



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

**Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék
Műanyag és Gumiipari Laboratórium**

**Poli(etilén-tereftalát) hulladék kémiai újrahasznosítása
és az új, értéknövelt termékek jellemzése**

**Készítette: Bugyi Orsolya
Témavezető: Dr. Vargha Viktória
Készült: Budapest, 2015.**

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés, célkitűzés	4
2. Irodalmi összeállítás	4
2.1. A PET alkalmazása, ipari jelentőségének alakulása	4
2.2. A PET szintézise	5
2.3. A PET tulajdonságai és újrahasznosításának szükségessége	6
2.4. Műanyagok újrafeldolgozása.....	7
2.4.1. A műanyagok primer újrafeldolgozása	7
2.4.2. Szekunder/mechanikai újrafeldolgozás	7
2.4.3 Tercier/kémiai újrafeldolgozás.....	8
2.4.4. Kvaterner újrafeldolgozás.....	8
2.4.5. A műanyagok közül a PET újrafeldolgozási lehetőségei	8
2.5. A PET kémiai újrahasznosítása	9
2.5.1. Hidrolízis	10
2.5.1.1. Lúgos hidrolízis	10
2.5.1.2. Savas hidrolízis.....	11
2.5.1.3. Semleges hidrolízis	11
2.5.2. Aminolízis	11
2.5.3. Ammonolízis	12
2.5.4. Metanolízis	12
2.6. A PET kémiai lebontása glikolízissel.....	13
2.6.1. Katalizált glikolízis.....	14
2.6.1.1. Hagyományos katalizátorok.....	15
2.6.1.2. Heterogén katalízis	16
2.6.1.3. Ionos folyadék katalizálta glikolízis	17
2.6.2. Oldószeres glikolízis	18
2.6.3. Szuperkritikus glikolízis	18
2.6.4. Mikrohullámú sugárzással végzett glikolízis.....	19
2.6.5. A reakciókörülmények hatása a glikolízis termékére.....	19
2.6.5.1. A reagens mennyiségének hatása	19
2.6.5.2. A katalizátor mennyiségének hatása.....	21
2.6.5.3. A glikolízis kinetikája.....	22
2.6.6. A poliészter-poliolok felhasználása.....	23
3. Kísérleti rész	23
3.1. Felhasznált anyagok	23
3.2. A lebontások kivitelezése	24
3.3. Vizsgálati módszerek	25
3.3.2. FTIR spektroszkópia	25
3.3.3. Gélpermeációs kromatográfia.....	25
3.3.5. Viszkozimetria	25
4. Eredmények és értékelésük.....	26
4.1. A lebontások tapasztalatai	26
4.2. Az előállított poliészter-poliolok jellemzése	27
4.2.1. FTIR spektroszkópia	27

4.2.2. Gélpermeációs kromatográfiás vizsgálatok.....	31
4.2.3. Viszkozimetria	34
5. Összefoglalás.....	39
6. Irodalomjegyzék, köszönetnyilvánítás	40
7. Függelék.....	41

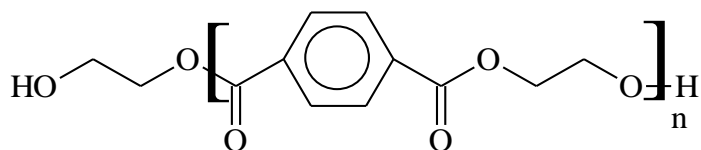
1. Bevezetés, célkitűzés

A manapság egyre nagyobb mennyiségben termelődő műanyag hulladékok kezelése és feldolgozása igen fontos, megoldandó feladat a fenntartható fejlődés szempontjából. Dolgozatom témája a poli(etilén-tereftalát) glikolízise, amely a polimer kémiai lebontásának egyik módszere. Az eljárás során poliészter-poliol keletkezik, amely tovább alakítható értéknövelt terméké. A cél az előállított poliészter-poliolok jellemzése és a reagens-arány hatásának vizsgálata a termékek szerkezetére és tulajdonságaira.

2. Irodalmi összeállítás

2.1. A PET alkalmazása, ipari jelentőségének alakulása

A PET, azaz a poli(etilén-tereftalát) egyik alkalmazása szintetikus szálak előállítása. A DuPont cég vezette be a használatát 1951-ben, új szálképző polimerként. Manapság a világon előállított szintetikus szálak 50%-a PET. Önmagában is alkalmazzák, valamint pamuttal és gyapjúval együtt, a természetes szálak ellenállóképességének növelésére. Az 1950-es évek végén kezdték a PET-et filmként használni, pl. videoszalagok, fényképek és röntgenfilmek előállításához, valamint flexibilis csomagolóanyagként is. Később extrúzióval, fröccsöntéssel is feldolgozták, erősítéséhez üvegszálat használtak. Az 1970-es években a fröccsfűvés megjelenése tette lehetővé háromdimenziós, orientált termékek gyártását. Rövid idő alatt nagy mennyiségben kezdtek el PET- alapanyagot felhasználni könnyű, ellenálló, nem törékeny palackok gyártására. Az utóbbi évtizekben a felhasznált PET-alapanyag mennyisége a szálgyártásban és csomagolóiparban is jelentősen nőtt. A világon évente előállított PET mennyisége megközelítőleg 13 millió tonna[1].



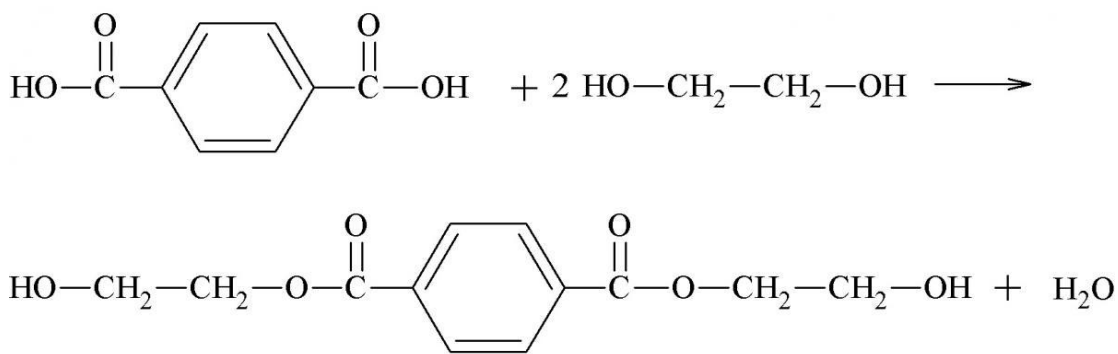
2.1. ábra A PET kémiai szerkezete

2.2. A PET szintézise

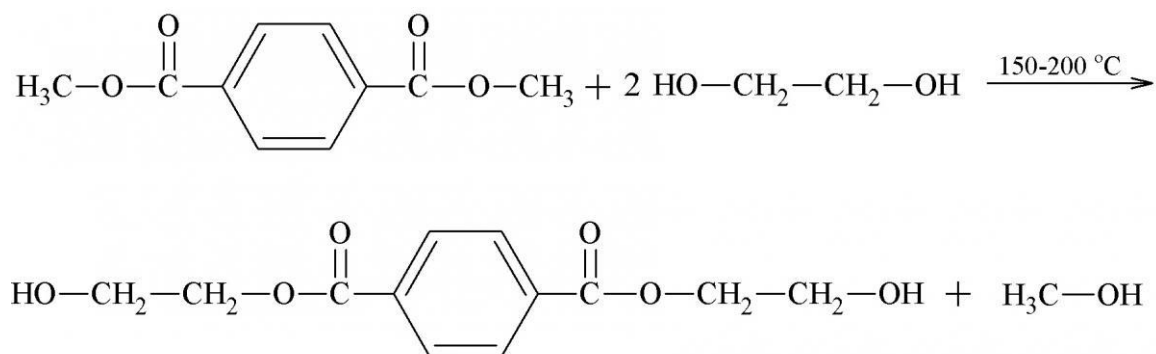
A poliészterek karbonsavak és alkoholok reakciójával állíthatók elő lépcsős polimerizációval, amely polikondenzációs reakció, mivel kis molekulatömegű melléktermék is keletkezik. A PET előállításához etilén-glikolt (EG) és tereftálsavat (TPA) vagy dimetil-tereftalátot (DMT) használnak. Mindhárom alapanyag kőolaj alapú, az etilén-glikolt etilén, a tereftálsavat para-xilol oxidálásával állítják elő, a dimetil-tereftalátot pedig tereftálsav és metanol reakciója útján.

A PET gyártása során elsőként a prepolimert állítják elő tereftálsav vagy dimetil-tereftalát etilén-glikollal történő észterezése, illetve átészterezése által (2.2. és 2.3. ábra). A DMT-os eljárás előnye, hogy a viszonylag alacsony olvadáspontú (141 °C) dimetil-tereftalát ömledéke az etilén-glikolban jól oldódik, homogén fázisú reakció kivitelezhető.

Ezzel szemben a TPA magas olvadáspontja miatt nem olvasható meg, szilárd halmazállapotban rosszul oldódik az etilén-glikolban, a reakció heterogén fázisú, az észterezést magas hőfokon kell végezni. A dimetil-tereftalátos eljárás hátránya a DMT előállításának szükségessége, illetve hogy a reakció során metanol szabadul fel, így robbanásbiztos berendezést kell alkalmazni. Mindkét eljárás elterjedt az iparban. A reakciók által létrehozott köztitermék a bisz-(hidroxi-etyl)-tereftalát (BHET).

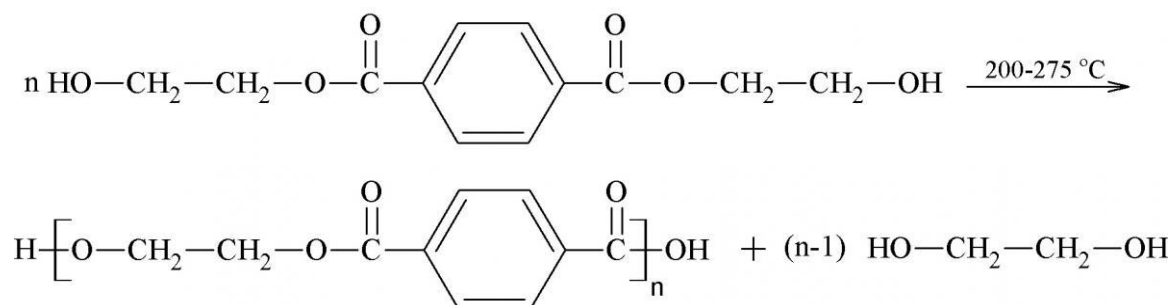


2.2. ábra A BHET előállítása tereftálsav és etilén-glikol reakciójával



2.3. ábra A BHET előállítása dimetil-tereftalát és etilén-glikol reakciójával

A PET a BHET polikondenzációs reakciója során keletkezik, amely glikol lehasadásával jár. (2.4. ábra).



2.4. ábra A polikondenzációs reakció

Nagy molekulatömegű, palackgyártásra is alkalmas PET előállításához még egy lépés szükséges, amit szilárdfázisú polimerizációnak neveznek. Ennek során az előállított PET-et granulálják, aprítják és vákuumban vagy inert gázatmoszférában a polimer olvadáspontja közelébe melegítik. Az etilén-glikol eltávozik és további átészterezési reakciók során hosszabb polimer láncok jönnek létre[2].

2.3. A PET tulajdonságai és újrahasznosításának szükségessége

A PET egy lineáris poliészter, amely tereftálsav és etilén-glikol elemekből épül fel. Legtisztább módosulatában amorf polimer, de képes kristályosodni gócképzők vagy hőkezelés hatására. A PET-et szemikristályos polimerként tartják számon, amely 72 °C-ra melegítve rideg, üveges állapotból nagyrugalmas állapotba megy át, amely lehetővé teszi a kristályos fázis kialakulását. Ebben a fizikai állapotban a molekulák nyújthatók és egymás mellé rendezhetők egy vagy két irányban, amely lehetővé teszi előbbi esetben szálak, utóbbi esetben filmek és palackok előállítását. Viszonylag magas üvegesedési hőmérséklete miatt csak csekély mértékű kristályosodás lép fel a fröccsöntés utáni hűtés során.

Az ilyen termékek átlátszóak, amorfak és igen csekély az értékük. Ha az ömledék gyorsan hűl le, akkor a molekulák orientációja befagy és maradandó lesz, ez okozza a termék szilárdságát. A PET különböző kristályossági fokú módosulatait alkalmazzák az ipari gyakorlatban, hogy az alapanyag jól feldolgozható legyen az adott berendezésen vagy, hogy az előállítandó termék megfelelő tulajdonságokkal rendelkezzen. Bizonyos ko-monomerek (például izoftálsav vagy 1,4-ciklohexándimetanol) kis koncentrációban lelassítják a kristályosodást és lehetővé teszik vastagabb lemezek, filmek, illetve nagyobb falvastagságú palackok gyártását. Arra is van példa, amikor növelni kell a kristályosodás mértékét, hogy magasabb hőmérsékleten a termék (például ételtartó doboz) ne deformálódjon. Ez gócképző segítségével történik. A PET azért vált kiemelkedően népszerű csomagolóanyaggá az élelmiszeriparban, különösen az ásványvizek és üdítők esetén, mert üvegszerűen átlátszó, jó a gázzáróképessége, valamint a magas szilárdság/tömeg mutatója alapján könnyű, nagy térfogatú, nagy szilárdságú palackok készíthetők belőle[3].

A PET nincs hatással az élő szervezetekre, így a környezet számára sem jelent közvetlen veszélyt. Nagy az ellenállóképessége a biodegradációval szemben. A termelődő PET hulladék kezelés nélkül nagy mennyisége és a környezetben való felhalmozódása miatt válik ártalmassá. A hulladék feldolgozását, újrahasznosítását indokolja ezen kívül a petrokémiai alapanyagok és az energia megőrzésének fontossága. Újrahasznosított műanyagból készülő termékek esetén 50-60%-os energiamegtakarítás érhető el az originál alapanyagból gyártott termékekhez képest[3].

2.4. Műanyagok újrafeldolgozása

2.4.1. A műanyagok primer újrafeldolgozása

A primer újrafeldolgozás a tiszta, szennyeződésmentes ipari hulladék újrafeldolgozását jelenti. Egyszerű, olcsó megoldás különösen ha az üzemen belül végzik. A keletkezett hulladékot vagy hozzákeverik az originál alapanyaghoz, vagy másodosztályú anyagként használják fel. A gyártás során keletkező hulladék primer újrafeldolgozása még az étellel érintkező termékek esetén sem jelent kockázatot a fogyasztó számára.

2.4.2. Szekunder/mechanikai újrafeldolgozás

A szekunder újrafeldolgozás előtt szétválogatják a hulladékot, szűrik, darálják, tisztítják, majd az így kapott műanyagot extruderen feldolgozva granulátumot állítanak elő. Az eljárás hátránya, hogy az anyag minősége minden újrafeldolgozással romlik.

Ezt a molekulatömeg csökkenése okozza, amelyet a víz vagy savas szennyeződések által kiváltott láncszakadások okoznak. Az ezzel az eljárással készült alapanyag nem alkalmas élelmiszerrel érintkező termékek előállítására.

