

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Джабаров Георгий Викторович



Научные основы переработки твердых отходов полиэфиров

2.6.10 – Технология органических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
профессор Сапунов В.Н.

Москва – 2022

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Общая информация о полиэфирах.....	11
1.1 Строение ПЭТ.....	11
1.2 Способы переработки ПЭТ.....	15
1.2.1 Механическая переработка ПЭТ.....	15
1.2.2 Химические методы переработки ПЭТ.....	17
1.2.2.1 Гликолиз полиэфиров.....	17
1.2.2.2 Гидролиз полиэфиров.....	25
1.2.2.2.1 Некаталитический гидролиз ПЭТ.....	25
1.2.2.2.2 Щелочной гидролиз ПЭТ.....	27
1.2.2.2.3 Кислотный гидролиз ПЭТ.....	29
1.2.2.3. Алкоголиз полиэфиров.....	30
1.2.2.4 Аминолиз полиэфиров.....	34
1.2.3 Прочие методы переработки ПЭТ.....	35
1.3 Выводы и цели.....	37
Глава 2. Характеристики исходных веществ и методики исследования.....	39
2.1 Характеристики исходных веществ и материалов.....	39
2.2 Методики проведения экспериментов.....	41
2.2.1 Методика проведения деполимеризации ПЭТ в этиленгликоле и глицерине.....	41
2.2.2 Методика проведения деполимеризации ПЭТ глицерином-сырцом.....	43
2.3 Методики проведения анализа.....	45
2.3.1 Газовая хроматография.....	45
2.3.2 Хромато-масс-спектрометрия.....	45
2.3.3 ИК-спектрометрия.....	46
2.3.4 ЯМР-спектрометрия.....	46
2.3.5 Потенциометрическое титрование.....	46
2.3.6 Кулонометрическое титрование по Карлу-Фишеру.....	49
2.3.7 Определение эфирного числа.....	49

2.3.8 Оптическая микроскопия	50
2.3.9 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	50
Глава 3. Результаты и их обсуждения.....	51
3.1 Качественные закономерности щелочной деполимеризации ПЭТ	51
3.1.1 Влияние состава исходного полимерного сырья на показатели процессов деполимеризации	51
3.1.2 Изменение структуры пластика в ходе деполимеризации	53
3.1.3 Общие закономерности деполимеризации ПЭТ в этиленгликоле.	59
3.1.4 Общие закономерности деполимеризации ПЭТ в глицерине.....	69
3.1.5 Общие закономерности деполимеризации ПЭТ в глицерине– сырце	77
3.2 Исследование кинетических закономерностей деполимеризации ПЭТ	93
3.2.1 Особенности протекания деполимеризации ПЭТ в присутствии щелочных реагентов	93
3.2.2 Кинетические закономерности омыления отходов ПЭТ в среде чистых полиолов.....	97
3.2.3 Кинетические закономерности деполимеризации отходов ПЭТ глицерином-сырцом.....	110
3.2.4 Сравнение глицерина-сырца с чистыми полиолами	124
3.3 Обоснование технологической схемы процесса.....	127
3.3.1 Технологическая схема деполимеризации отходов ПЭТ глицерином-сырцом.....	127
3.3.2 Расчет материального баланса деполимеризации отходов ПЭТ глицерином-сырцом.....	129
Заключение	131
Список аббревиатур и сокращений	133
Список использованной литературы.....	135

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Благодаря своим высоким потребительским свойствам полиэфирные материалы прочно вошли в повседневную жизнь. Наиболее известным среди них является полиэтилентерефталат (ПЭТ). Благодаря тому, что данный материал находит применение во многих отраслях промышленности, мощности его производства с каждым годом растут: на конец 2020 года мировое производство ПЭТ составило чуть менее 24 млн. тонн, в то время как в 2015 году оно составляло менее 20 млн. тонн [1]. Значительная доля его потребления приходится на азиатско-тихоокеанский регион и Северную Америку [2]. Несмотря на то, что первоначально ПЭТ использовался для производства синтетических полиэфирных волокон, в настоящее время наиболее крупным сегментом потребления ПЭТ является производство пищевой тары (рисунок 1) [3].

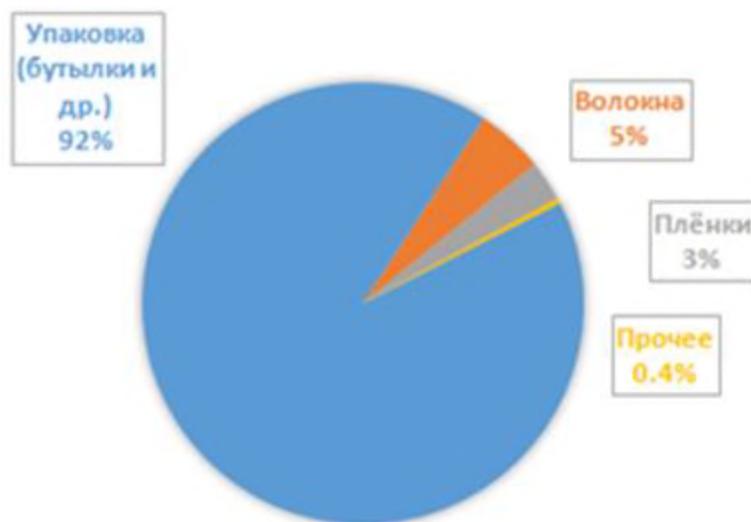


Рисунок 1 – Основные направления потребления ПЭТ [3]

Столь широкое использование ПЭТ в настоящее время создало трудно решаемую проблему: тысячи тонн выброшенных бутылок из-под различных напитков образуют уже рукотворные острова в морях и океанах, либо рукотворные горы мусора, которые под действием условий окружающей среды не разлагаются, а физически измельчаются с образованием микропластика, проникающего в почву, ледники и водоносные слои, а оттуда в организм человека

и животных. Для решения этой проблемы необходима промышленная утилизация отходов ПЭТ в востребованные материалы. Практически во всех странах ведутся разработки использования отработанного ПЭТ в качестве сырья для производства ценных химических веществ или материалов. Существует несколько основных направлений утилизации ПЭТ: физико-механическая, термическая и химическая. В настоящее время благодаря относительной простоте промышленное использование имеет только физико-механическая переработка, в то время как остальные находятся на стадии лабораторных исследований. К сожалению, при использовании механической переработки приводит к ухудшению свойств вторичного полимера, что накладывает ограничения на области его применения. С точки зрения спектра и качества получаемых продуктов чрезвычайно перспективными являются химические методы переработки отходов ПЭТ, которые позволяют получать чистые мономеры, т.е. по-настоящему дать «вторую жизнь» указанным полимерным отходам.

