoz rendelhető csúcsok. [F2] Ismét szinte tökéletes az egyezés a három minta esetében, nincs olyan csúcs, ami ne jelenne meg mindhárom spektrumban közel azonos intenzitással

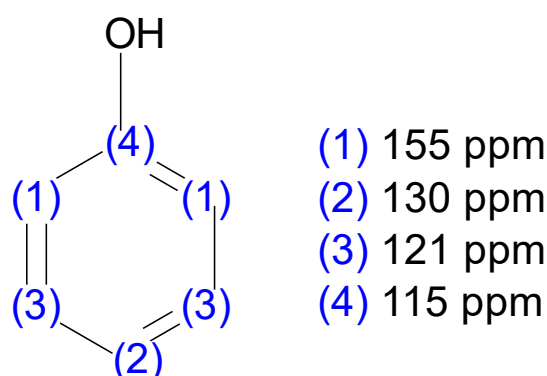
A következtések megerősítése érdekében kiértékeltem a DEPT-135 spektrumot is. A DEPT-135 spektrumban a kvaterner szénatomok nem, a szekunder szénatomok pedig a primer és tercier szénatommal ellentétes előjelű jelet adnak.



F7. ábra - A ^{13}C -NMR (kékkel) és a DEPT-135 (pirossal) mérés eredménye közös koordináta-rendszerben

A BPA szerkezete és spektruma alapján a DEPT-135 spektrumon nem jelent meg a 155 ppm-nél (a), 141 ppm-nél (b), és 41 ppm-nél (e) csúcs, hiszen ezek kvaterner szénatomokhoz kapcsolódnak. Látszik viszont 127 ppm-nél (c), 114 ppm-nél (d), és 31 ppm-nél (f) csúcsnak, hiszen ezek tercier, illetve primer szénatomok. A mérési tapasztalat megfelel a várakozásoknak, kijelenthető, hogy a kristály túlnyomó többségében BPA.

Megvizsgáltam a fenol jelenlétét a spektrumban a ^1H -NMR tapasztalatainak megfelelően. 4 csúcs rendelhető a fenolhoz.



F8. ábra - A fenol ^{13}C -NMR spektruma, és a hozzárendelhető szénatomok [F2]

A 155 ppm-es, illetve a 115 ppm-es csúcs jelenléte lehetséges, ezek átfednek a BPA csúcsaival. Ezen kívül két csúcsot kerestem még 130 ppm-nél, illetve 121 ppm-nél. Két, kisebb méretű, BPA-hoz nem tartozó csúcs volt 127 ppm-nél, illetve 125 ppm-nél. Ezek ugyan kifejezetten messze esnek a referenciától, de nem tartom elképzelhetetlenül nagy különbségnek; különösen, hogy már a BPA spektruma esetében is látszik, hogy az oldószer jelenthet különbséget a kémiai eltolásban a referenciához képest. A spektrumban kerestem még az LC-MS kvalitatív mérésében azonosított bomlástermékeket, azonban a fenolon kívül egyik sincs jelen. A DEPT-135 spektrum is megfelel a várakozásoknak amennyiben valóban fenol a szennyező. A fenol molekulájában csak szekunder és tercier szénatomok vannak, és az ezekhez rendelt csúcsok meg is jelennek a spektrumban.