2.4.3. Tercier/kémiai újrafeldolgozás

A kémia újrafeldolgozás során –az előző eljárásokkal ellentétben- átalakul a polimerlánc szerkezete. A lánc monomer egységekre szakad depolimerizáció esetén, vagy hosszabb fragmensekre random lánc-tördelődés esetén. A jelenséget kísérheti gázfejlődés. A kémiai újrafelhasználás szolvólízissel vagy pirolízissel történhet. Előbbinél a degradáció különböző folyékony reaktánsok alkalmazásával megy végbe, míg a pirolízis esetén a műanyagot levegőtől elzártan hevítik.

2.4.4. Kvaterner újrafeldolgozás

Kvaterner újrafeldolgozáskor a műanyagok energiatartalmának égetés általi visszanyerése a cél. Az égetés akkor előnyös, ha a műanyag hulladék szétválogatása, tisztítása bonyolult és túl költséges eljárás, vagy a hulladék mérgező és nem lehet biztonságosan kezelni. Az égetés során a polimerben tárolt kémia energia alakul át termikus energiává, miközben levegő jelenlétében a polimer szén-dioxiddá és vízzé ég el. A felszabaduló hőt például elektromos áram termelésére lehet felhasználni. A visszamaradó anyag nem mérgező, hulladéklerakóban elhelyezhető. Az eljárás hátránya a kibocsátott szennyezőanyag (zéró-emisszió nem lehetséges), különösen a klór tartalmú műanyagok esetén keletkező dioxin veszélyes.

A bemutatott eljárások közül egyedül a kémia újrafeldolgozás összeegyeztethető a fenntartható fejlődéssel, mivel alapanyagok keletkezését eredményezi, amelyekből a polimer előállítható.

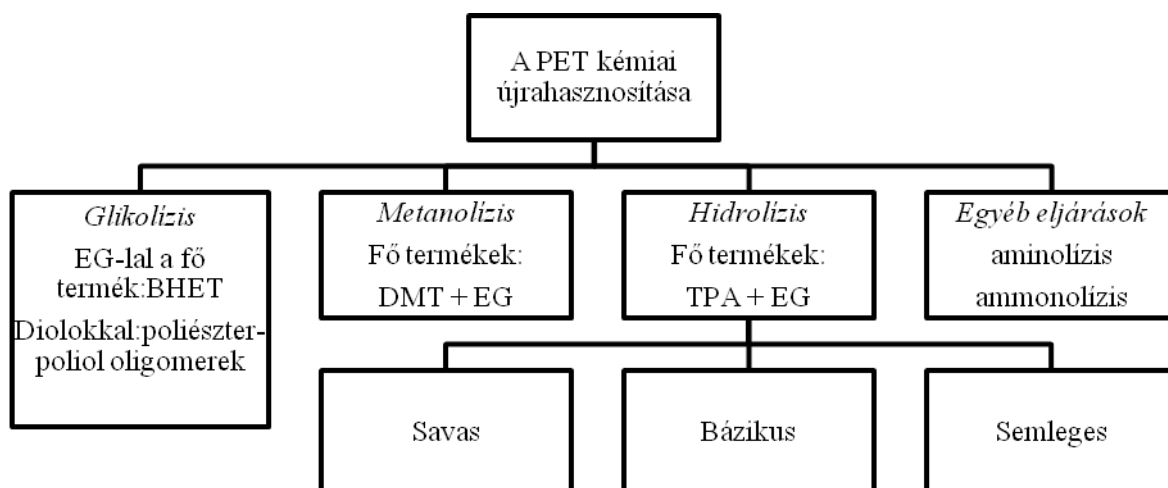
2.4.5. A műanyagok közül a PET újrafeldolgozási lehetőségei

A PET újrahasznosításának legegyszerűbb módja a közvetlen újrafelhasználás, például a palackok újrafeltöltése a forgalmazott folyadékkal. Ennek hátránya, hogy a műanyag az üveghez képest nagyobb valószínűséggel abszorbeálhat szennyeződések, amelyek visszakerülnek az élelmiszerbe újrafeltöltéskor. Továbbá alkoholtartalmú italok újratöltése a polimerlánc degradációját okozhatja. Világszerte az újrafelhasznált PET hulladék 70%-ából szálát gyártanak, míg csak 4%-a kerül kémiai újrafeldolgozásra[3].

A PET hulladék újrahasznosíthatóságát befolyásolja a műanyag szennyezettségének mértéke és a szennyező kémiai minősége. Fontos megemlíteni a savképző szennyezőket, így például a poli-(vinil-acetát)ot, melyből ecetsav keletkezik, a poli(vinil-klorid)-ot melyből sósav válhat ki valamint a ragasztószerekből is keletkezhetnek sav-szennyezők. A PET hulladék megömlésztésével történő újrafeldolgozás során a savak katalizálják a PET láncok szakadását. Már 1000 ppm koncentrációjú PVC jelenléte esetén is megfigyelték a sósav-katalizált láncszakadás hatását. A víz hidrolízises reakciót válthat ki és ezáltal csökkenti az újrafeldolgozott PET molekulatömegét, a legtöbb víz a hulladék mosásából származik, így igen fontos a megfelelő szárítás. A színes PET termékek, a rajtuk levő nyomtatott fóliák színezőanyag-tartalma szintén problémát okoz, ezt a hulladék gondosabb szétválogatásával és tisztításával lehet elkerülni. Az acetaldehid a PET degradációjának terméke. Az acetaldehid termelődést a polimerhez adott stabilizátorokkal (pl. 4-aminobenzoesav, difenilamin, 4,5-dihidroxibenzoesav) minimalizálják. Szükséges megemlíteni, hogy folyadékok tárolására alkalmas PET palackokat a háztartásokban újra feltölthetik mosószerrel, üzemanyaggal, rovarirtóval, stb. és ezen anyagok nyomokban jelen lehetnek az újrafeldolgozással készült termékekben. Fontos, hogy idegen anyagok ne kerüljenek az újrafeldolgozásra kerülő PET palackokba[4].

2.5. A PET kémiai újrafeldolgozása

A PET kémiai újrahasznosítása a polimerláncban lévő észterkötések bontásával történik szolvólízis során. Reakciópartnerként többféle típusú anyag alkalmazható; víz, alkoholok, savak, glikolok és aminok. A reagens minősége alapján a kémiai lebontás különböző típusait különböztetjük meg (2.5 ábra). A legnagyobb ipari jelentősége manapság a glikolízisnek és a metanolízisnek van[3].



2.5 ábra A PET kémiai lebontása

2.5.1. Hidrolízis

A hidrolízises kémiai lebontás előnye, hogy általa a PET monomerei, azaz tereftálsav és etilén-glikol keletkezik, amelyekből a polimer előállítható. Hátránya, hogy általában magas hőmérsékletet (200-250 °C) és nagy nyomást (1,4 – 2 MPa) kell alkalmazni, valamint hogy a műanyag bontása viszonylag hosszú időt vesz igénybe. A hidrolízissel előállított alapanyagokból többnyire nem készítenek étel-miszerrel érintkező terméket, mivel a hulladékból nyert tereftálsav tisztítása igen költséges. A hidrolízis lúgos, savas és semleges közegben egyaránt kivitelezhető [3].

2.5.1.1. Lúgos hidrolízis

A lúgos hidrolízist általában nátrium-hidroxid vagy kálium-hidroxid 4-20 tömeg%-os vizes oldatában hajtják végre. A termékek etilén-glikol és dinátrium- vagy dikálium-tereftalát só. A reakciókeveréket nyomás alatt magas hőmérsékletre fűtik fel. A hidrolízis végeztével az etilén-glikol ledesztillálható. A tereftálsavat a reakcióelegy közömbösítésével lehet kinyerni. Ehhez erős ásványi savat (pl. kénsavat) használnak. A reakció 3-5 órát vesz igénybe, 210-250 °C-ot és 1,4 – 2 MPa nyomást alkalmazva.

Az említett lúgokon kívül igen jó reagensnek bizonyult még az ammónia vizes oldata. Ebben az esetben 200 °C-on diammónium-tereftalát só keletkezik, amiből szűrés és kénsav hozzáadása után nagy tisztaságú (99 tömeg% feletti) tereftálsav szintetizálható [3].

2.5.1.2. Savas hidrolízis

A savas hidrolízis során többnyire tömény kénsavat használnak, de más ásványi savak, mint salétromsav vagy foszforsav alkalmazására is van példa. A kénsavas eljárást vizsgálva igen nagy költsége van a tömény kénsav regenerálásának és az etilén-glikol savból történő elválasztásának. Az eljárás másik hátránya a reakcióelegy erős korrodáló hatása, illetve hogy nagy mennyiségű szervesen oldható só és vizes hulladék termelődik. Az egyik szabadalom szerint a terftálsav kénsavas közegből való kinyeréséhez 60-93 °C szükséges, 87 tömeg%-os savat alkalmazva. Az etilén-glikol visszanyerése szűrés után szerves oldószernel, triklóretilénnel való extrahálással történik. Amennyiben hígabb kénsavat alkalmaznak, a sav regenerálása egyszerűbb, megvalósítható dialízissel; a korrodáló hatás kisebb, de a reakcióidő és a szükséges hőmérséklet növekszik. 96 tömeg%-os kénsavval dolgozva a lebontás már szobahőmérsékleten is végbe megy [3].

2.5.1.3. Semleges hidrolízis

A semleges hidrolízist víz vagy gőz alkalmazásával végzik. Ennek ellenére a reakció után az elegy pH-ja 3,5 - 4,0 között van, ennek oka a reakció során keletkező terftálsav-monoglikol észter. A lebontást általában 1-4 MPa nyomáson, 200-300 °C között végzik. Az alkalmazott PET - víz tömegaránya 1:2 -től 1:14-ig változik. Semleges közegben lassabban megy végbe a reakció, ugyanakkor sav és lúg hiányában könnyebb a termékek tisztítása. Probléma lehet azonban semleges hidrolízis esetén melléktermékek, például oligomerek, terftálsav-származékok és gyűrűs trimerek keletkezése [3].

2.5.2. Aminolízis

Az aminolízist nagyon ritkán használják PET hulladék kémiai lebontására. Eredetileg PET szálak felületének módosítására alkalmaztak aminokat, például a jobb színezhetőség érdekében. Az aminolízissel teljes lebontást végrehajtva azonban lehetőség van néhány hasznos intermedier előállítására. Egy érdekes eljárás során először 195 °C-on, atmoszférikus nyomáson egy óráig etilén-glikollal, ólom-acetát katalizátor jelenlétében reagáltatják a PET-et, ezáltal kis molekulatömegű PET keletkezik, amit hidrazin-monohidrát, klórbenzol és ciklohexilamin segítségével tovább alakítottak tereftál-hidraziddá.

A PET hulladékot többfunkciós aminokkal reagáltatva hőre keményedő műanyagok előállítására alkalmas komponensek állíthatók elő. A bontáshoz trietilén-tetraamint és trietanolamint használva epoxi térhálósítószereket nyernek.

Poliaminokkal történő PET bontással pedig kemény poliuretánhabok gyártásához alkalmas nitrogén-tartalmú polioloak állíthatók elő [3].

2.5.3. Ammonolízis

Az ammonolízis során koncentrált ammónia segítségével állítanak elő tereftálamidot és etilén-glikolt. A tereftálamid értékes intermediér, továbbalakítva hasznosítható. A General Electric által alkalmazott eljárás során etilén-glikolban diszpergált PET-et reagáltatnak ammóniával, a reakció lejátszódásához szükséges hőmérséklet 120- 180 °C között van és nyomás alkalmazása is szükséges az ammónia alacsony forráspontja miatt. A reakció 90% feletti hozammal több mint 99 %-os tisztaságú tereftálamidot termel. A tereftálamidot tisztítás után pirolízises dehidratációval kezelik, ezáltal tereftál-nitril keletkezik, amely értékesíthető alapanyagként vagy tovább alakítható például hidrogénezéssel diaminokká [3].

2.5.4. Metanolízis

A metanolízis során a PET szintézis két alapanyaga, dimetil-tereftalát és etilén-glikol állítható elő. A metanol magas gőztenziója miatt szükséges nagy nyomás alkalmazása a reakció során. Bizonyos katalizátorok, például cink-, magnézium és kobalt-acetát valamint ólom-dioxid elősegítik a reakció lejátszódását, leggyakrabban cink-acetátot alkalmaznak katalizátorként, de van példa aromás kénsavsók használatára is. A lebontások kivitelezéséhez 2-4 MPa nyomásra és 180 – 280 °C –os hőmérsékletre van szükség. A degradáció során etilén-glikol szabadul fel. A reakció lejátszódása után szükséges a katalizátor deaktiválása, különben a későbbiekben a dimetil-tereftalát átésztereződhet a jelenlévő etilén-glikollal reagálva. A DMT hozama a PET metanolízise során nem haladja meg a 90%-ot. A szolvólízisnek ezt a típusát azonban nagy és kis PET gyártók egyaránt használják. Az eljárás nagy előnye, hogy beilleszthető a PET gyártás folyamatába, mivel a lebontás során keletkező DMT minősége megegyezik a vásárolható, eredeti DMT minőségével, így a gyártáskor keletkező PET-hulladék felhasználható, monomerekre bontható, majd teljes értékű anyag állítható elő belőle. Az etilén-glikol és a metanol is újrafelhasználható a folyamat során. Az eljárás hátránya, hogy költséges a reakciótermékek (glikolok, alkoholok és ftalát-származékok) elválasztása, illetve a rendszerbe kerülő víz katalizátor-méregként hat és különböző azeotrópokot képez.

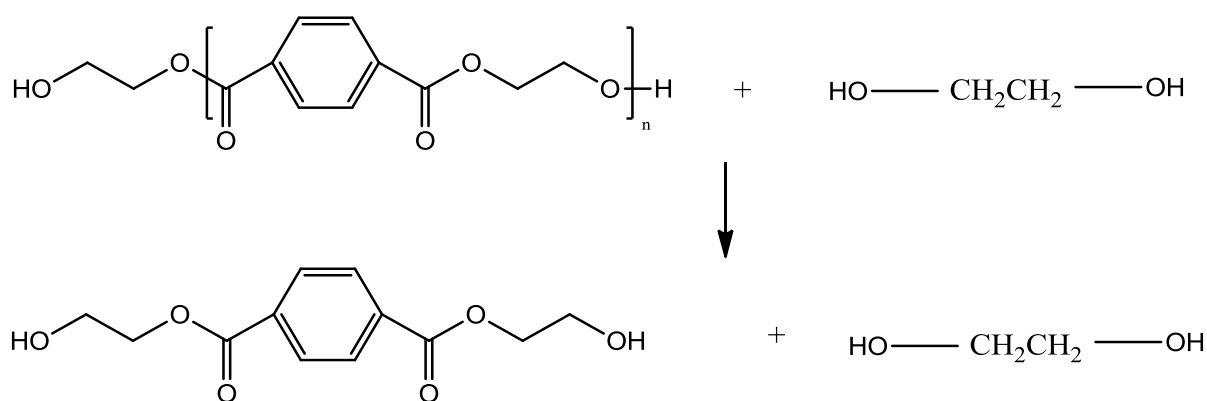
Nagy reakcióképességük miatt érdemes lehet szuperkritikus fluidokat alkalmazni a PET lebontásához. A kritikus pont felett az anyagnak (a folyékony állapotra jellemzően) nagy a sűrűsége, de nagy a kinetikus energiája is (a gáz halmazállapot jellemzője).