Таким образом, *актуальность настоящей работы* уже подчёркивается в самом названии работы – **«Научные основы переработки твердых отходов полиэфиров»**

Отличием деполимеризации отходов ПЭТ соединениями калия в среде полиолов является возможность проведения процесса в относительно мягких условиях (при атмосферном давлении) и без использования дорогостоящих катализаторов, чувствительных к посторонним примесям. Кроме того, за счет использования полиолов различного строения становится возможным регулировать структуру образующихся продуктов. Особенностью настоящего исследования является то, что его проводили с использованием другого трудно регенерируемого вторичного продукта – это так называемый «глицерин сырец», отход основно-каталитического производства метиловых эфиров жирных кислот. В этом «глицерине-сырце» находится большое количество калиевых солей растительных жирных кислот, которые оказались агентами, хорошо деполимеризующими твердые отходы ПЭТ. Использование глицерина-сырца в процессах деполимеризации полиэфирных отходов также представляет

теоретический и практический интерес с точки зрения экологии, эффективного использования ресурсов и создания энергосберегающих технологий.

Степень разработанности. В литературных данных описаны методы деполимеризации ПЭТ как различными основаниями, так и различными полиолами. Однако, математические описания подобных процессов не учитывают особенности слоистой структуры ПЭТ. Кроме того, отсутствуют данные об использовании в качестве деполимеризующего агента глицерина-сырца.

В связи с вышеизложенным, сформировалась цель настоящей работы.

Цель работы – разработка эффективного метода деполимеризации твердых отходов ПЭТ глицерином-сырцом с получением олигомеров с регулируемым строением.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие задачи:

1) Охарактеризовать основные продукты взаимодействия ПЭТ с полиолами различного строения в присутствии основных катализаторов и разработать методы анализа получаемых продуктов.

2) Установить основные закономерности процесса омыления ПЭТ различными соединениями калия в среде полиолов;

3) Изучить основные закономерности деполимеризации ПЭТ в среде глицерина-сырца, полученным при производстве метиловых эфиров жирных кислот;

4) Определить влияние состава полиэфирного сырья (наличие красителей, присутствие других видов пластиков) на протекание процесса;

5) Составить математическое описание процесса и определить его основные параметры.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в разработке способа утилизации отходов ПЭТ глицерином-сырцом, а также аналитических методик, позволяющих регулировать как глубину превращения пластиковых отходов, так и строение и молекулярную массу образующихся олигомерных продуктов. Кроме того, впервые было предложено математическое описание основных физико-химических закономерностей деполимеризации ПЭТ

с учетом образования калиевых интеркалатов между внутренними слоями полиэфира.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Установлена взаимосвязь между степенью превращения твердых флексов ПЭТ, типом омыляющего агента и условиями проведения деполимеризации полиэфира (температура, тип используемого растворителя, количество омыляющего агента, время проведения процесса). На основании полученных данных определены оптимальные условия деполимеризации ПЭТ, при которых достигается максимальная степень разложения ПЭТ - 100%.

2. Установлена схема деструкции отработанного ПЭТ и охарактеризован состав и строение образующихся низкомолекулярных продуктов. При повышении мольного соотношения ПЭТ/ K^+ наблюдается увеличение молекулярной массы продуктов, а также появление в их структуре гидроксильных групп.

3. Предложена математическая модель процесса деполимеризации ПЭТ соединениями калия в среде полиолов различного строения.

4. Доказано, что процесс является нечувствительным к присутствию в реакционной массе посторонних примесей (красители, полипропилен).

5. Полученные в рамках данной работы результаты и установленные закономерности между условиями проведения деполимеризации ПЭТ и составом получаемых низкомолекулярных продуктов могут стать основой для создания технологии получения новых полимерных материалов.

Методология и методы исследования.

В качестве методов исследования использовались: потенциметрическое титрование, ИК-спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, оптическая микроскопия.

На основе анализа литературных данных были выбраны цель и задачи исследования. Для достижения выбранной цели и решения поставленных задач был проведен ряд экспериментальных исследований, по результатам которых были выявлены:

-основные закономерности протекания процесса;

- установлено влияние условий и параметров реакции на показатели процесса;

-последовательность технологических операций, позволяющих достичь требуемого результата.

Обсуждение полученных результатов строилось на теории топохимических процессов, а также на результатах физико-химического анализа получаемых продуктов, что помогло достижению поставленной цели.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Основные закономерности омыления отходов ПЭТ соединениями калия в периодических условиях в среде различных полиолов и выявленные параметры проведения процесса, обеспечивающие максимальную конверсию полиэфирных отходов и целевой состав низкомолекулярных продуктов.

2. Основные закономерности протекания деполимеризации отходов ПЭТ в присутствии посторонних примесей - красителей и других пластиков (полиолефинов).

3. Определение состава и строения получаемых олигомерных продуктов.

4. Математическая модель, описывающая данные процессы, и ее основные параметры.

Достоверность результатов. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, обоснованы анализом экспериментальных данных. Достоверность результатов проведённых исследований подтверждается использованием современных приборов исследования физико-химическими методами. Обработка результатов экспериментов проведена с помощью современных информационных средств и программ.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в определении цели и приоритетных задач исследования, поиске и критическом анализе литературных данных по теме диссертации, планировании и постановке экспериментов, обработке и обобщении полученных результатов, а также в установлении на основе полученных данных дальнейших приоритетных путей

развития исследований. Автором проведена работа по публикации результатов исследований в виде статей в отечественных и зарубежных журналах, а также обсуждению полученных данных в виде докладов на международных и всероссийских конференциях.