F4. Mérések összefoglaló táblázata

Mérés száma	Betöltött PC	Reaktor feltöltés	Maradék	Konverzió	Kiszűrt kristály	Kiszűrt kristály hozama	DKM extrakt		Segédáram		Átáramlott víz		Reakcióidő	Megjegyzések
	g	g	g	%	g	%	g	%	koncentráció	ml/min	g	Folyadékarány	min	
3.1..	0,5678	1,37	0,0120	97,89%	0,0104	1,83%	-	-	-	-	31,50	55,48	-	Dugulás, félbehagyva
3.2..	0,3795	1,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Eresztés, félbehagyva
3.3..	0,5096	1,40	-	-	-	-	-	-	1,52g/84ml	0,6-0,9	42,26	82,93	-	Dugulás, félbehagyva
3.4..	0,4648	1,17	0,2280	50,95%	0,0890	19,15%	-	-	1,52g/84ml	1,0	26,43	56,86	26,43	Dugulás
3.5..	0,5969	1,26	0,2604	56,37%	0,1208	20,24%	-	-	1,52g/84ml	1,0	26,55	44,48	26,55	Dugulás
3.6..	0,5947	1,30	-	-	-	-	-	-	1,52g/84ml	1,0	26,60	44,73	26,60	Eresztés, félbehagyva
3.7..	0,5052	-	0,0770	84,76%	0,2369	46,89%	-	-	1,52g/84ml	1,0	25,58	50,63	25,58	U-reaktor
3.8..	0,5368	1,60	NM	100%	0,3168	59,02%	0,0795	14,81%	1,52g/84ml	1,0	50,03	93,20	51,50	Opálosodás
3.9..	0,5122	1,70	NM	100%	0,2616	51,07%	0,0946	18,47%	1,52g/84ml	1,0	47,83	93,38	50,33	
3.10..	0,5130	1,65	NM	100%	0,2906	56,65%	0,1104	21,52%	1,52g/84ml	1,0	47,83	93,24	47,00	
3.11..	0,5262	1,26	0,3648	30,67% NM	NM	-	0,0325	6,18%	1,52g/84ml	3,0	49,11	93,33	20,33	
3.12..	0,5028	1,85	0,2054	59,15% NM	NM	-	0,0526	10,46%	1,52g/84ml	2,0	46,89	93,26	23,03	
3.13..	0,5438	1,87	0,0123	97,74%	0,4083	75,08%	NM	NM	1,52g/84ml	1,0	50,94	93,67	50,08	CD alanyag
3.14..	0,9898	1,63	NM	100%	0,2268	22,91%	0,1451	14,66%	1,52g/84ml	1,5	78,05	78,85	50,92	
3.15..	0,5350	1,56	NM	100%	0,2611	48,80%	0,0630	11,78%	1,52g/84ml	1,2	62,45	116,73	51,25	
3.16..	0,5298	1,85	0,0238	95,51%	0,2785	52,57%	0,0558	10,53%	1,52g/84ml	1,0	52,15	98,43	50,92	
3.17..	1,0060	1,80	0,3733	62,89%	0,2443	24,28%	0,0687	6,83%	1,52g/84ml	1,0	30,25	30,07	34,42	Dugulás, félbehagyva
3.18..	0,5118	1,85	0,0227	95,56%	0,2362	46,15%	0,0459	8,97%	1,52g/84ml	1,0	52,15	101,90	50,92	
3.19..	0,5120	1,88	0,0330	93,55%	0,1825	35,64%	0,0387	7,56%	1,52g/84ml	1,0	52,08	101,72	50,92	
3.20..	0,5280	-	0,0246	95,34%	0,3700	70,08%	0,0447	8,47%	3,04g/84ml	1,0	41,63	78,84	49,92	330°C 170 bar
3.21..	4,5470	5,60	-	-	-	-	-	-	3,04g/84ml	1,0	-	-	-	Dugulás, félbehagyva
3.22..	0,5240	-	0,0179	96,58%	0,1471	28,07%	0,0696	13,28%	1,52g/84ml	1,0	50,29	95,97	46,15	Mintagy. 13 frakció

Leállított vagy dugult mérés
Frakcionált kristályosítás
Frakcionált kristályosítás és DKM extrakció
Kiértékelhető mérés
Dolgozatban nem bemutatott, kiegészítő mérés
Rendellenes mérés miatt nem értékelhető eredmény

F5. A függelék irodalomjegyzéke

[F1] G. Pan, Z. Du, C. Zhang, C. Li, X. Yang, and H. Li, “Effect of structure of bridging group on curing and properties of bisphenol-a based novolac epoxy resins,” *Polym. J.*, vol. 39, no. 5, pp. 478–487, 2007, doi: [10.1295/polymj.PJ2006201](https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2006201).

[F2] SDBSWeb : <https://sdb.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, megnyitás dátuma: 2022.09.05.)

[F3] S. E. Hunter, C. A. Felczak, and P. E. Savage, “Synthesis of p -isopropenylphenol in high-temperature water,” no. October 2003, pp. 1–5, 2004, doi: [10.1039/b313509h](https://doi.org/10.1039/b313509h).