Az utóbbi években szuperkritikus víz és metanol használatával próbálkoztak. A PET depolimerizációja mindkét esetben gyorsabban ment végbe mint folyékony állapotú reagenseket alkalmazva. A hidrolízis esetén azonban a nehezen biztosítható reakciókörülmények (400 °C és 30 MPa) és az alacsony EG hozam (20 % körül) miatt nem előnyös az eljárás. Szuperkritikus metanolízis esetén viszont enyhébb reakciókörülmények között mindkét monomer, azaz etilén-glikol és dimetil-tereftalát is közel 100 %-os hozammal kitermelhető. A vizsgálatok alapján az optimális paraméterek katalizátor alkalmazása nélkül 40-60 perces reakcióidő, 260-270 °C-os hőmérséklet 9-10 MPa nyomás, 6:8-as metanol-PET tömegarány [3].

2.6. A PET kémiai lebontása glikolízissel

A glikolízis a PET molekuláris degradációját jelenti átésztereződést elősegítő katalizátor jelenlétében. A reakció során az észter-kötések felhasadnak és hidroxil-végcsoportok alakulnak ki. Az eljárást 1965-ben szabadalmaztatták. Az 1980-as évek végén számos további szabadalom született a PET glikolízisére vonatkozóan. A PET glikolízisét leggyakrabban etilén-glikol, dietilén-glikol, propilén-glikol és dipropilén-glikol reagensekkel hajtják végre. A glikolízis során a lebontás mértékétől függően diol és polioliol oligomerek, vagy monomer BHET (2.6 ábra) állíthatók elő [3].

Katalizátor nélküli reakciók kinetikáját vizsgálva megállapították, hogy a nem katalizált glikolízis nagyon lassan megy végbe és általában nem lehetséges általa a PET teljes depolimerizációja[4].



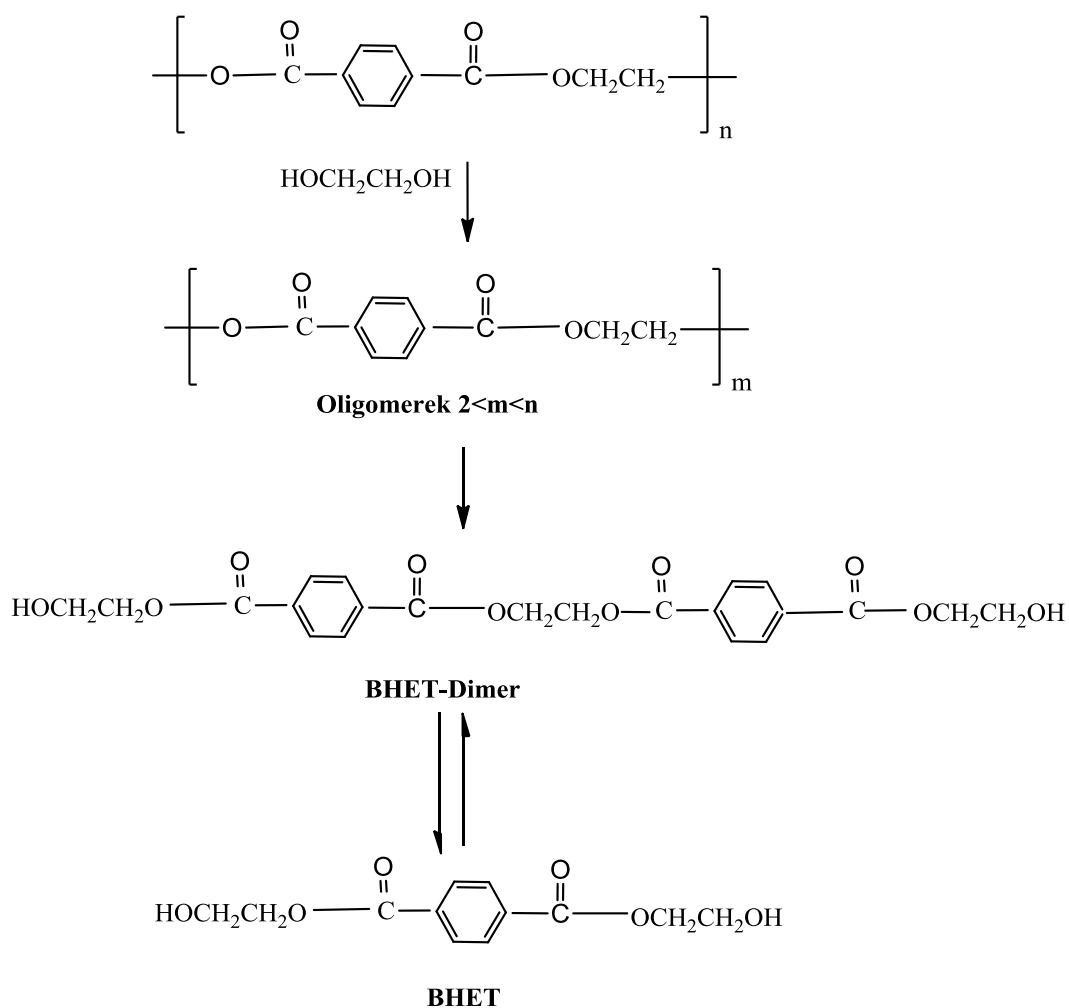
2.6 ábra BHET keletkezése PET glikolízise során

A PET-hulladék glikolízisének kivitelezésre négyféle módszer létezik; katalizált, oldószeres, szuperkritikus és mikrohullámmű sugárzással végzett glikolízis.

2.6.1. Katalizált glikolízis

A katalizátor nélküli glikolízis – különleges megoldásoktól eltekintve- nagyon lassú folyamat, ezért igen fontos a PET lebontásához nagy aktivitású átészterező katalizátorok kifejlesztése. A glikolízis sebességének növelésére leggyakrabban a katalízis hatékonyságának növelésével törekednek a kutatások során. A legnépszerűbbek a fém-bázisú átészterező katalizátorok. A 2.7 ábra az etilén-glikol reagens és a PET reakciójával magyarázza a PET polimer glikolízisének mechanizmusát. Az etilén-glikol oxigénjének nem kötő elektron-párja iniciálja a reakciót, azáltal, hogy megtámadja a PET észter csoportján belüli karbonil-csoport szén-atomját. Az EG hidroxietil-csoportja ezután kötést alakít ki a poliészter karbonil-szén-atomjával és ezáltal a hosszú láncot rövidebb oligomerekre, teljes lebontás esetén pedig BHET monomerre bontja[4].

2.7 ábra A glikolízis reakció-mechanizmusa

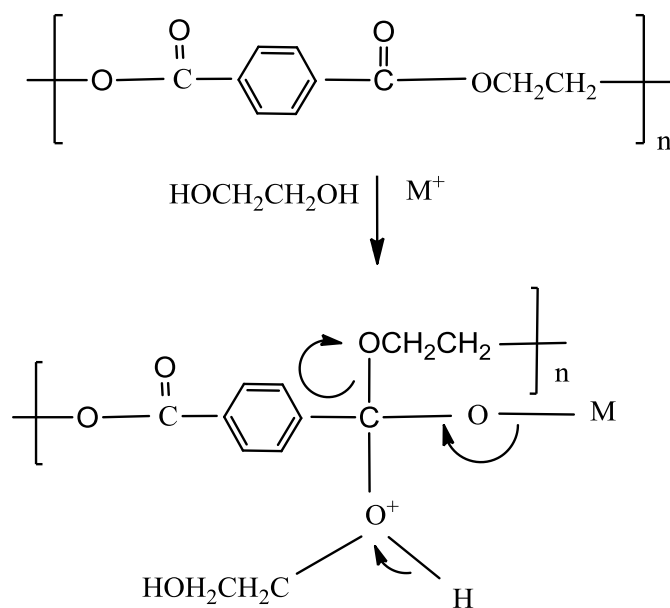


A glikolízis sebessége sok paramétertől függ, a hőmérséklettől, a nyomástól, a PET/reagens aránytól, a katalizátor típusától és mennyiségétől. A dimer BHET monomerré alakulása reverzibilis folyamat, ha a reakciót az egyensúly beállta után nem állítjuk le, akkor az a dimer képződés irányába tolódhat el, a BHET monomer kárára. Fontos tehát ismerni a glikolízis optimális körülményeit[4].

2.6.1.1. Hagyományos katalizátorok

A PET glikolízise során legrégebben alkalmazott katalizátorok a fém-acetátok. Fémbázisú katalizátorok esetén a fém komplexet képez a PET-ben található karbonil csoporttal, elősegíti az etilén-glikol támadását, mely teljes lebontás esetén BHET képződését eredményezi(2.8 ábra). Cink-acetát katalizátort használtak először poliészter-poliol előállítására PET hulladékból. 1989-ben Chujo vizsgálta fém-acetátok (cink-, mangán-, kobalt- és ólom-acetát) katalizátorként való használatát. A PET depolimerizációjának mértéke alapján a cink-acetát katalizátor bizonyult a legeredményesebb katalizátornak. A BHET monomer és a dimer közötti egyensúly beállta 190 °C-os reakcióhőmérsékleten 8 óra után következett be. A katalizátorokkal számos kutatás foglalkozott a továbbiakban. Ghaemy és Mossadegh megerősítette Baliga és Wong eredményeit, mely szerint a katalizátorok aktivitási sorrendje $Zn^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+}$. A glikolízis kinetikáját cink-acetát katalizátor alkalmazása mellett vizsgálva a BHET-dimer egyensúly beálltát 2 órára tették szintén 190 °C-os reakcióhőmérsékleten[4].

2.8 ábra Fémbázisú katalizátor (M^+) szerepe a glikolízises reakció indulásakor



2003-ban Troev titán(IV)-foszfátot alkalmazott új katalizátorként és arra a megállapításra jutott, hogy az új katalizátor jelenlétében a glikolízis gyorsabban megy végbe mint cink-acetát katalizátorral. 200 °C-on, 150 perces reakcióidő után, 0,003 katalizátor/PET tömegarány mellett a titán(IV)-foszfát katalizátoros reakció termékei 97,5%-ban BHET-et tartalmaztak, míg cink-acetát katalizátor esetén csak 62,8%-ban. A nehézfém (pl. ólom, cink) tartalmú katalizátorok közismerten környezetszennyező anyagok. Shukla és Kulkarni kevésbé környezetszennyező katalizátorok kifejlesztésével foglalkozott. Alkáli-fém vegyületeket, így a nátrium-karbonátot, nátrium-hidrogénkarbonátot használtak és eredményeik szerint a cink- és ólom alapú katalizátorokhoz hasonló monomer hozamot értek el. Kristályos ecetsavat, lítium-hidroxidot, nátrium-szulfátot, kálium-szulfátot katalizátorként alkalmazva is hasonló hozamokat értek el mint a hagyományos nehézfém katalizátorokkal. A glikolízis során nyert BHET monomert hasznos termékek -lágýtók és a textiliparban használható hidrofób színezékek- előállítására használták fel. A későbbiekben Pingale és Shukla fém-kloridokat, mint nem költséges és rendelkezésre álló anyagokat használt katalizátorként, melyek közül a cink-klorid esetén érték el a legmagasabb BHET-hozamot[4].

Az előbbieken bemutatott homogén katalizátorok katalitikus aktivitása igen hatékonynak bizonyult a PET glikolízise során. Hátrányuk, hogy ezen katalizátorokat nem lehet könnyen eltávolítani a reakció-elegyből, mivel általában oldódnak a reagensben. A cink-só katalizátorok 245°C-os reakcióhőmérséklet felett nem fejtenek ki katalitikus hatást, így behatárolódik az alkalmazhatóságuk. További hátrányuk, hogy a katalizátorokat nem lehet visszanyerni és újrafelhasználni, számolni kell esetleges mellékreakciókkal és a termék tisztaságára gyakorolt hatásukkal[4].

2.6.1.2. Heterogén katalízis

Zeolitokat számos reakcióban használnak katalizátorként, katalitikus aktivitásukat a mezo- és mikropórusok által biztosított nagy fajlagos felületük okozza, amely sok aktív helyet tartalmaz. A glikolízis során nem biztosítanak a hagyományos katalizátoroknál nagyobb hozamot. Imran szilika hordozóra felvitt fém-oxidok katalizátorként való használatát vizsgálta. A szilika hordozó nano (SNPs)- vagy mikro (SMPs)-részecskékből állt. 300 °C-os reakcióhőmérsékleten, 1,1 MPa nyomáson 1%-os katalizátor/PET tömegarány mellett 40-80 perc alatt hajtotta végre a reakciókat.

Négyféle katalizátort- $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{SNPs}$, ZnO/SNPs , $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{SMPs}$ és ZNO/SMPs - vizsgálva a monomer hozam (> 90%) szempontjából $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{SNPs}$ nanorészecskes szilika hordozóra felvitt katalizátor bizonyult a leghatékonyabbnak. A nanokompozit-katalizátorral elért magas hozam oka a katalizátor nagy fajlagos felülete, amorf és pórusos szerkezete valamint sok aktív hely jelenléte[4].

Mezopórusos fém-oxid spinel katalizátorokat is kipróbáltak PET hulladék lebontásához: hexagonális cink-oxidot, fém-oxid spinel katalizátorokat (Co_3O_4 és Mn_3O_4) valamint vegyes fém-oxidos spinel katalizátorokat (ZnMn_2O_4 , CoMn_2O_4 és ZnCo_2O_4), melyeket kicsapáson alapuló módszerrel állítottak elő. A legnagyobb monomer hozamot (92,2 mol% BHET) biztosító katalizátor 260 °C-os reakcióhőmérsékleten és 5,0 atmoszféra nyomáson a cink-mangán tetragonális spinel (ZnMn_2O_4). Ultrahangos eljárással előállított grafén-oxid-mangán-oxid nanokompozitot($\text{GO-Mn}_3\text{O}_4$) is felhasználtak PET glikolízisének katalizálására. A lebontást rozsdamentes acél autoklávban hajtották végre 300 °C-on, 1,1 MPa nyomáson 80 perc reakcióidő alatt. A legnagyobb monomer-hozam (96,4%) a legkisebb mangán-oxid tartalmú katalizátor alkalmazásakor keletkezett, viszont a kizárólag mangán-oxidot tartalmazó katalizátorral csak 82,7%-os BHET hozamot értek el. Kísérletek történtek magnézium-alumínium hidrotalcitok katalizátorként való alkalmazására is. A legnagyobb katalitikus aktivitást Mg/Al 3/1-es mól-arány esetén érték el[4].