Апробация результатов. По материалам диссертации опубликовано 20 научных работ в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных для размещения материалов диссертаций, из них - 3 статьи в журналах, входящих в реферативную базу Scopus (Chimica Oggi - Chemistry Today, Petroleum and Coal, Chemical Papers) и одна статья в журнале, входящем в список ВАК (Химическая промышленность сегодня). По результатам работы получены два патента РФ (RU 2631112 и RU 2754972), а также 14 тезисов международных конференций: 73-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ – 2019», РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 22-25 апреля 2019; Международный симпозиум по зеленой химии "International Symposium on Green Chemistry-2019", Ла Рошель (Франция), 13 - 16 мая, 2019; XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Saint Petersburg, 9-13 сентября 2019; 74-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ – 2020», РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 28 сентября- 02 октября 2020; Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2020», МГУ им. Ломоносова, Москва, 10-27 ноября 2020; Международный Конгресс молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ-2020", РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2020; 75-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ – 2021», РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 26-30 апреля 2021; Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2021», МГУ им. Ломоносова, Москва, 12-23 апреля 2021; 3rd International Scientific Conference “Sustainable and Efficient Use of Energy, Water and Natural Resources”, Saint-Petersburg, 19-24 April 2021; XXIV International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-24), Milan (Italy) 12-17 сентября 2021; XII Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием), г.Грозный, 5–9 октября 2021; V Конгресс с

международным участием и научно-техническая конференция молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований», Екатеринбург, 23-26 ноября 2021.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24009.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 68 рисунков, 20 таблиц и библиографию из 146 наименований. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), заключения, списка сокращений и обозначений, а также списка цитируемой литературы.

Глава 1. Общая информация о полиэфирах

В данной главе будет представлена информация о структурных особенностях ПЭТ, используемого при производстве тары для питьевых напитков, а также будет проведен обзор существующих способов переработки отходов ПЭТ. В рамках данного обзора будут детально разобраны химические способы утилизации ПЭТ, а также указаны основные направления применения продуктов, получаемых при различных способах переработки.

1.1 Строение ПЭТ

ПЭТ не содержит в своей структуре ни одной гидрофильной группы, ввиду чего материалы, изготовленные из него, отличаются высокой степенью гидрофобности. ПЭТ может находиться в двух состояниях – кристаллическом и аморфном. При быстром охлаждении полиэтилентерефталат становится аморфным, медленное охлаждение способствует образованию кристаллической фазы. Существенным отличием указанных форм является изменение цвета материала. Аморфная форма имеет прозрачную структуру, тогда как в кристаллической форме он непрозрачный.

Благодаря возможности вращения вокруг алифатической алкильной связи, ПЭТ может существовать в виде двух ротационных изомеров (*гош*- и *транс*-), отличных друг от друга расположением атомов водорода. При этом *транс*-конформация является более вытянутой и ее длина составляет 1,075 нм, благодаря чему *транс*-изомеры способны формировать высокоупорядоченную кристаллическую часть полимера, в то время как в состав его аморфной части входят оба типа представленных изомеров. Данные изомеры способны переходить из одной конформации в другую при нагреве, который приводит к повышенному содержанию *гош*-изомеров, и ухудшению физико-механических и потребительских свойств пластика.

Другой характерной особенностью ПЭТ является триклинная кристаллическая решетка, в которой отсутствуют прямые углы (рисунок 2) [4].

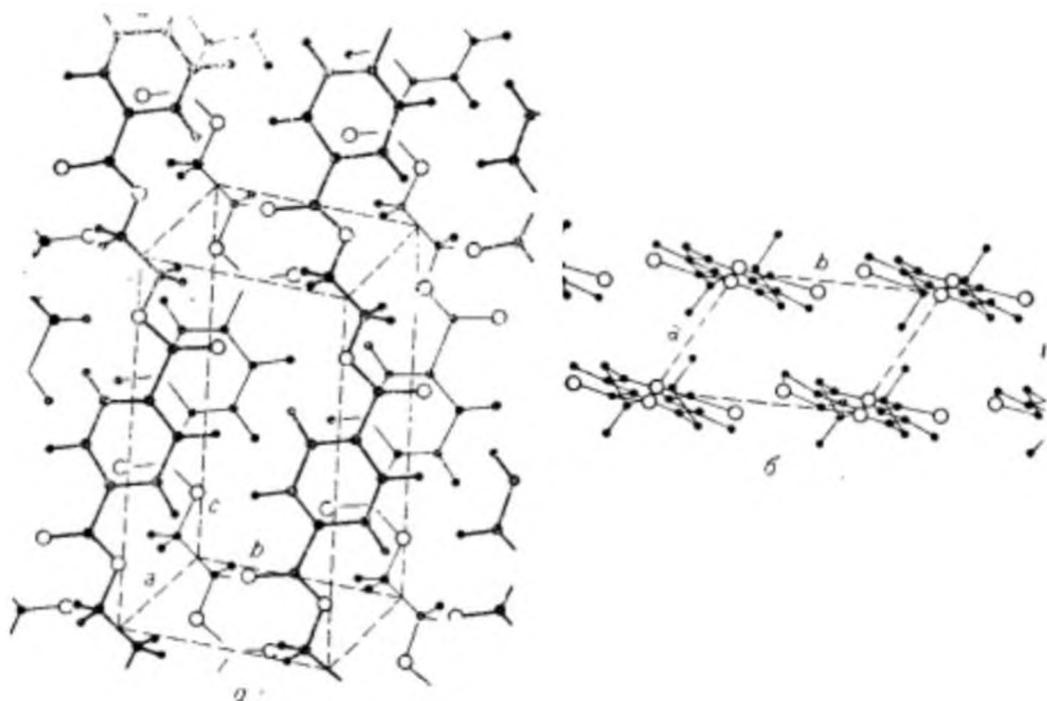


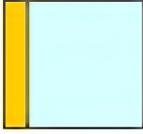
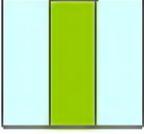
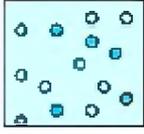
Рисунок 2- Расположение молекул в кристалле полиэтилентерефталата:[4]

а) общий вид сбоку б) проекция вдоль оси С

Поскольку наибольшее количество ПЭТ идет на производство тары для газированных напитков, то повышенный интерес прикован к улучшению барьерных свойств данного материала, чтобы понизить проникновение в жидкость атмосферного кислорода и влаги воздуха, а также избежать уменьшения количества CO_2 . Наиболее распространенными способами являются использование многослойной технологии производства ПЭТ-бутылок, нанесения барьерного слоя на поверхность изделий из ПЭТ (покрытие), а также компаундирование (таблица 1) [5]. В целом, в настоящее время известно применение в качестве барьерных добавок широкого спектра веществ, включая такие как полиэтилен и полипропилен различного строения, поливинил ацетат, полиамиды, полиакрилонитрил, полимолочная кислота и др [6]. Количество данных добавок доходит до ~5% масс. от массы полиэфира[7]. Благодаря разнице в строении, присутствие в ПЭТ таре полиолефиновых добавок не должно влиять на процесс ее химической деполимеризации, но содержание полимеров поликонденсационного типа будет приводить к образованию побочных продуктов, что усложнит процесс их разделения. В случае же физико-

механической и термической переработки, содержание барьерных добавок не должно оказывать существенного влияния на процесс.