2.6.1.3. Ionos folyadék katalizálta glikolízis

Ionos folyadékok is alkalmazhatók PET glikolízisének katalizátoraként. Ionos folyadékok alatt olyan sókat értünk, melyeknek olvadáspontja 100 °C alatt van. Nagy, aszimmetrikus ionok, melyeknek töltése nagy térben oszlik szét alacsony (akár 0 °C alatti) olvadásponttal rendelkeznek. Az ionos folyadékok különleges tulajdonságaikkal bírnak, jól szolválnak szerves-és szervetlen anyagokat, hőállóak, nem illékonyak, jó elektromechanikai stabilitással rendelkeznek és nem gyúlékonyak. Előnyös tulajdonságaik miatt az utóbbi évtizedben extrakcióra, katalízisre, elektrokémiában és szerves szintézisekben gyakran alkalmaznak ionos folyadékokat. A PET glikolízise esetén azért lehet érdemes ionos folyadékokat használni a hagyományos fém-acetátokkal szemben, mert a termék tisztítása egyszerűbbé válik. A PET konverziója, az eljárás megvalósíthatósága és a költségek szempontjából a vizsgált ionos folyadékok közül az 1-butil-3-metil-imidazólium-bromid katalizátor bizonyult a leghatékonyabbnak.

Nagy tisztaságú BHET-et nyertek termékként és megállapították, hogy az ionos folyadék többször felhasználható katalizátorként. 1-butil-3-metil-imidazólium-acetátot használva katalizátorként PET etilén-glikollal történő bontásakor megfigyelték, hogy a Lewis-bázis jellegű katalizátorban az anion és kation együttes jelenlétének szinergikus hatása van, elősegíti az etilén-glikol oxigén-atomjának támadását az észter-csoport karbonil szén-atomján. Ez az acetát-bázisú ionos folyadék alkalmas lehet az iparban PET lebontáshoz alkalmazott katalizátorokat helyettesíteni, további előnye, hogy hatszor lehet újrahasználni[4].

2.6.2. Oldószeres glikolízis

Az oldószeres glikolízis lényege, hogy az oldószer reakció-közeget biztosít a glikolízis számára. Güçlü xilolt használt oldószerként PET etilén-glikollal és cink-acetát katalizátorral végzett glikolízise során és magasabb BHET-hozamot ért el mint oldószer nélkül. A xilol alkalmazásának elsődleges célja a PET-glikol rendszer elegyíthetőségének elősegítése. 170 és 225 °C közötti hőmérsékleten az etilén-glikol gyengén oldódik xilolban, PET-ben viszont jobban. A glikolízis termékei pedig xilolban oldódnak. A reakció előrehaladtával a termékek a PET-glikol fázisból a xilol fázisba tartanak, ezáltal a reakció egyensúlya eltolódik a depolimerizáció irányába. A további vizsgálatokat megakadályozta, hogy a szerves oldószeres károsak a környezetre és nem kívánatos a használatuk, ha van más lehetőség[4].

2.6.3. Szuperkritikus glikolízis

A szuperkritikus glikolízist szintén PET etilén-glikollal történő reakciójával valósították meg, az etilén-glikol kritikus pontja feletti nyomáson és hőmérsékleten. Hidrolízist és metanolízist már korábban is hajtottak végre szuperkritikus körülmények között, míg a glikolízisre csak nemrég került sor. Szuperkritikus fluid alkalmazásának az az előnye, hogy a reakció katalizátor használata nélkül kivitelezhető, ezáltal a termék könnyebben tisztítható és környezetbarátabb az eljárás. Imran szuperkritikus etilén-glikollal végzett kísérletet, (az etilén-glikol kritikus pontja 446,7 °C és 7,7 MPa). A reakciót 450 °C-on és 15,3 MPa nyomáson hajtotta végre, a kísérlet eredményét pedig összehasonlította szubkritikus körülmények között (350 °C és 2,49 MPa; 300 °C és 1,1 MPa) végzett reakciókéval. Szuperkritikus reagenst alkalmazva a BHET-dimer egyensúly sokkal rövidebb idő alatt beállt, 93,5 %-os BHET hozamot ért el 30 percen belül. Az eljárás hátránya, hogy magas nyomást és hőmérsékletet kell biztosítani[4].

2.6.4. Mikrohullámú sugárzással végzett glikolízis

Mikrohullámú sugárzás alkalmazását a hagyományos fűtési módszerek helyett Pingale és Shukla tanulmányozta. Mikrohullámokkal történő fűtés –azonos egyéb körülmények mellett– drasztikusan, 8 órától 35 percre csökkentette a glikolízis teljes végmeneteléséhez szükséges reakcióidőt, de nem növelte a BHET-hozamot. Hatékonyabb katalizátorok és mikrohullámú sugárzás egyidejű használatával lehetne a BHET hozamot növelni a reakcióidő csökkenése mellett. Cho nem vizes-közegű glikolízist végzett alkáli katalizátorral és mikrohullámú sugárzással. A célja a reakcióidő csökkentése és gazdaságosan megvalósítható eljárás kifejlesztése volt. Az eredmények azt mutatták, hogy az alkáli-koncentráció és a besugárzási idő a meghatározó paraméterek az eljárás hatékonyságának alakulásában. A besugárzási idő azért fontos, mert az biztosítja a rendszer hőmérsékletét. Chaudhary poliészter-poliolok előállítását vizsgálta PET-ből kiindulva, különböző molekulatömegű diol-reagenseket, mikrohullámú sugárzást és cink-acetát katalizátort (0,5 tömeg%-ban) alkalmazva. A kutatás eredményeként megállapította, hogy azonos mértékű depolimerizáció lényegesen rövidebb idő alatt érhető el mikrohullámokkal mint hagyományos fűtési eljárásokkal, a reakcióidő fél órára csökkent 8-9 órától[4].

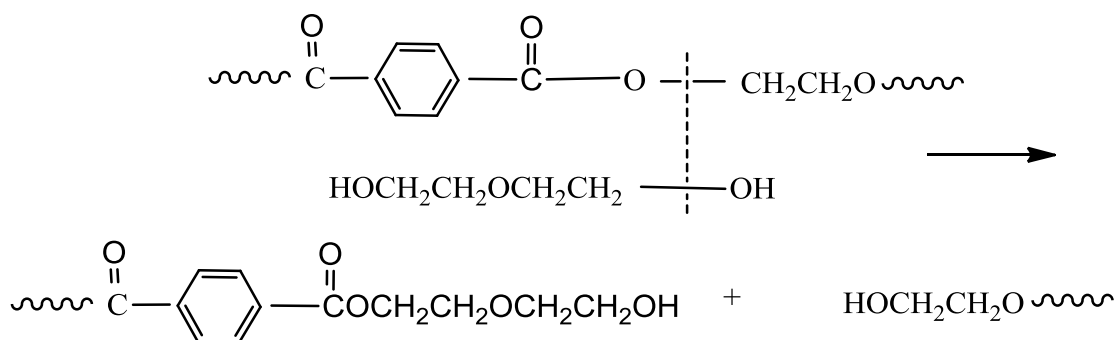
2.6.5. A reakciókörülmények hatása a glikolízis termékére

2.6.5.1. A reagens mennyiségének hatása a glikolízis termékére

Halacheva és Novakov PET polimer dietilén-glikollal (DEG) történő alkoholízisével keletkezett poliészter-poliolok szerkezetét és tulajdonságait tanulmányozták. A kutatás a reakció időtartamának és a PET : DEG mól-arányának a poliészter-poliolok funkcióscsoportjaira és szerkezetére gyakorolt hatását vizsgálta, valamint a PET alkoholízisének mechanizmusát és kinetikáját jellemezte.

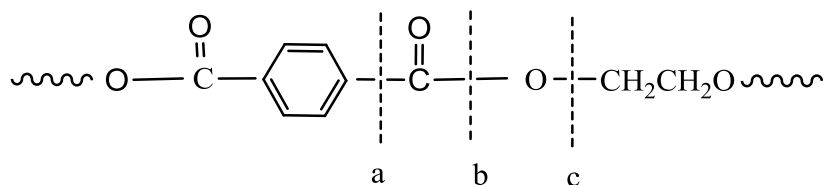
A PET dietilén-glikollal történő alkoholízise a 2.9 ábra szerint játszódik le.

2.9 ábra A PET reakciója dietilén-glikollal



Az alkoholízis a PET átésztereződéséből és a polimer lánc bomlásából áll, mely a PET molekulatömegének csökkenését eredményezi. A PET bomlása magas hőmérsékleten három kötés(2.10 ábra a.b.c.) felszakadásával lehetséges.

2.10 ábra A PET bomlásakor lehetségesen szakadó kötések



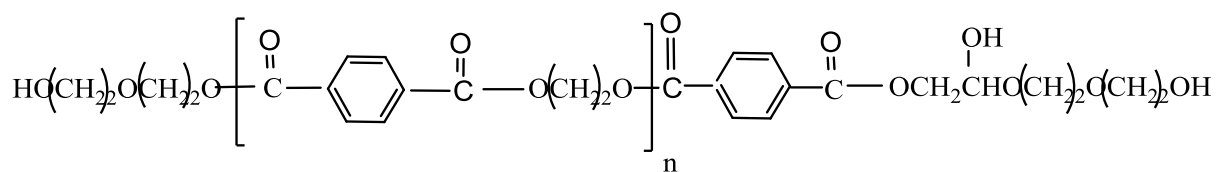
A PET kémiai bontásakor valamilyen glikolt alkalmazva reagensként a keletkező oligoészterek két hidroxil- végcsoporttal rendelkeznek, például oligoészter-diolok jönnek létre. Néhány konkurens reakció is lejátszódhat az alkoholízis során, így a PET termikus oxidáció általi bomlása, a DEG oxidációja vagy etilén-glikolból acetaldehid és víz keletkezése.

A reakciókat a kutatás során refluxhűtővel és keverővel ellátott háromnyakú lombikban hajtották végre, 230 °C-os hőmérsékleten. A terméket etil-acetátban oldották, hexánnal kicsapták az oldatból és vákuum alatt szárították. Az alkalmazott PET : DEG mól-arányok 1:100, 1:120, 1:160, 1:250 voltak, a reakciók időtartama pedig 1, 2, 3 és 4 óra.

A kísérleteket eredményeként megállapították, hogy a termék végső molekulatömege csökken a felhasznált DEG mennyiségének növekedésével. A legnagyobb DEG felesleget alkalmazva, azaz 1: 250 PET : DEG mól-arány esetén a keletkezett oligoészterek számszerinti átlagos molekulatömege 50-szer kevesebb a kiindulási PET-hez képest és gyakorlatilag független a reakcióidőtől. A többi PET : DEG mól-aránnyal végrehajtott lebontás esetén az optimális reakcióidő 3 h körül volt.

A termékek hidroxil-csoport tartalmát vizsgálva megállapították, hogy a degradáció típusa a PET : DEG mól-aránytól függ, amint az várható volt a DEG feleslegének növekedése magasabb hidroxil-csoport tartalmú oligomereket eredményez. Nagy feleslegben alkalmazva a DEG-et (PET : DEG 1: 160 és 1: 250 mól-arányoknál) az alkoholízis olyan mechanizmussal játszódik le, mely a feltételezett láncvégi kettőnél több hidroxil-csoporttal rendelkező oligoésztereket eredményez (2.11 ábra).

2.11 ábra Nagy DEG feleslegnél keletkező oligoészter-diolok szerkezete



$$n = 1-4$$

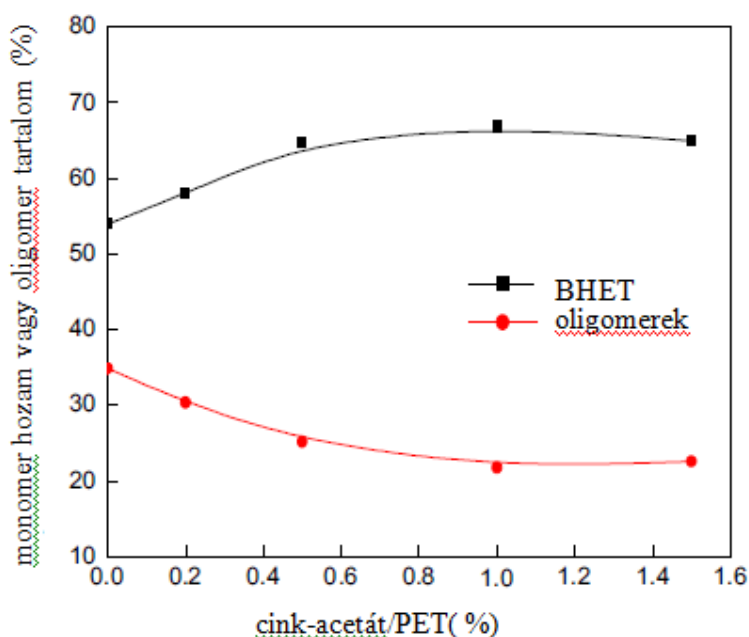
Korábbi irodalmak a szekunder hidroxil-csoportok kialakulását oxidatív bomlás lejátszódásának tulajdonították. Halacheva és Novakov kutatása során azonban a különböző PET : DEG mól-arányokkal készült termékek IR spektrumán csak nagy DEG felesleg esetén (PET : DEG 1: 160 és 1: 250 mól-arányoknál) jelent meg a szekunder hidroxil-csoportoz tartozó elnyelési sáv, amely azt bizonyítja, hogy nem az oxidatív bomlás okozza ezen csoportok létrejöttét.

A poliészter-poliolok közül a PET : DEG 1: 160 mól-aránnyal készült anyag esetén mérték a legmagasabb savszámot, ezt a PET bontása során létrejött benzaldehid végcsoportok karboxil-csoportokká való oxidálásával magyarázzák. PET : DEG 1: 250 mól-aránynál megfigyelhető savtartalom csökkenést az okozza, hogy a karboxil- csoportok egy része átésztereződik a nagy feleslegben jelenlevő DEG miatt[5].

2.6.5.2. A katalizátor mennyiségének hatása a glikolízis lejátszódására

Az előző fejezetben bemutatott kísérletek végrehajtásához nem alkalmaztak katalizátort, a cél a reagens hatásának vizsgálata volt. Xi és társai etilén-glikollal bontottak kémiailag PET hulladékot 2:1 EG:PET tömegarányt és három órás reakcióidőt alkalmazva 196 °C-on. A glikolízis reakciókat a PET 0-0,2-0,5-1-1,5 tömeg%-ának megfelelő cink-acetát katalizátor jelenlétében hajtották végre. Tapasztalataik a 2.12 ábrán láthatók, amelyek összhangban vannak a tanszéki kutatások eredményeivel [6]. A monomer hozam 1%-os katalizátor mennyiségig növekszik[7].

2.12 ábra A katalizátor/PET tömeg-arány hatása a BHET hozamra és az oligomer tartalomra



2.6.5.3. A glikolízis kinetikája

Az alkoholízis a PET láncok véletlenszerű hasadásával megy végbe, melynek következtében oligomerek jönnek létre. A 2.10 ábrán látható *a)* és *b)* kötések szakadnak fel a leggyakrabban. Jó közelítéssel megállapítható, hogy az alkoholízises bontás bekövetkezése nem függ a kötések láncon belüli helyzetétől. Az alkoholízis mint elsőrendű reakció kinetikáját vizsgálva a kutatók megállapították, hogy a reakció kezdeti szakaszában (1-60 percig) az alkoholízis a molekulatömeg drasztikus csökkenését okozza. A kiindulási 22 000-es számszerinti átlagos molekulatömegű PET polimerből 600-1000 molekulatömegű oligoészterek keletkeznek.

Az alkalmazott DEG mennyiségének növekedése az alkoholízis sebességének növekedését okozza és szekunder hidroxil-csoportokkal rendelkező oligomerek keletkezéséhez vezet. A jelenség magyarázata, hogy a DEG nagy feleslege miatt az alkoholízis egy komplex, reverzibilis és konkurens reakciókból álló reakció-utón megy végbe. A keletkező oligomerek szekunder hidroxil-csoportot is tartalmaznak a láncvégi csoportokon kívül, így 420-550 számszerinti molekulatömegű oligoészter-triolok keletkeznek.

A kutatók célja víz-alapú PUR szintéziséhez felhasználható lineáris oligoészter - diolok előállítása volt, így a PET : DEG 1: 100 és 1: 120 mól-arányokkal készült termékek a legelőnyösebbek, melyek konszekutív elsőrendű reakciók eredményeként, lineáris, láncvégi hidroxil-csoportokat tartalmazó, 500-650 számszerinti molekulatömegű oligoészterek[5].

2.6.6. A poliészter-poliolok felhasználása

A nem a PET teljes lebontásig végzett glikolízis termékei a poliészter-poliolok, amelyek gyakran alkalmazott alapanyagai a poliuretán és a poliuretán alapú festékeknek gyártásának. Hagyományosan az erre a célra felhasznált poliészter-poliolokat alifás(esetleg aromás) diolok vagy aromás (ritkábban alifás) di- és polikarbonsavak polikondenzációs reakciójával állítják elő. A PET széleskörű alkalmazása, a belőle nagymennyiségben keletkező hulladék miatt igen kedvező lenne az előbb említett poliészter-poliol alapanyagokat PET hulladékból előállítani, mely glikolízises kémiai lebontással lehetséges. Az eljárás gyakorlati alkalmazása többek között a textiliparban lehetséges, mivel a PET-szálgyártás selejtjei, hulladékai nem használhatók fel újra szálhúzásra a gyártási láncban, viszont átalakíthatók alkoholízises reakció által poliészter-poliolokká. Vízalapú poliuretán gyártásához lineáris szerkezetű, hidroxil végcsoporttal rendelkező és 10 mg KOH/g -nál kisebb savszámú poliészter-poliolokra van szükség[5]. Lehetséges továbbá a poliészter-poliolokból poliuretán habot és festékek filmképző anyagát is előállítani.

A glikolízis termékeiként keletkező poliészter-poliolok felhasználhatók még ezen kívül különböző gyanták: epoxi-, telítetlen poliészter-, alkid-, melamin-formaldehid gyanták, textil-színezékek és a textilipari finiseléshez szükséges lágyítók előállítására[8]. A poliészter-poliolok alkalmazhatóságát limitáló tényező a nem kívánatos gyűrűs oligomerek képződése a PET lebontásakor, mely csökkenti a termék funkcionalitását, a reakcióra képes hidroxil-csoportok mennyiségét[9]. A káros mellékreakció elkerülésére fontos a glikolízis optimális körülményeinek tanulmányozása. A poliészter-poliolok PET hulladék glikolízisével történő előállítása fontos kutatási terület a hulladékgazdálkodásban és a környezetkímélő anyagfelhasználásban betöltött szerepe miatt.

3. Kísérleti rész

3.1. Felhasznált anyagok

PET darálék

A PET darálék kommunális szelektív gyűjtésből származó PET hulladék, fehér és kék színű, kb. 1mm vastag, 1 cm²-nél kisebb méretű szemcsékből állt. Csekély mennyiségű, sötét színű szilárd szennyeződést tartalmazott.

Pluriol 200 (BASF) (PEG200) 200 g/mól átlagos móltömegű polietilén-glikol

Diethylén-glikol (DEG) (Sigma-Aldrich)

Cink acetát Zn(OAc)₂ x 2H₂O (Lach:Ner) Katalizátorként felhasznált anyag.

3.2. A lebontások kivitelezése

A végrehajtott lebontási reakciókat 200 g/mól átlagos móltömegű polietilénlikollal dietilénlikollal és ezek különböző arányú keverékeivel végeztem.

A korábbi tapasztalatok alapján a PET hulladék alkoholízise során leghatékonyabbnak bizonyult cink-acetát katalizátort használtam 210°C-os reakcióhőmérsékleten. A katalizátor minden lebontás esetén a PET 0,88 mól%-a volt. Reagensként kétféle alkoholt, dietilénlikolt és 200-as molekulatömegű polietilénlikolt használtam. A reakciók során a kétféle alkoholt önmagában, illetve vegyes lebontások esetén együttesen is alkalmaztam. A PET: öszsreagens mólarány 1 : 1, és 1 : 1,2 volt.



A lebontási reakciókat 250 ml-es négynyakú gömblombikban hajtottam végre (3.1 ábra). Először összeszereltem a készüléket, azaz hőmérővel, refluxhűtővel, argon gáz bevezetéssel és mechanikus keverővel láttam el a lombikot. A fűtéshez elektromos fűtőkrátert használtam, amelyen a fűtés intenzitása három fokozatban szabályozható. Ezután bemértem a szükséges komponenseket. Az argon bevezetés kis sebességgel történt, hogy a gáz ne vigye magával a reagens(ek) gőzét. Elindítottam a hűtővizet és kis fordulatszámmal a kevertetést. Végül bekapcsoltam a fűtést.

Törekedtem arra, hogy a felfűtési idők minden esetben hasonlóak legyenek. 180°C eléréséig a melegítőkrátert legnagyobb fokozaton használtam, majd közepes fokozatra állítottam, a megadott 210 °C-os reakcióhőmérsékletet pedig a kráter helyzetének változtatásával állítottam be. A kevertetést a felmelegítés közben fokozatosan nagyobb fordulatszámmal állítottam. A reakciót akkor tekintettem befejezettnek, amikor az összes PET feloldódott, homogénné vált az anyag, ill. az esetleg jelen levő szilárd szennyező szemcsék száma már nem csökkent. Ezután kikapcsoltam a fűtést, és az ömledéket kb. 130 °C-ra hagytam lehűlni. Leállítottam a kevertetést, a lombikot eltávolítottam a keverőről, lemértem a tömegét. A lombik tartalmát PP mintatartó edénybe öntöttem. A lombikot és a keverőt 30%-os NaOH oldattal tisztítottam refluxáltatás és kevertetés mellett. A 3.1 táblázat a lebontások során alkalmazott mól-arányokat, az ebből számított komponens-tömegeket és beméréseket tartalmazza.

3.1 táblázat Előírt és valósan bemért mennyiségek

Sor- szám	Mólarány PET:DEG:PEG200	Tömeg (g) PET		Tömeg (g) DEG		Tömeg (g) PEG200		Tömeg(g) katalizátor	
		előírt	bemért	előírt	bemért	előírt	bemért	előírt	bemért
1.	1 : 1 : 0	86,40	86,45	47,75	47,75			0,86	0,87
2.	1 : 1,2 : 0	70,00	70,02	46,43	46,50			0,70	0,70
3.	1 : 0 : 1,2	70,00	70,00			87,50	87,54	0,70	0,70
4.	1 : 0,8 : 0,4	70,00	69,98	30,95	30,94	29,17	29,16	0,70	0,72
5.	1 : 0,6 : 0,6	80,00	80,16	26,53	26,86	50,00	50,07	0,80	0,81
6.	1 : 0,4 : 0,8	80,00	79,58	17,69	17,71	66,67	66,89	0,80	0,80
7.	1 : 0,2 : 1	80,00	80,01	8,84	8,88	83,33	83,76	0,80	0,80

3.3. Vizsgálati módszerek

3.3.1. FTIR spekroszkópia

A Fourier-Transzformációs Infravörös Spektroszkópia (FTIR) olyan mérési módszer, amellyel a különböző infravörös tartományban fényt elnyelő anyagok abszorpciós spektruma felvehető. A spektrum segítségével az anyagi minőséget lehet jellemezni, de mennyiségi mérés is lehetséges a módszerrel. Az anyagi minőségre az elnyelési csúcsok helye jellemző, melynek alapja, hogy a különböző kémiai kötések jellemző hullámhosszú fénnel gerjeszthetők. Az FTIR mérések az MTA Természettudományi Kutatóközpontban készültek Bruker Tensor 27 típusú infravörös spektrofotométer használatával, 400–4000 cm⁻¹ hullámszámtartományban, KBr-os pasztillákban.

3.3.2. Gélpermeációs kromatográfia

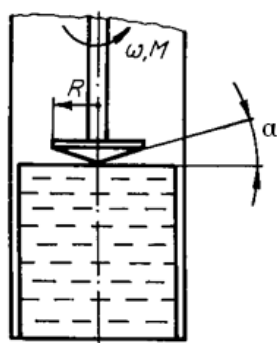
A gélpermeációs kromatográfias (GPC) analízis során a tetrahidrofurán eluent, a termosztátot (Jetstream 2 plus), a pumpát (Waters HPCL Pump 515) és az oszlopokat (Waters Styragel) a vizsgálathoz az MTA TTK AKI Polimer Kémiai Kutatócsoportja szolgáltatta. Az analízishez Agilent 1260 Infinity RI és viszkozitás detektort alkalmaztunk, a kiértékelés WinGPC szoftverrel történt univerzális kalibrációt alkalmazva.

3.3.3. Viszkozimetria

A minták viszkozitását Rheotest 2 RV2 rotációs viszkoziméterrel mértem, temperáló berendezéssel biztosítva a vizsgálati hőmérsékleteket. A berendezés egyaránt alkalmas koncentrikus henger- és kúp-lap- elrendezésű mérésekre, én az utóbbi elrendezést használtam. A méréseket 18- 20 -25 °C-on végeztem.

A rotációs viszkozimetria a párhuzamos síklapok közötti folyás elvét alkalmazza. A módszerrel viszonylag kis nyírássebesség tartományban végezhető a mérések, az általános viszkozitásgörbe felső szakaszán. A kúp-lap az egyik leggyakrabban használt elrendezés, a kúp szöge igen kicsi ($< 10^\circ$). Az elrendezés hátránya a fellépő szélhatás, amikor az anyag kitüremkedik a lapok közül. Hőérzékeny anyagok mérése csak korlátozottan lehetséges ezzel a berendezéssel. A kúp-lap elrendezést a 3.2. ábra mutatja.

3.2 ábra Kúp-lap elrendezés



3.2 táblázat reológiai mennyiségek számítása

Nyírófeszültség	$\tau = \frac{3 M}{2 \pi R^3}$
Nyírássebesség	$\gamma = \frac{\omega}{\alpha}$
Viszkozitás	$\eta = \frac{3 \alpha}{2 \pi R^3} \frac{M}{\omega}$

M: forgatónyomaték, ω : szögsebesség, R, α : a berendezés geometriai paraméterei (3.2 ábra)

4. Eredmények és értékelésük

4.1. A lebontások értékelése

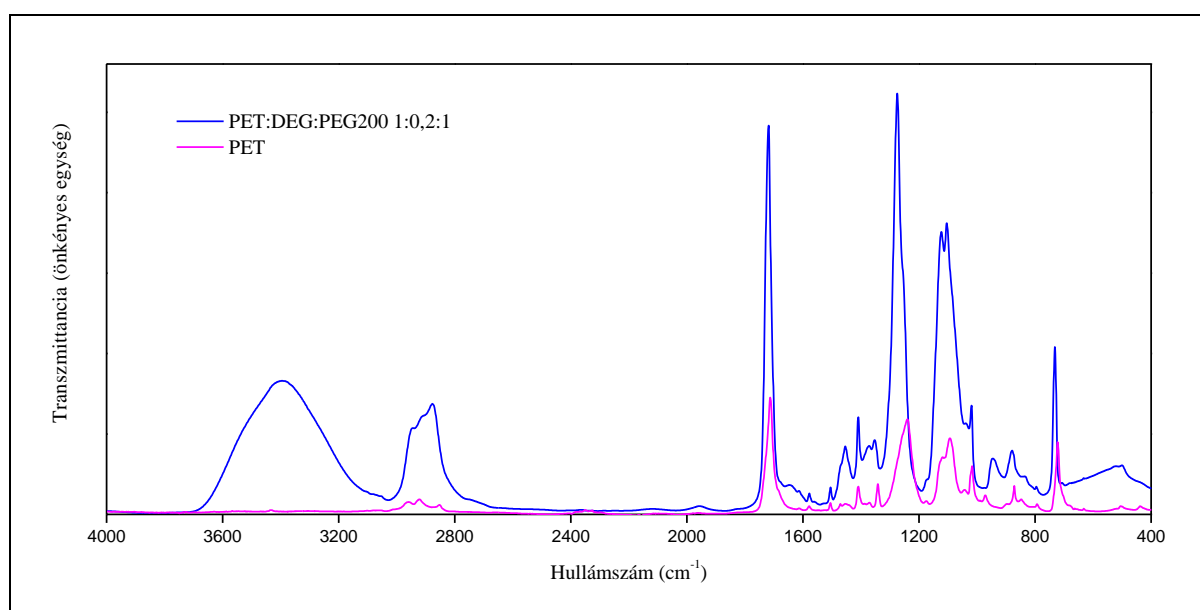
A PET hulladék lebontását mindaddig végeztem, amíg szilárd anyag nem volt a reakcióelegyben. A lebontási kísérletek pontos körülményeit Függelék tartalmazza. Általánosan megállapítható, hogy az alkoholízishez legalább 180°C -os hőmérséklet szükséges. Az 1-5. lebontások esetén a reakció végbement a kitűzött 210°C -os reakcióhőmérséklet elérése előtt, a fűtés elindítását követő fél órán belül. A 6. és 7. lebontás viszont 122 és 90 percig tartott. A lebontások során végzett megfigyeléseimet a Függelék F1-F7 táblázatai tartalmazzák.

4.2. Az előállított poliészter-poliolok jellemzése

4.2.1. FTIR spektroszkópia

Az elkészült minták FTIR spektrumát Kissné Dr. Erőss Klára: Az infravörös spektroszkópia analitikai alkalmazása című könyve[10] segítségével értékeltem ki. A vizsgált anyagok spektrumait összehasonlítva megállapítható, hogy az egyes csoportokhoz tartozó elnyelési sávok hasonló hullámhossz értékeknél jelentkeznek. Az anyagok kémiai szerkezete tehát igen hasonló, hiszen a kiindulási PET hulladék poliészter, a keletkezett termékek pedig poliészter-poliolok. Ez elsősorban a lebontás termékeiben hidroxil-csoportok és új észter kötések megjelenésével jár együtt. A továbbiakban a kiindulási PET-hulladék, a reagensek és a keletkezett poliészter-poliolok FTIR-spektrumát hasonlítom össze. Az értékelés során az 7. számú reakció (PET:DEG:PEG200 1:0,2:1) termékének spektrumát és a PET, valamint a reagensek spektrumát hasonlítottam össze (3.3 ábra).