Таблица 1 - Сравнение различных методов повышения барьерных свойств

Технология	Покрытие	Многослойность	Компаундирование
Схема			
Поглощение кислорода	Высокое	Среднее	Среднее
Сопротивление другим газам	Высокое	Среднее	Среднее
Перерабатываемость	Высокая	Среднее	Среднее
Стоимость производства	Высокая	Высокая	Низкая

По принципу действия различают пассивный и активный барьеры (рисунок 3). Принцип работы первого основан на равномерном распределении молекул "барьерного" вещества в матрице ПЭТ. Активный барьер работает за счет химического связывания молекул поглощаемого газа с частицами барьера. Примерами веществ, способных применяться для улучшения барьерных свойств по отношению к газам и влаги являются материалы Imperm компании Нанокор и CESA Absorb компании Clarivate.

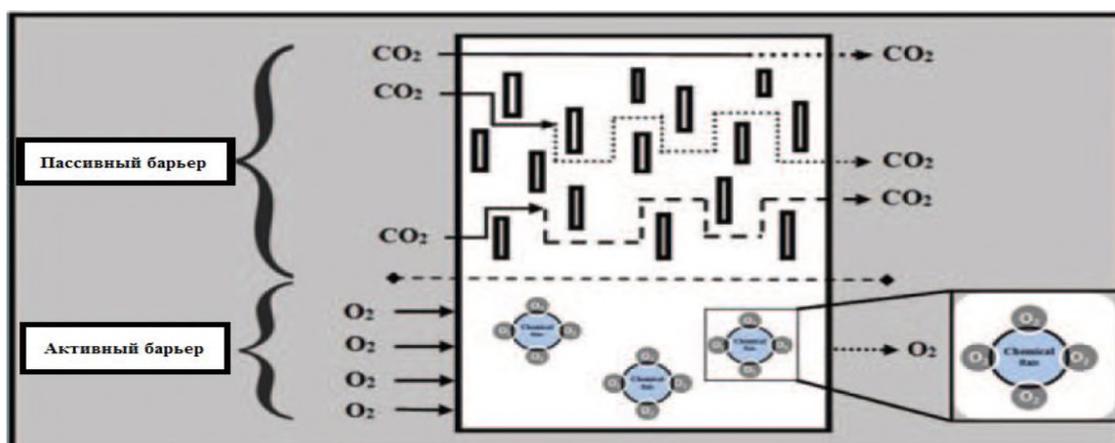


Рисунок 3 - Механизм действия различных типов барьерных веществ

Основными недостатками подобных многослойных ПЭТ-материалов являются их высокая стоимость и сложность их вторичной переработки из-за содержания полимеров различного состава и строения.

1.2 Способы переработки ПЭТ

1.2.1 Механическая переработка ПЭТ

Механическая переработка пластиков является наиболее простым методом ресурсоэффективной утилизации ПЭТ. Она включает в себя следующие стадии [8,9]:

1) Сбор и сортировка - данная стадия является наиболее трудоемкой, поскольку в настоящее время данные операции проводятся, чаще всего, вручную;

2) Измельчение - на данной стадии кипы спрессованного ПЭТ измельчаются на хлопья;

3) Очистка ПЭТ от примесей, содержащихся в бутылках (ПЭ, ПВХ, клеи и т.д.) - с увеличением количества остаточных примесей увеличивается цветность вторичного ПЭТ, что ухудшает потребительские свойства пластика;

4) Промывка хлопьев ПЭТ раствором щелочи для удаления грязи;

5) Сушка;

6) Экструзия

Вследствие того, что механическая переработка не требует больших затрат и сложного инженерного оформления, в настоящее время она является наиболее распространенной, однако, в то же время, при такой переработке ухудшаются механические свойства вторичного пластика. В результате этого полученный вторичный продукт находит более ограниченное применение (таблица 2) [8].

Таблица 2 - Области применения ПЭТ

Область применения	Внутренняя вязкость, дл/г
Магнитные ленты	0,6
Волокна	0,65
Тара для напитков	0,73-0,8
Корд для шин	0,85

Снижение свойств обусловлено следующими факторами:

1) Использование в качестве сырья сильнозагрязненных пластиков, что затрудняет очистку вторичного сырья и снижает ее качество.

2) Ускорение процесса гидролитической деструкции полиэфира из-за недостаточного удаления влаги из ПЭТ-хлопьев после промывки, а также проведения экструзии при температурах, превышающих 280°C [8,10].

3) Увеличение разветвления пластика в ходе экструзии вследствие термических процессов, протекающих в присутствии кислорода [11].

В настоящее время известно большое количество способов, позволяющих снизить ухудшение свойств вторичного пластика, например, использование более совершенных экструдеров [12], добавок-удлинителей цепи [13–18], поликонденсацию низкомолекулярного ПЭТ гранулята в твердой фазе или расплаве [19–24]. Однако они существенно усложняют и удорожают процесс переработки полиэфира. Поэтому наиболее перспективными являются химические методы переработки ПЭТ.

1.2.2 Химические методы переработки ПЭТ

1.2.2.1 Гликолиз полиэфиров

Под гликолизом ПЭТ понимают взаимодействие полиэфира с полиолом. Общая схема реакции представлена на рисунке 4.