3.3 ábra A PET/DEG/PEG200 1/0,2/1 termék és a PET FTIR spektruma



Hidroxil-csoport

- ν_{OH} hidroxil csoport vegyértékrezgése

várható tartomány: 3600-3100 cm^{-1}

A poliészter-poliol termék esetén nagy OH elnyelési sáv figyelhető meg, a PET esetén ez a sáv nem jelenik meg, mivel a hosszú láncokból felépülő polietilén-tereftalát polimerben csak igen csekély mennyiségű láncvégi hidroxilcsoport található.

- $\delta_{OH_{ip}}$ hidroxil csoport síkban deformációs rezgése

várható tartomány: 1400-1250 cm^{-1}

A termékben a hidroxil-csoport síkbeli deformációs rezgését nehezen lehet azonosítani, mert az O-C csoport vegyértékrezgése ezeket az elnyelési sávokat átfedi.

$-\delta_{OH_{op}}$ hidroxil csoport síkra merőleges deformációs rezgése

várható tartomány: $1000-200\text{ cm}^{-1}$

A termékben 945 cm^{-1} -nél van elnyelés, ami a hidroxil-csoport síkra merőleges deformációs rezgésének felelhet meg.

A PET esetén sem síkban, sem síkra merőleges OH deformációs rezgés nem figyelhető meg.

Metilén-csoport:

$-\nu(CH_2_{si})$ metilén csoport szimmetrikus vegyértékrezgése

várható tartomány: $2853 \pm 10\text{ cm}^{-1}$

A $\nu(CH_2_{si})$ vegyértékrezgés a PET-ben 2853 cm^{-1} -nél, míg a termékben 2876 cm^{-1} -nél található, azaz eltolódás történt a nagyobb hullámszámok felé. A hidroxilcsoportokhoz kapcsolódó metilén csoportok nagyobb energiával rendelkeznek. A termékként keletkező poliészter-poliol számos OH-csoportot tartalmaz, így a metilén-csoportokhoz tartozó sávok a termékben a PET-hez képest nagyobb hullámszámmal jelentkeznek, ez okozza az eltolódást.

$-\nu(CH_2_{as})$ metilén csoport aszimmetrikus vegyértékrezgése

várható tartomány: $2926 \pm 10\text{ cm}^{-1}$

A PET-ben a $\nu(CH_2_{as})$ vegyértékrezgés 2926 cm^{-1} hullámszámmal jelenik meg, míg a termékben ugyanehhez a rezgéshez egy eltolódott, szélesebb sáv tartozik.

$-\delta(CH_2_{si, ip})$ metilén csoport szimmetrikus, síkban deformációs rezgése, "ollózó rezgés"

várható tartomány: $1485-1445\text{ cm}^{-1}$

A metilén csoportok síkban deformációs, ú.n. ollózó rezgése a termékben és a PET-ben is $1430-1490$ hullámszám tartományban jelenik meg.

$-\delta(CH_2_{as, ip})$ metilén csoport aszimmetrikus, síkban deformációs rezgése, "kaszáló rezgés"

várható tartomány: $1050-720\text{ cm}^{-1}$, éles, intenzív sáv.

A metilén csoport aszimmetrikus, síkban deformációs, ú.n. kaszáló rezgését átfedik az aromás gyűrű metin csoportjainak síkra merőleges deformációs rezgései $900-690\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban.

$-\delta$ (CH_2 as, op) metilén csoport aszimmetrikus, síkra merőleges deformációs rezgése, "torziós rezgés"

várható tartomány: $1300-1190\text{ cm}^{-1}$

A metilén csoport aszimmetrikus, síkra merőleges deformációs rezgése, ú.n. torziós rezgés a PET esetén 1240 cm^{-1} -nél jelenik meg, ennek megfelelője a termékben nehéz azonosítani, mert lehet, hogy az észtercsoport C-O-C kötésére jellemző aszimmetrikus vegyértékrezgés elfedi.

$-\delta$ (CH_2 si, op) metilén csoport szimmetrikus, síkra merőleges deformációs rezgése, "bólogató rezgés"

várható tartomány: $1350-1240\text{ cm}^{-1}$

A metilén csoport szimmetrikus, síkra merőleges deformációs rezgése, ú.n. bólogató rezgés a PET esetén 1240 cm^{-1} -nél jelenik meg, ennek megfelelője a termékben nehéz azonosítani, mert lehet, hogy az észtercsoport C-O-C kötésére jellemző aszimmetrikus vegyértékrezgés elfedi.

Metin-csoport:

Az aromás csoportban található metincsoportok vegyértékrezgése a $3150-3000\text{ cm}^{-1}$ közötti tartományban várható, nagyon gyenge sávok, kis intenzitással. Az általam vizsgált spektrumokon kis intenzitásokkal kimutatható.

$-\delta$ ($CHAr$, op) aromás metin csoport síkra merőleges deformációs rezgése

várható tartomány: $900-690\text{ cm}^{-1}$

Az aromás gyűrű metin csoportjainak síkra merőleges deformációs rezgései $900-690\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban jelennek meg nagy intenzitással. A PET esetében ez 722 cm^{-1} -nél van, a termékek esetén pedig a nagyobb hullámszám felé tolódott el.

Karbonil-csoport:

ν ($C=O$) karbonil-csoport vegyértékrezgési sávja várható tartomány: $1750-1730\text{ cm}^{-1}$

Az észter karbonil-csoportjának vegyértékrezgése a PET esetén 1713 cm^{-1} hullámszámnál jelenik meg. Ez a sáv a termékénél eltolódott 1719 cm^{-1} -re és kiszélesedett. Ez azt jelenti, hogy a kémiai reakció következtében többféle észter-csoport keletkezett.

Észteres oxigén-csoport:

ν (C-O-C *si*) észteres oxigén-csoport szimmetrikus vegyértékrezgési sávja

várható tartomány: 1150-1000 cm^{-1} , gyenge.

A termékben széles, intenzív, a PET-hez képest eltolódott sáv, 1123 és 1106 cm^{-1} -nél jelentkező csúcsokkal.

ν (C-O-C *as*) észteres oxigén-csoport aszimmetrikus vegyértékrezgési sávja

várható tartomány: 1300-1150 cm^{-1} , intenzív

Az észter csoport C-O-C csoportjának aszimmetrikus vegyértékrezgése a PET esetén 1259 és 1240 cm^{-1} hullámszámnál csúccsal rendelkező intenzív sávként detektálható. Ez a sáv a termékben eltolódott és kiszélesedett, a csúcsok 1275 és 1254 cm^{-1} -nél jelentkeznek. Ez azt jelenti, hogy több poláris csoport van a termékben és különböző oligomer-észterek. (Az észteres oxigén- csoporthoz tartozó sáv átfed az ugyanitt megjelenő metilén csoport szimmetrikus, síkra merőleges deformációs rezgésével.)

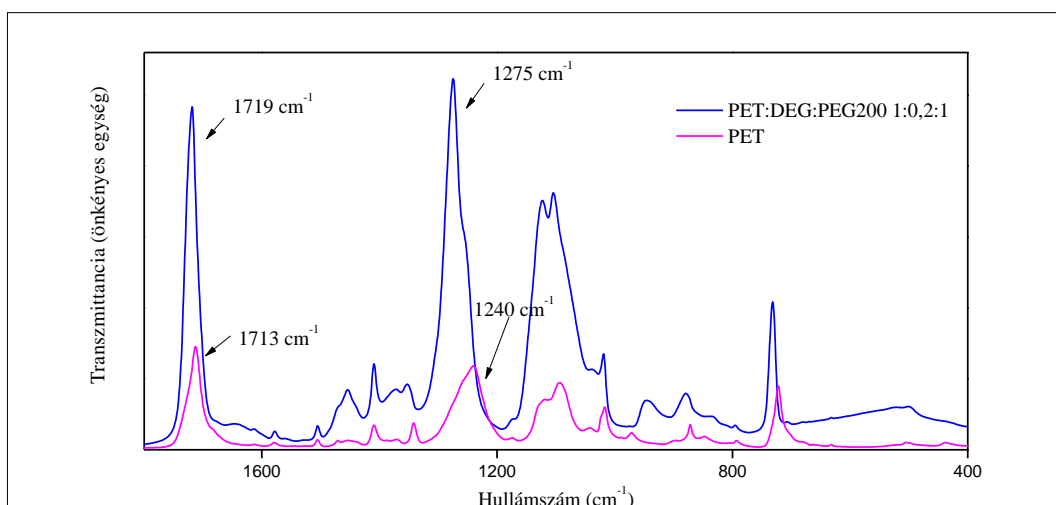
Primer alkohol:

ν (C-O-(H)) vegyértékrezgési sáv

várható tartomány: 1080-1000 cm^{-1}

A PEG200 és DEG reagensekben kimutatható, a termékben a ν (C-O-C *si*) csúcsa átfedi.

3.4 ábra PET/DEG/PEG200 1/0,2/1 termék és a PET FTIR spektruma az 1800-400 cm^{-1} hullámszám-tartományban



4.2.2. Gélpermeációs kromatográfias vizsgálatok

A kromatográfias eredmények alapján a különböző reagens-arányokkal készült termékek molekulatömeg-eloszlása igen hasonló. A 3.3 táblázat az átlagos molekulatömeg értékeket (M_n : számszerinti-, M_w : tömegszerinti-molekulatömeg) és a polidiszperzitást (M_w/M_n) tartalmazza.

3.3 táblázat GPC-vel analizált minták szám- és tömeg szerinti átlag molekulatömeg értékei, valamint polidiszperzitás adatai

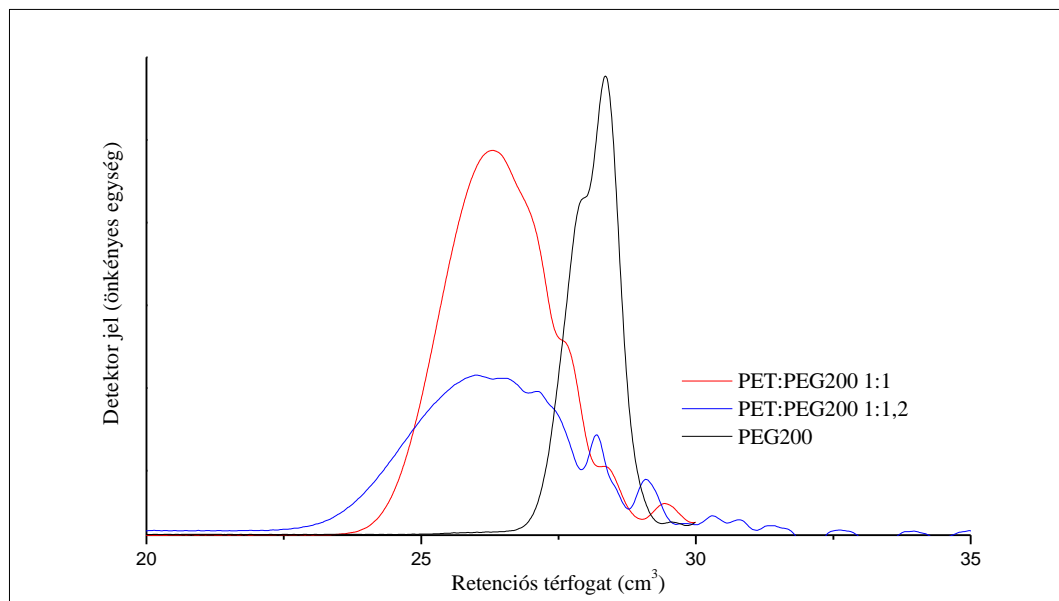
Lebontás sorszama	PET:DEG:PEG200 mól-arány	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n
1.	1 : 1 : 0	190	1200	6,49
2.	1 : 1,2 : 0	130	950	7,52
3.	1 : 0 : 1,2	120	950	8,26
4.	1 : 0,8 : 0,4	180	1100	6,35
5.	1 : 0,6 : 0,6	150	820	5,34
6.	1 : 0,4 : 0,8	180	930	5,06
7.	1 : 0,2 : 1	160	940	5,82
*	1 : 0 : 1	390	890	2,27

*korábbi lebontásból származó anyag

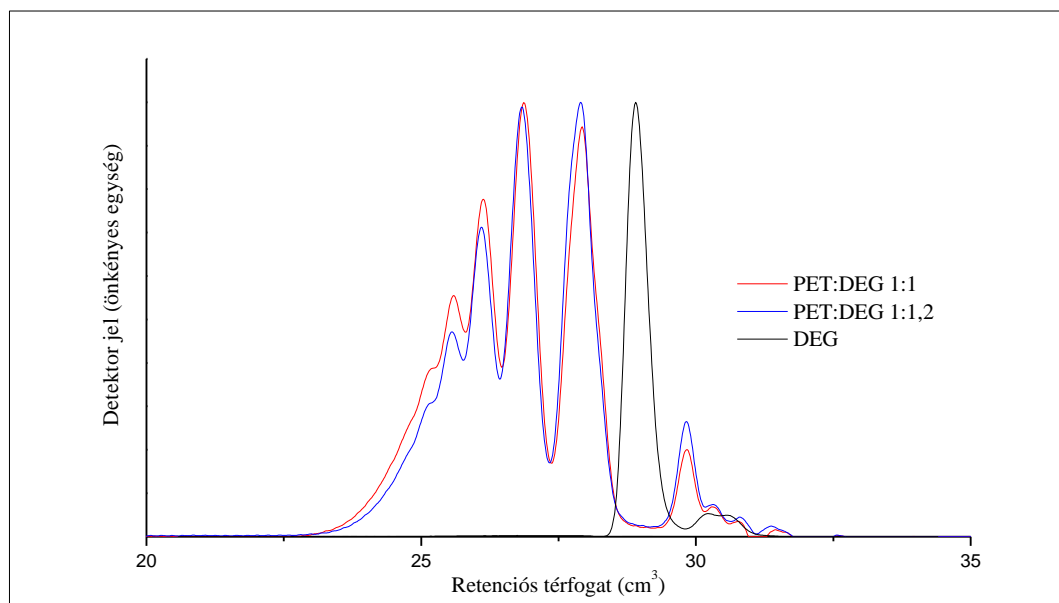
A molekulatömeg-értékekből megállapítható, hogy a PET alkoholízise jelentős mértékű molekulatömeg-csökkenést eredményezett. Az egyes lebontási termékek molekulatömegei viszonylag közel esnek egymáshoz.

A 3.5-3.6. ábrák a nem-vegyes lebontással készült termékek és az alkohol reagensek gélpermeációs kromatogramjait hasonlítják össze.