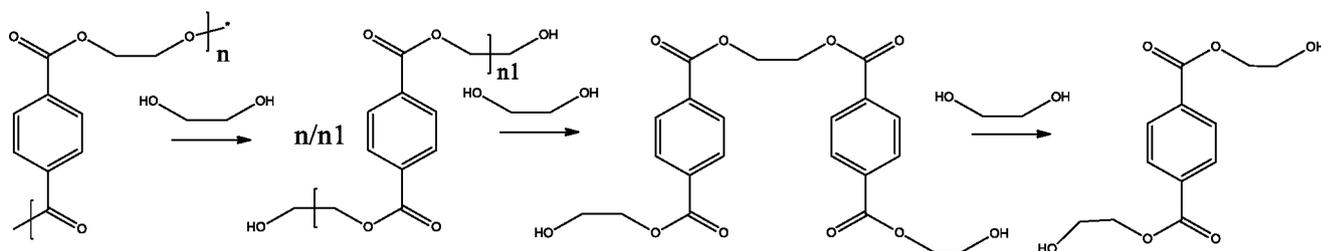


Рисунок 4 - Схема гликолиза ПЭТ

Чаще всего процесс проводят в жидкой фазе при атмосферном давлении при температурах, не превышающих температуру кипения полиола в присутствии катализатора или без него. Первоначально ПЭТ подвергали деполимеризации в среде этиленгликоля, при этом в качестве катализатора использовали соли щелочных металлов, а также цинка, марганца, свинца, кобальта. В результате экспериментов было установлено, что наиболее эффективным из классических катализаторов является ацетат цинка (таблица 3). Он снижает энергию активации гликолиза с 108 кДж/моль до 85 кДж/моль, что позволяет решить основную проблему некаталитического процесса - долгое время растворения полиэфира [25]. Основным продуктом такого гликолиза является БГЭТ, который можно использовать в качестве мономера при синтезе ПЭТ. Позже было установлено, что олигомерные полиолы со значительным числом звеньев также относятся к ценным продуктам, являющимся востребованным сырьем для получения полимерных смол, покрытий и пленок [26], [27–34]. Поэтому главные цели исследований, проводимых в настоящее время, заключаются в изучении влияния строения деполимеризующего полиола на показатели процесса (таблица 4), а также в разработке новых высокоэффективных типов катализаторов, позволяющих снизить время и температуру процесса (таблица 5). Существует два основных типа неклассических катализаторов: Нанокатализаторы на основе переходных металлов [35–40] и ионные жидкости, представляющие собой экологичные катализаторы, которые могут многократно использоваться при

гликолизе ПЭТ, не загрязняя окружающую среду [41–43]. Механизм гликолиза с применением данных веществ приведен на рисунке 5. Однако, несмотря на их высокую активность (снижают энергию активации гликолиза до 51,6 кДж/моль [42] и 92 кДж/моль [43]), они не находят широкого распространения из-за их высокой стоимости.

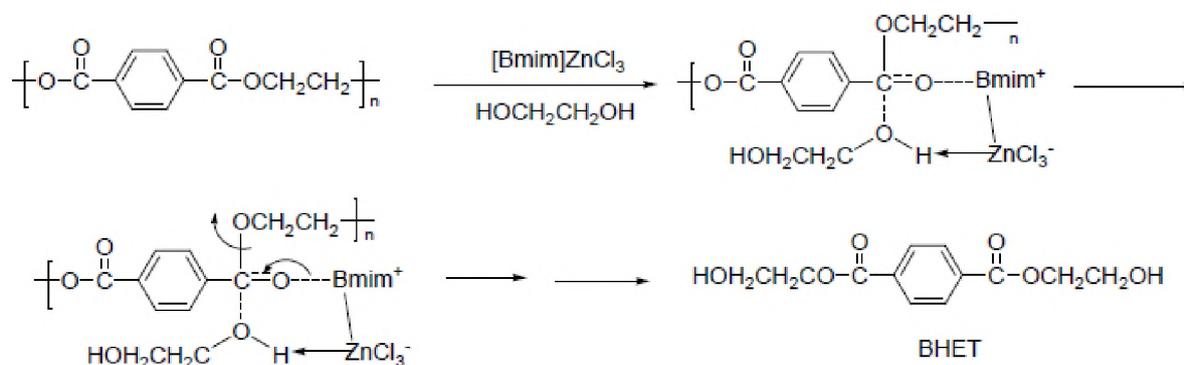


Рисунок 5 - Механизм гликолиза ПЭТ, катализируемый ионными жидкостями [41]

Ниже приведены условия и показатели гликолиза ПЭТ этиленгликолем и различными полиолами в присутствии традиционных и неклассических катализаторов. (таблицы 3 – 6)

Таблица 3 - Условия и показатели гликолиза ПЭТ этиленгликолем в присутствии традиционных катализаторов

Источник	[ЭГ]/[ПЭТ]	Температура, °С	Время реакции, мин	Катализатор*	Выход БГЭТ, %	Выход олигомеров, %	Конверсия ЭГ, %	Примечание
[44]	5/1		360	Zn(OAc) ₂ (1 масс. %)	Н.д.	Н.д.	Н.д.	-
[45]	5/1	190	360	Zn(OAc) ₂ (1 масс. %)	5,36	88,87	Н.д.	-
	8/1	190	360	Zn(OAc) ₂ (1 масс. %)	11,38	82,9	Н.д.	-
[46]	4/1**	190	600***	Zn(OAc) ₂ (0,5 масс. %)	77,8	12,2	22,5	Атмосфера азота
[47]	4/1	190	480	Zn(OAc) ₂ (0,5 масс. %)	62,0	38,0	24,8	Атмосфера азота
				Mn(OAc) ₂ (0,5 масс. %)	64,0	36,0	23,6	
				Pb(OAc) ₂ (0,5 масс. %)	60,4	39,0	25,0	
				Co(OAc) ₂ (0,5 масс. %)	59,4	40,6	26,8	
[48]	7,6/1	196	60	Zn(OAc) ₂ (0,3 масс. %)	64,6	35,4	Н.д.	-
				Na ₂ CO ₃ (0,15 масс. %)	49,5	50,5	Н.д.	
				Na ₂ SO ₄ (0,19 масс. %)	10,1	89,9	Н.д.	
				K ₂ SO ₄ (0,24 масс. %)	2,0	98,0	Н.д.	
[49]	5/1	200	180	Zn(OAc) ₂ (0,25 масс. %)	87,3	12,7	Н.д.	-

Продолжение таблицы 3

[50]	10,3/1	196	900	Zn(OAc) ₂ (3,6 масс. %)	78,0	22,0	Н.д.	Атмосфера азота
				ZnSt ₂ (12,6 масс. %)	65,0	35,0	Н.д.	
				ZnSO ₄ (3,2 масс. %)	25,0	75,0	Н.д.	
[51]	12,4/1	190	90	Zn(OAc) ₂ (10 масс. %)	73,0	27,0	Н.д.	-
[26]	12,1/1	170	120	Zn(OAc) ₂ (12 масс. %)	Н.д.	Н.д.	Н.д.	-
[52]	7,6/1	196	90	Na ₂ CO ₃ (0,55 масс. %)	83%	17%	Н.д.	-
[53]	12,4/1	190	90	Zn(OAc) ₂ (10 масс. %)	75,0%	25,0%	Н.д.	-

* - количество катализатора указано относительно загрузки ПЭТ,

** - В работе проводили гликолиз короткоцепных олигомеров ПЭТ,

*** - Полное растворение ПЭТ происходило за 120 минут

Таблица 4 - Условия и показатели гликолиза ПЭТ различными полиолами в присутствии традиционных катализаторов

Источник	Полиол	[Полиол]/[ПЭТ]	Температура, °С	Время реакции, мин	Катализатор	Выход мономера, %	Выход олигомеров, %	Конверсия ПЭТ, %	Примечание
[54]	ДЭГ	Н. д.	180	390	Zn(OAc) ₂	Н.д	Н.д	100	Атмосфера аргона
[55]	ДЭГ	9/1	200	5	Zn(OAc) ₂ (0,5 масс. %)	75,0	25,0	95	Микроволновое излучение мощностью 500 Вт
	ПГ	12,6/1				Н.д	Н.д	Н.д	
[56]	ДЭГ+ПГ (20/80)	0,65/1	200	240	Mn(OAc) ₂ (0,5 масс. %)	46,4	53,6	95	Атмосфера азота
[32,57]	ДЭГ	2,15/1	200-220	240	Mn(OAc) ₂	53,4	46,6	100	-
		1,03/1				37,4	62,6	100	
[58]	НПГ	6/1	200-220	360	Zn(OAc) ₂ (0,5 масс. %)	67,8	32,2	Н.д	Атмосфера азота
[59]	Касторовое масло	3/1	235-250	50**	Zn(OAc) ₂ (0,5 -1 масс. %)	Н.д	Н.д	100	Микроволновое излучение мощностью 250/440 Вт
			251	50	Na ₂ CO ₃ (0,15 масс. %)	Н.д	Н.д	90	
[60]	ДЭГ	4/1	200	210	ZnSO ₄ (1,3 масс. %)	47,0	53,0	100	Микроволновое излучение мощностью 250Вт
			210	1320		44,6	55,4		Атмосфера азота
[61]	ДЭГ	1,2/1	200	480	Mn(OAc) ₂ (0,33 масс. %)	26,4	73,6	100	Атмосфера азота

*- массовое отношение, ** - полное растворение ПЭТ произошло за 15-25 минут.

Таблица 5 - Условия и показатели гликолиза ПЭТ различными полиолами в присутствии неклассических катализаторов

Источник	Полиол	[Полиол]/[ПЭТ]	Температура, °С	Время реакции, мин	Катализатор	Выход мономера, %	Выход олигомеров, %	Конверсия ПЭТ, %	Примечание
[62]	ЭГ	12,4/1	185	30	SiW11Zn (2 масс. %)	84,1	15,9	100,0	-
					SiW11Mn (2 масс. %)	77,9	22,1	99,9	
					SiW11Co (2 масс. %)	56,3	43,7	94,6	
					SiW11Cu (2 масс. %)	22,5	77,5	27,6	
					SiW11Ni (2 масс. %)	11,7	88,3	13,9	
[63]	ДЭГ	4/1	190	270	н- бутоксититан (0,5 масс. %)	Н.д	Н.д	100	-
	ДПГ			270		Н.д	Н.д	100	
	Гл			1200		Н.д	Н.д	100	
[35]	ЭГ	11,3/1	300*	80	Mn ₃ O ₄ , нанесенный на оксид графена	96,4	3,6	100	-
					Mn ₃ O ₄	82,7	17,3	100	-

Продолжение таблицы 5

[41]	ЭГ	34/1	190	120	[Bmim]Cl*ZnCl ₂ (5% масс.)	82,6	17,4	100	-
					[Bmim]Cl*MnCl ₂ (5% масс.)	83,3	16,7		
				480	[Bmim]Cl (5% масс.)	57,1	42,9		
[64]	ЭГ	12,4/1	170	150	Мочевина (10% масс.)	72,5	27,5	100	-
[36]	ЭГ	86,2/1	180	180	Нанокатализатор на основе CoCl ₂ (1,5% масс.)	80,0	20,0	100	Катализатор не теряет свою активность даже после 4-5 циклов..
[65]	ЭГ	4/1	190	40	Na ₁₂ [WZnM ₂ (H ₂ O)] ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂ **	84,5	15,5	100	-
[66]	ЭГ	17,2/1	260	60	ZnMn ₂ O ₄ (1% масс.)	92,2	7,8	100	-
[37]	ЭГ	10/1	200	120	3D v-MnO ₂ /HDC (1% масс.)	94,8	5,2	100	-
[38]	ЭГ	31/1	190	120	Fe ₃ O ₄ , нанесенный на графитовые нанотрубки (5% масс.)	100	0	100	-
[67]	ЭГ	15,5/1	197	90	СМОК на основе Zn (1% масс.)	76,7	23,3	100	-
				150	СМОК на основе Co (1% масс.)	75,0	25,0		

Продолжение таблицы 5

[68]	ТЭГ	2,6/1	190	60	АБЭН (1% масс.)	0,0	100,0	100	Основной продукт - олигомеры с молекулярными массами 1467 и 1114 г/моль
[69]	ЭГ	4,7/1	290*	90	Пропоксид титана	74,0	26,0	100	-
[42]	ЭГ	20,6/1	190	180	[Bmim-Fe] [(OAc) ₃], нанесенный на бентонит (33% масс.)	44,0	56,0	100	-
[39]	ЭГ	17/1	300*	80	MnO ₂ /углеродные нанотрубки	91,0	9,0	100	Атмосфера аргона..
[40]	ЭГ	11,5/1	300*	60	γ-Fe ₂ O ₃ в виде наночастиц	90,0	10,0	100,0	-
[70]	ЭГ	10/1	210	1200	Бутоксититан (0,9% масс.)	88,0	12,0	100	Атмосфера азота
	ПГ			1200		73,7	26,3		
	ИС			240		61,9	38,1		
[71]	ДЭГ	4/1	190	210	Бутоксититан (0,25% масс.)	65	35	100	Атмосфера азота.
[43]	ЭГ	12,4/1	190	240	Ионная жидкость - [Ch] ₃ [PO ₄] (20% масс.)	63,6	36,4	100	-

* - процесс проводился при давлении, достаточном для поддержания жидкой фазы (1,1МПа)

** - М - Zn²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺

1.2.2.2 Гидролиз полиэфиров

1.2.2.2.1 Некаталитический гидролиз ПЭТ

С помощью гидролиза из отработанного ПЭТ можно получать ТФК и ЭГ по реакции, представленной на рисунке 7. Однако, помимо данных мономеров, ценным продуктом является частично прореагировавший в процессе гидролиза ПЭТ, который может использоваться в качестве катионообменного материала[72].