3.5 ábra A PEG200 reagenssel készült termékek és a PEG200 reagens gélpermeációs kromatogramja



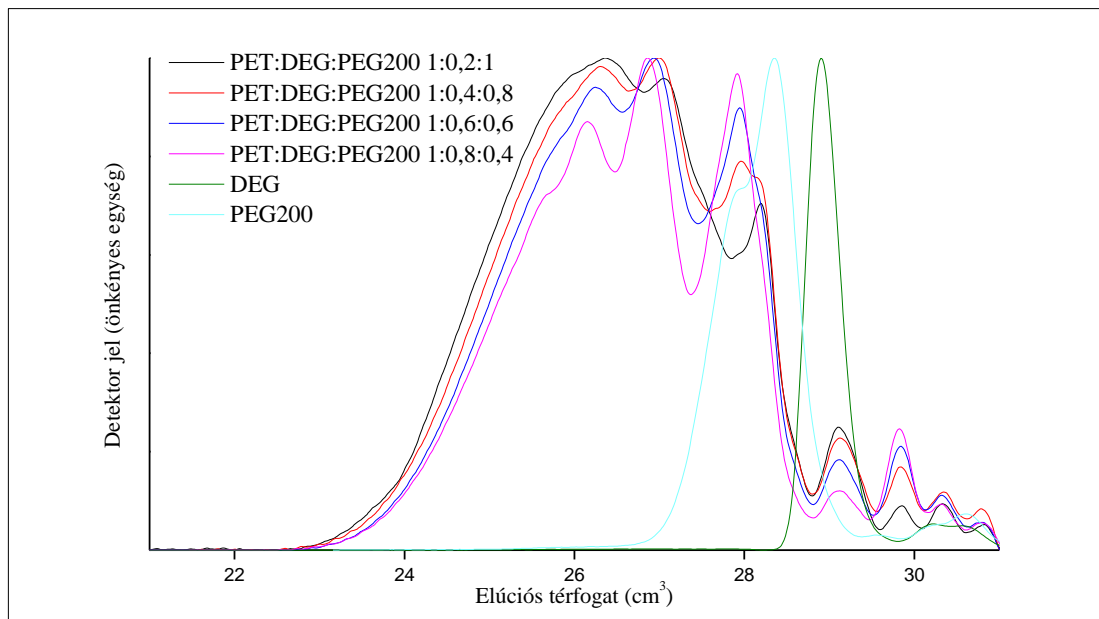
3.6 ábra A DEG reagenssel készült termékek és a DEG reagens gélpermeációs kromatogramja



A 3.5-3.6 ábrákon látható, hogy az alkohol reagensek egyik termékben sem mutathatók ki, tehát teljesen elreagáltak a PET lebontása során. A DEG reagenssel készült poliészter-poliolok kromatogramjai polimodálisak.

A vegyes lebontások gélpermeációs kromatogramjait a 3.7 ábra tartalmazza.

3.7 ábra A vegyes alkoholízissel készült poliészter-poliolok gélpermeációs kromatogramja

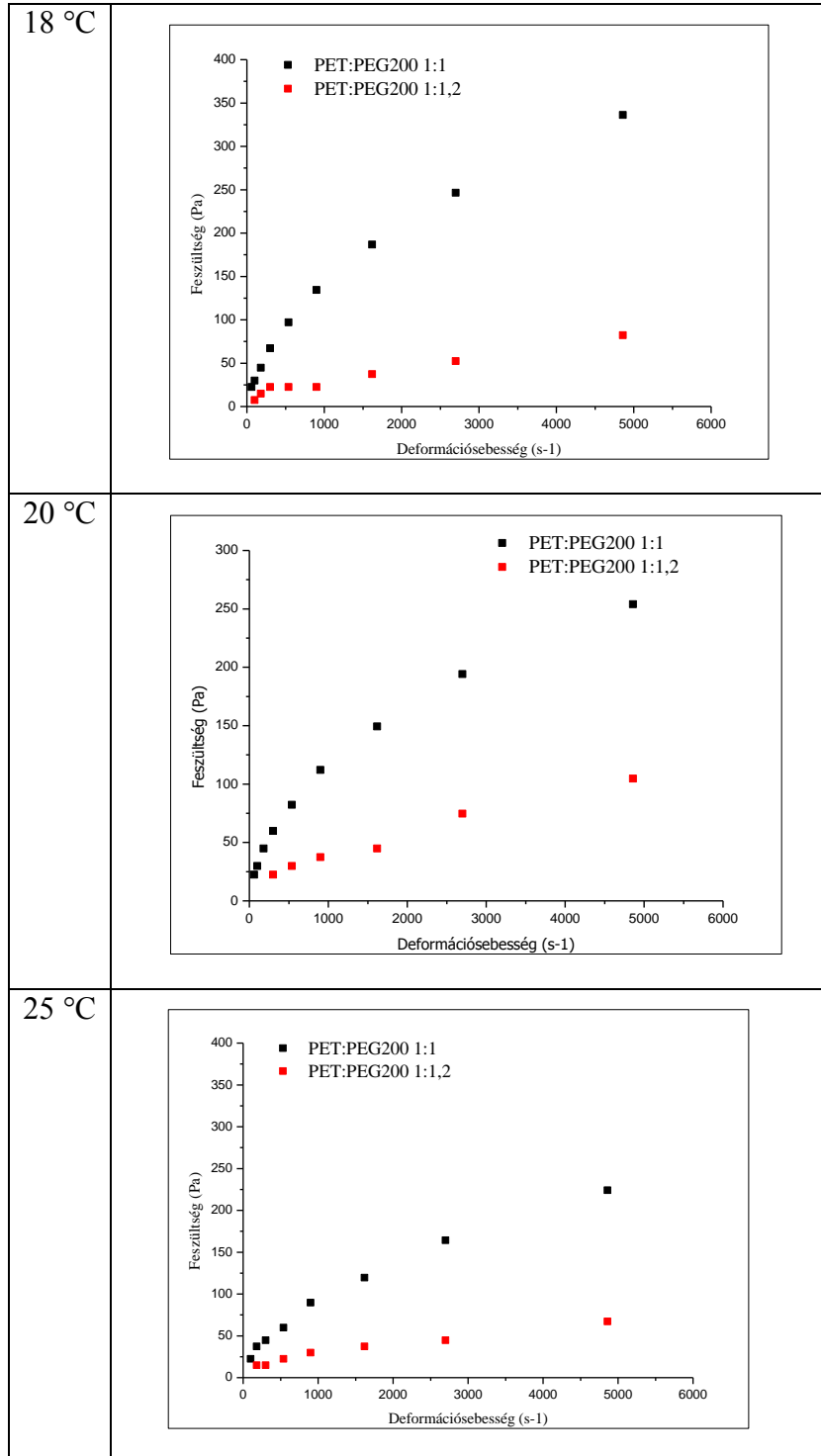


A 3.7 ábráról leolvashatjuk, hogy a polietilén-glikol elreagált, azaz nem mutatható ki. Kevés dietilén-glikol a vegyesen lebontott poliészter-poliolokban. Kimutatható, de nagyrésze elreagált. A görbék polimodálisak, a legjobban elkülönülő, intenzív csúcsokkal a PET:DEG:PEG200 1: 0,8 : 0,4 poliészter-poliol görbéje rendelkezik.

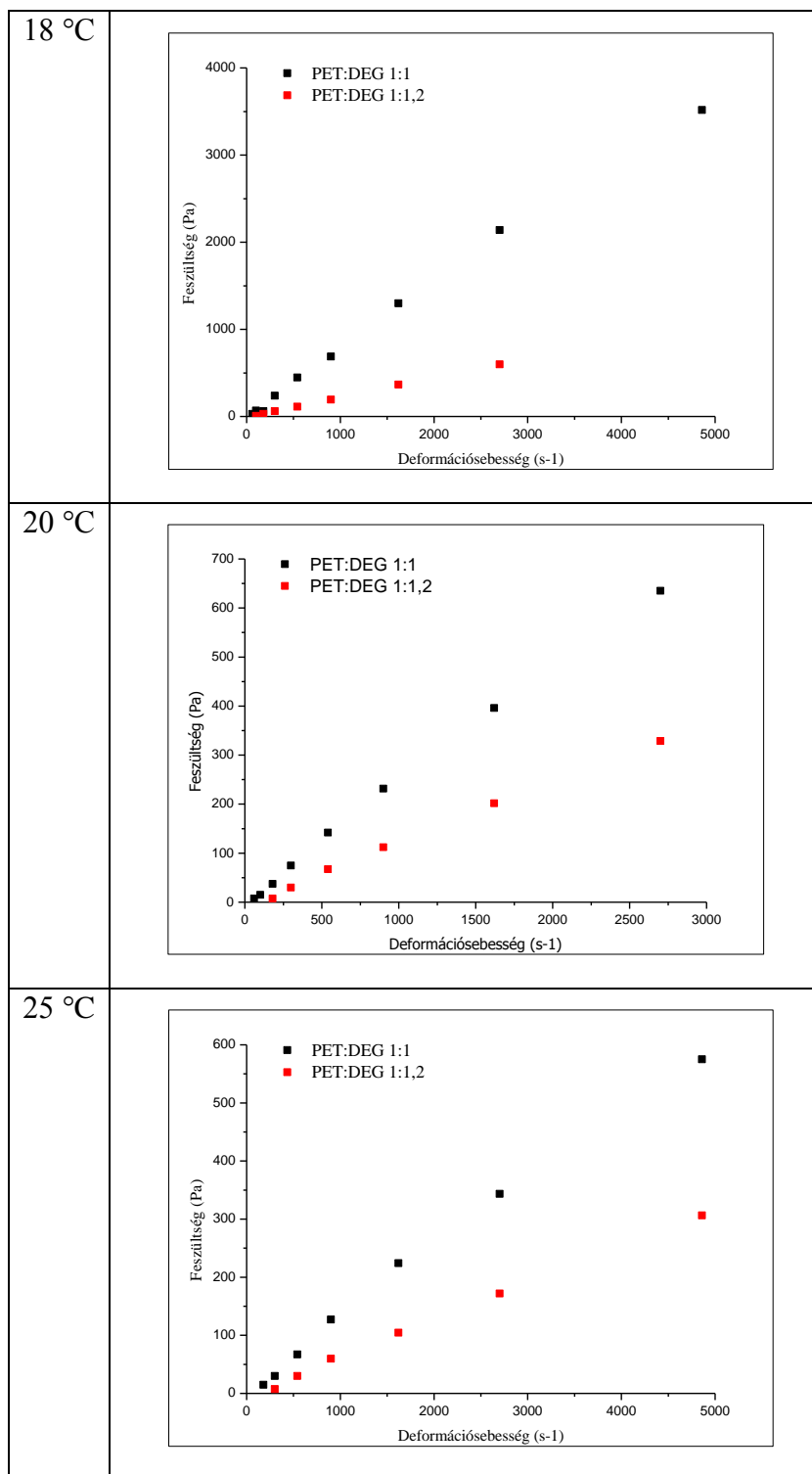
4.2.3. Viszkozimetria

A következő táblázatokban a nem-vegyes lebontások (3.4-3.5 táblázat) és a vegyes lebontások (3.6 táblázat) termékeinek folyásgörbéit ábrázolom a három vizsgálati hőmérsékleten.

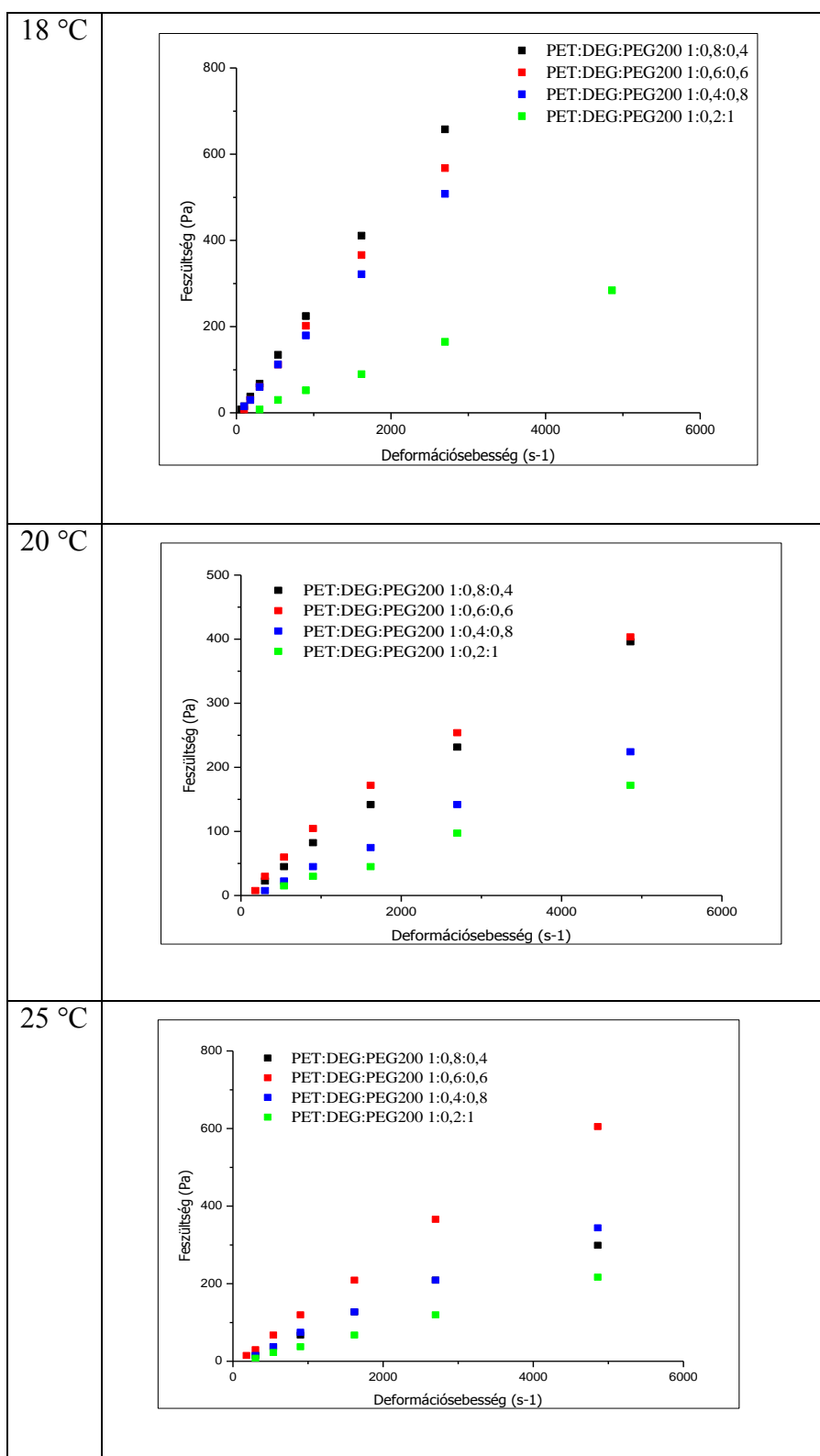
3.4 táblázat A nem-vegyes lebontással, PEG200 reagenssel előállított poliészter-poliolok folyásgörbéi



3.5 táblázat A nem-vegyes lebontással, DEG reagenssel előállított poliészter-poliolok folyásgörbéi



3.6 táblázat A vegyes lebontással előállított poliészter-poliolok folyásgörbéi



A folyásgörbék alapján a deformációsebesség és a feszültség összefüggés lineáris, így megállapítható, hogy egy kivétellel a poliészter-poliolok newtoni folyadékokként viselkednek. Az anyagok viszkozitása a folyásgörbékre illesztett egyenletek meredekségéből határozható meg az alábbi egyenlet alapján:

$$\text{nyírófeszültség(Pa)} = \text{viszkozitás (Pa.s)} * \text{deformációsebesség(1/s)}$$

A következő táblázatokban ismertetem az így számított viszkozitás értékeket.