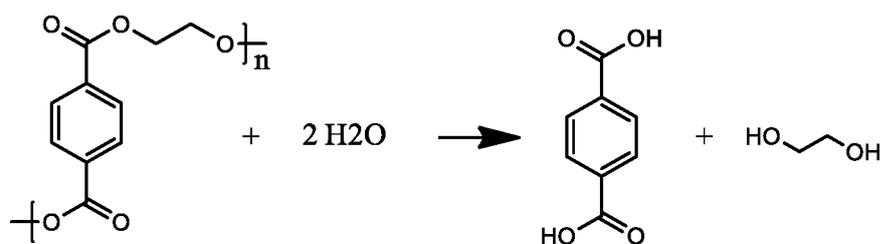


Рисунок 7 - Схема некаталитического гидролиза ПЭТ

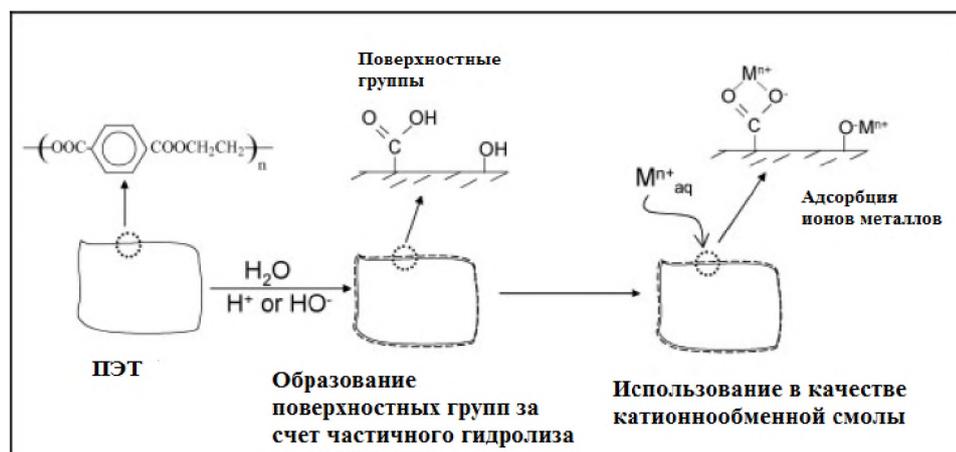


Рисунок 6 – Образование функциональных групп на поверхности ПЭТ при частичном гидролизе и их дальнейшее использование в качестве катионообменного материала

Существует три типа гидролиза: нейтральный гидролиз, щелочной гидролиз (иногда называемый омылением) и кислотный гидролиз.

Нейтральный гидролиз может осуществляться как – некаталитически, так и при катализе солями переходных металлов. Некаталитический гидролиз является наиболее простым, поскольку не требует дополнительных затрат на катализатор, и проводится при в избытке воды 150-270°C и давлении, достаточном для поддержания реакционной массы в жидкой фазе [73–77]. Поскольку энергия активации гидролиза составляет 95,2 - 120 кДж/моль то с увеличением

температуры реакции резко увеличивается степень превращения исходного пластика [73–75]. При этом при температурах, ниже 250°C (температура плавления ПЭТ), процесс подчиняется закономерностям протекания топохимических реакций, а именно, образование продуктов описывается S-образной кривой (рисунки 8, 9), в которой можно выделить три области: 1-область разрушения внешней поверхности пластика и образования зародышей твердого продукта реакции; 2 -область наибольшей скорости протекания реакции, обусловленной наличием поверхности контакта двух твердых фаз, а также образованием ионов водорода вследствие диссоциации образующейся ТФК в воде [73]; 3- область затухания реакции, обусловленная исчерпанием твердого реагента и смещением зоны реакции вглубь твердой фазы вследствие образования слоя твердого продукта [78]. В то же время, при проведении гидролиза при $250\text{--}265^{\circ}\text{C}$ происходит плавление ПЭТ, следовательно в данных условиях процесс можно представить как жидкофазный [75].

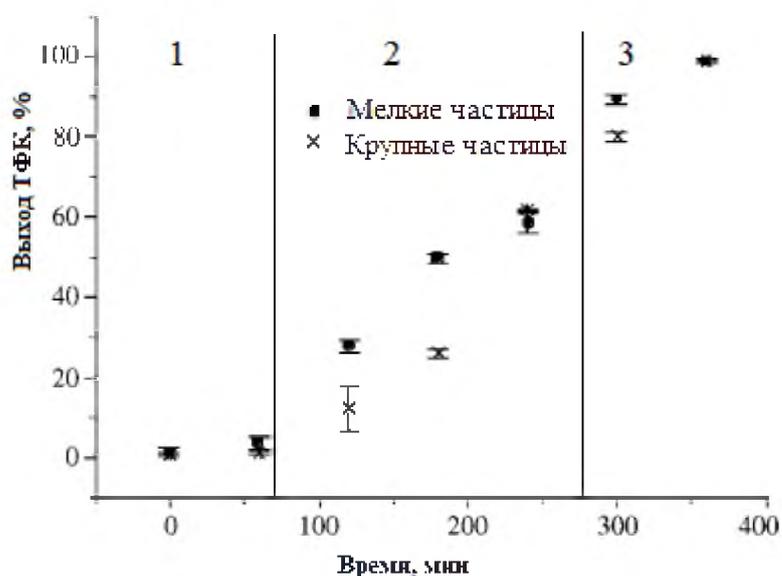


Рисунок 8 - Зависимость образования ТФК при 205°C , 13,5 атм и мольном отношении Вода : ПЭТ, равном 91, при использовании в качестве сырья крупных и мелких частиц ПЭТ [76]