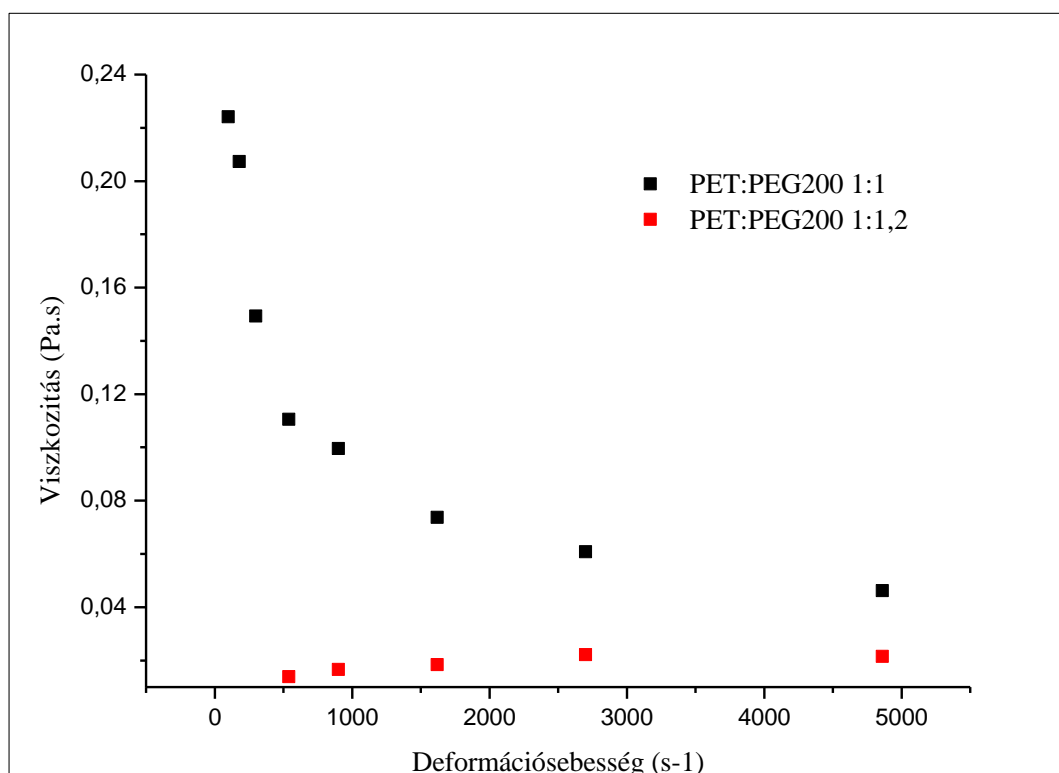
3.7 táblázat A nem-vegyes lebontással előállított poliészter-poliolok viszkozitás-értékei

Komponens-arány PET:DEG:PEG200	Viszkozitás 18 °C-on (Pa.s)	Viszkozitás 20 °C-on (Pa.s)	Viszkozitás 25 °C-on (Pa.s)
1 : 0 : 1,2	0,0185	0,0242	0,0160
1: 1 : 0	0,7880	0,2396	0,1222
1: 1,2 : 0	0,2212	0,1186	0,0632

A DEG reagens mól-arányának 1:1 –ről 1:1,2-re való növelése a viszkozitás csökkenését okozza, amely várható, mivel több reagens nagyobb mértékben degradálja a PET-et és kisebb molekulatömegű oligomerek keletkeznek.

A newtoni viselkedéstől eltér a PET:PEG200 1:1 reakciójából keletkezett poliészter-poliol. Mind a folyásgörbéje, mind a viszkozitásgörbéje pszeudoplasztikus anyagra utal. Így az egyenes illesztéssel meghatározott viszkozitás érték ebben az esetben nem releváns, mivel az anyag viszkozitása nem anyagi állandó, függ a nyírási viszonyoktól. Érdekes jelenség viszont, hogy a PET:PEG200 1:1,2 poliészter-poliol már newtoni viselkedést mutat.

3.8 ábra A PET:PEG200 1:1 és a 1:1,2 poliészter-poliol viszkozitás-görbéi 25 °C-on



A PEG 200-zal és DEG-gel készült vegyes lebontások termékeinek viszkozitás értékeit a 3.8 táblázatban foglaltam össze.

3.8 táblázat A vegyes lebontással előállított poliészter-poliolok viszkozitás-értékei

Komponens-arány PET:DEG:PEG200	Viszkozitás 18 °C-on (Pa.s)	Viszkozitás 20 °C-on (Pa.s)	Viszkozitás 25 °C-on (Pa.s)
1: 0,8 : 0,4	0,2460	0,0831	0,0665
1 : 0,6 : 0,6	0,2146	0,0881	0,1273
1: 0,4 : 0,8	0,1918	0,0475	0,0729
1: 0,2 :1	0,0586	0,0348	0,0441

A vegyes lebontások során a PET:össz-reagens mólarány minden esetben ugyanaz, azaz 1:1,2 volt. A DEG reagens PEG 200 javára történő csökkentése 18 °C-on csökkenő viszkozitást eredményezett. Ez a viselkedés 20 °C-on változott, nevezetesen a PET:DEG:PEG200 1,0:0,6:0,6 arány eredményezte a legnagyobb viszkozitást.

Magasabb hőmérsékleten, azaz 25 °C-on már a PET.DEG:PEG200 1,0:0,6:0,6 és a PET.DEG:PEG200 1,0:0,4:0,8 aránnyal készült poliészter poliol viszkozitása is meghaladta mind a legmagasabb, mind a legalacsonyabb DEG-tartalmú poliészter-poliolét. Ez valószínűleg az anyagban lévő fizikai kölesönhatások hőmérséklettel való változására vetethető vissza, amelynek kiderítése további kutatásokat igényel.

5. Összefoglalás

Dolgozatom témája poli(etilén-tereftalát) hulladék glikolízise és a keletkező poliészter-poliol termékek jellemzése. A glikolízishez kétféle reagenst, 200 g/mól átlagos móltömegű polietilén-glikolt és dietilén-glikolt használtam. A reagenseket önmagukban, illetve vegyes lebontások esetén együttesen-különböző mól-arányokban- alkalmaztam PET hulladék kémiai bontására. A reakciók során a komponensek arányát szisztematikusan változtattam, a termékek jellemzésekor kerestem az összefüggést a felhasznált reagensek, azok aránya és a termékek tulajdonságai között.

A Fourier Fourier-Transzformációs Infravörös Spektroszkópia eredményei azt mutatják, hogy az átészterezés végbement, a keletkezett termékekben hidroxil-csoportok és új észter-csoportok keletkeztek.

A géppermeációs kromatográfias vizsgálatokból megállapítható, hogy az előállított poliészter-poliolok molekulatömeg-eloszlása hasonló, mind szám szerinti, mind tömeg szerinti molekulatömegük alacsony, és hogy az alkalmazott alkohol reagensek a glikolízis során elreagáltak.

A viszkozitás mérések eredményeiből a poliészter-poliolok newtoni folyadékként történő viselkedésére következtettem, mely alól csak egy, a PEG200 reagenssel készült termék a kivétel, amely pszeudoplasztikus. Ez a viselkedés azonban a reagens mólarányának növekedésével megszűnik. A viszkozitást befolyásolja az alkalmazott reagens minősége, a DEG reagens alkalmazása a viszkozitás növekedését okozza. Nehéz a komponens-arányok és a viszkozitás alakulása között összefüggést találni, az össz-reagens arány növelése a viszkozitás csökkenését okozza. Az anyagok anomáliás viselkedésének tisztázására további kutatások szükségesek.

6. Irodalomjegyzék, köszönetnyilvánítás

- [1] C. Lorenzetti, P. Manaresi, C. Berti, G. Barbiroli: Chemical Recovery of Useful Chemicals from Polyester (PET) Waste for Resource Conservation: A Survey of State of the Art; *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 14, No. 1, January 2006
- [2] K. Troev, G. Grancharov, R. Tsevi, I. Gitsov: A Novel Catalyst for the Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate); *Journal of Applied Polymer Science* 90, (2003) 1148–1152
- [3] V. Sinha, M. R. Patel, J. V. Patel: PET Waste Management by Chemical Recycling: A Review, *Journal of Polymer and the Environment* 18 (2010) 8–25
- [4] A.M. Al-Sabagh et al., Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate, *Egypt. J. Petrol.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.001>
- [5] N. Halacheva, P. Novakov: Preparation of oligoester diols by alcoholic destruction of poly(ethylene terephthalate), *Polymer* Vol. 36, No. 4, (1995) 867-974
- [6] Oláh Szabolcs: PET hulladék kémiai lebontása értéknövelt termék előállítására, Szakdolgozat, 2011
- [7] G. Xi, M. Lu, C. Sun: Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate), *Polymer Degradation and Stability* 87 (2005) 117-120
- [8] S. M. Cakić, I. S. Ristić, M. M-Cincović, N. C. Nikolić, O. Z. Ilić, D. T. Stojiljković, J. K. B-Simendić: Glycolyzed products from PET waste and their application in synthesis of polyurethane dispersions, *Progress in Organic Coatings* 74 (2012) 115-124
- [9] S. M. Cakić, I. S. Ristić, M. M-Cincović, N. C. Nikolić, O. Z. Ilić, D. T. Stojiljković, J. K. B-Simendić, J. J. Csanádi, C. J. Miroslav, J. V. Stamenković: Glycolyzed poly(ethylene terephthalate) waste and castor oil-based polyols for waterborne polyurethane adhesives containing hexamethoxymethyl melamine, *Progress in Organic Coatings* 78 (2015) 357-368
- [10] Kissné Dr. Erőss Klára: Az infravörös spektroszkópia analitikai alkalmazása, Műszaki Kiadó, Budapest, 1974

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Vargha Viktóriának a dolgozatom elkészítésében nyújtott támogatásáért, Dr. Szarka Györgyinek a gélpermeációs kromatográfiás vizsgálatokért, Selmeci Józsefnek az infravörös spekroszkópiás vizsgálatokért. Megköszönöm a tanszéki munkatársaknak: Bende Ramónának és Erdőné Fazekas Ildikónak a laboratóriumi munkában kapott segítséget.

7. Függelék

F1. táblázat Az 1. lebontás tapasztalatai PET:DEG 1:1

Idő (min)	Anyag hőmérséklete (°C)	Kráter fűtési fokozata	Keverő fordulatszáma	Megfigyelés
0.	szobahőmérséklet	3	(50)	Az anyag még nem keverhető, fűtés indul
2		3	50	Az anyag keverhetővé vált
5	40	3	50	Középen megömlés az anyagban
5-15		3	50	Jelentős mennyiségű anyag a lombik falán, a légtér hőmérsékletét mértem a rossz keverhetőség miatt
20	180 (légtér)	3	50	Zöldes színű anyag, erőteljes pezsgés
25				A PET beoldódott

F2. táblázat A 2. lebontás tapasztalatai PET:DEG 1:1,2

Idő (min)	Anyag hőmérséklete (°C)	Kráter fűtési fokozata	Keverő fordulatszáma	Megfigyelés
0.	25	3	50	Fűtés indul
10	55	3	70	A PET beoldódása megkezdődött
15	120	3	120	
15-25.		3	120	A keverő egyenesbe fordult, megigazítása anyagvesztést okozott
28	180			Intenzív pezsgés, barna színű anyag
30	190	2	260	A lombik falán levő anyag kivételével a PET beoldódott

F3. táblázat A 3. lebontás tapasztalatai PET:PEG200 1:1,2

Idő (min)	Anyag hőmérséklete (°C)	Kráter fűtési fokozata	Keverő fordulatszáma	Megfigyelés
0	19	3	50	Fűtés indul
15				Hőmérő csere, a keverő ütötte a hőmérőt
30				Intenzív pezsgés, rossz keverhetőség
35				A PET beoldódott, a hőmérsékletmérés hiányossága miatt lehetséges degradáció

F4. táblázat A 4. lebontás tapasztalatai PET:DEG:PEG200 1:0,8:0,4

Idő (min)	Anyag hőmérséklete (°C)	Kráter fűtési fokozata	Keverő fordulatszáma	Megfigyelés
0	25	3	50	Fűtés indítása (előtte sokat állt az anyag, míg a lombik rögzítése megtörtént)
10	40	3	115	A beoldódás megkezdődött
11	125	3	160	
15	170	3	280	Az anyag zöldes színűvé vált
18	200	2	315	
20	208	2	340	Intenzív pezsgést követően a szilárd anyag –a lombik falán lévő PET kivételével– beoldódott.

F5. táblázat Az 5. lebontás tapasztalatai PET:DEG:PEG200 1:0,6:0,6

Idő (min)	Anyag hőmérséklete (°C)	Kráter fűtési fokozata	Keverő fordulatszáma	Megfigyelés
0	25	3	50	
5	75	3	50	A keverő megakadása miatt meg kellett igazítani, anyagvesztés
11	190	2	105	Az anyag zöldes színűvé vált
25	204	2	330	A lombik falán levő anyag kivételével a PET beoldódott

F6. táblázat A 6. lebontás tapasztalatai PET:DEG:PEG200 1:0,4:0,8

Idő (min)	Anyag hőmérséklete (°C)	Kráter fűtési fokozata	Keverő fordulatszáma	Megfigyelés
0	25	3	50	Fűtés indul, az anyag jól keverhető
6	68	3	50	Megkezdődött a megömlés
17	180	3	50	Szerelés miatt a fűtést és a kevertetést leállítottam, PET tapad a lombik aljára
32				Fűtés, kevertetés visszakapcsolása
37	195	2	465	Zöldes színű az anyag, lombik falán levő anyag bemosása intenzív kevertetéssel
42	204	2	460	A lombik aljára tapadt anyag bekerül a kevertetett anyagba
47	210	2	460	Lombik falán levő anyag bemosása
52	216	2	460	Melegítő kráter lentebb állítása
122				Fűtés leállítása

F7. táblázat A 7. lebontás tapasztalatai PET:DEG:PEG200 1:0,2:1

Idő (min)	Anyag hőmérséklete (°C)	Kráter fűtési fokozata	Keverő fordulatszáma	Megfigyelés
0	21	3	125	Fűtés indítása
10	75	3	200	Megkezdődik a megömlés, az anyag jól keverhető
20	212	2	350	Lombik falán levő anyag bemosása
50	210	2	650	A lombik nyakrészénél, a falra tapadt anyag bemosása nem sikeres
85	210	2	560	Néhány fehér szemese maradt az anyagban
90	210	2	560	Fűtés leállítása