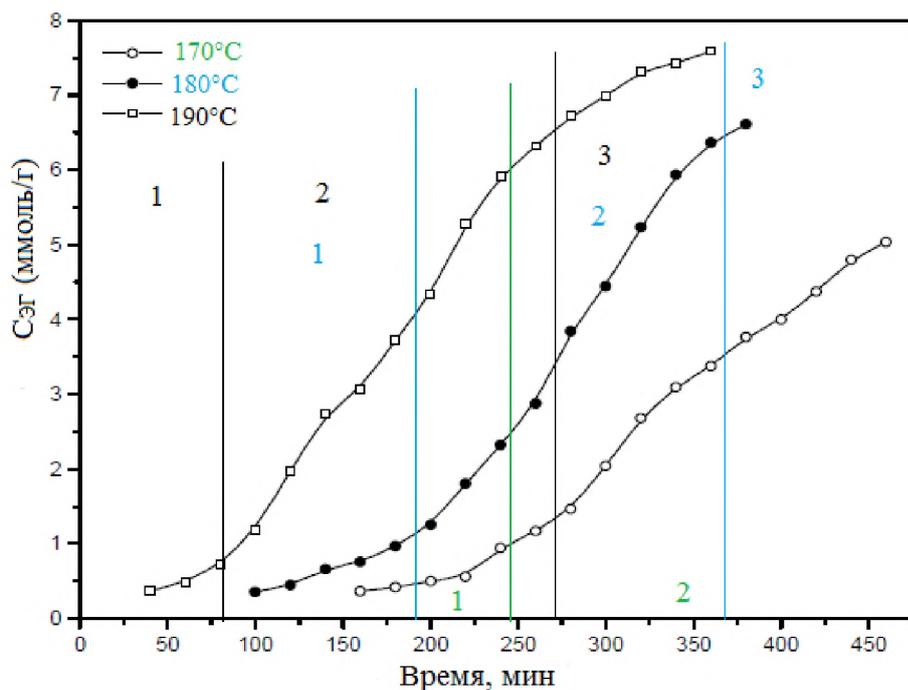


Рисунок 9 - Зависимость образования ЭГ при 170°C, 180°C и 190°C и мольном отношении вода : ПЭТ, равном 107 [77]

Как и в случае гликолиза, в качестве катализаторов гликолиза ПЭТ могут быть использованы соли марганца или цинка, также как и катализаторы межфазного переноса (например $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$) [79–81]. Применение данных катализаторов снижает энергию активации гидролиза до 98,73-50,55 кДж/моль [79,80], а их применение позволяет сократить время процесса до 60-180 минут. При этом в качестве растворителя может быть использован ксилол, что позволяет использовать стехиометрическое количество воды и увеличить глубину превращения пластика. Однако, в таком случае необходимо применение эмульгатора для улучшения диспергирования воды в ксилоле [82].

1.2.2.2.2 Щелочной гидролиз ПЭТ

При щелочном гидролизе, в отличие от остальных типов, образование ТФК из ПЭТ протекает в две стадии: на первой происходит омыление полиэфира с образованием щелочных солей терефталевой кислоты (ТФНа) (рисунок 10); на второй - нейтрализация полученной соли минеральными кислотами (рисунок 11).

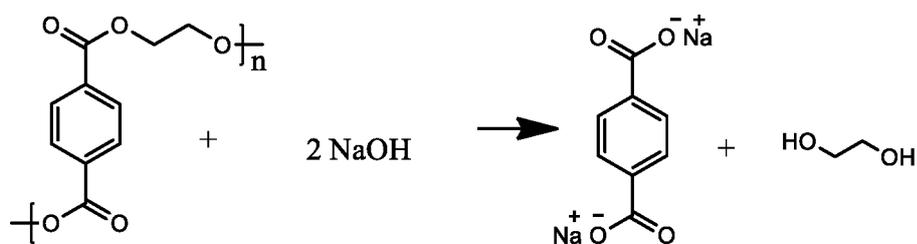


Рисунок 10 - Омыление ПЭТ гидроксидом натрия

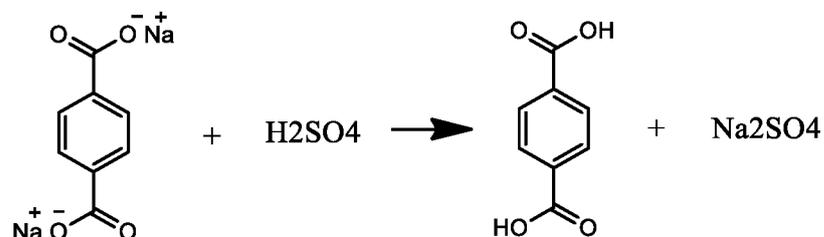


Рисунок 11 - Образование ТФК

Существует большое разнообразие способов проведения данного процесса. Известен способ двухстадийный способ твердофазного омыления частиц ПЭТ двухкратным мольным избытком гидроксида и карбоната натрия или калия при 150-160°C – с последующей отгонкой этиленгликоля под вакуумом [83]. Однако более классическим является жидкофазное омыление ПЭТ избытком щелочи при повышенных температурах (180-200°C) в среде высококипящего полярного растворителя с последующим растворением реакционной массы в воде и подкислением полученного раствора до pH=2-4. В качестве растворителей могут быть использованы этиленгликоль, октанол [84] или смесь этиленгликоля с водой [85,86]. Наряду с щелочью могут быть использованы и соли щелочных металлов, например карбонаты, гидрокарбонаты или карбаматы натрия [87,88]. Также возможно проведение жидкофазного омыления ПЭТ в воде или метаноле, однако в данном случае из-за низкой температуры кипения растворителя процесс проводят при 70°C и 50°C соответственно и в присутствии ультразвука частотой 20кГц [89]. Выбор растворителя играет очень важную роль, поскольку из-за высокой гидрофобности поверхности ПЭТ рост полярности растворителя будет приводить к затруднению доступа NaOH к поверхности пластика, что, в свою очередь, значительно увеличит время протекания процесса. Также снижению температуры протекания процесса до 60-80°C способствует применение катализаторов межфазового переноса (четвертичных аммониевых солей)

совместно с гидроксидом натрия [90]. Омыление является методом, пригодным для разделения ПЭТ и ПВХ в использованных волокнах (тарпаулин), поскольку энергия активации омыления значительно ниже энергии активации дехлорирования ПВХ (49,4-72,0 кДж/моль против 174-185 кДж/моль соответственно) [89,91]. Следовательно, при умеренных температурах (меньших 180°C) будет с высокой селективностью образовываться ТФНа, в то время как ПВХ не будет вступать в реакцию и может быть легко выделен при растворении терефталевой соли в воде. Несмотря на это, щелочной гидролиз не находит широкого промышленного применения из-за образования большого количества солевых стоков при нейтрализации ТФНа.

1.2.2.2.3 Кислотный гидролиз ПЭТ

В качестве катализаторов могут использоваться кислоты различного типа, начиная с обычных минеральных кислот [92–95] и заканчивая гетерогенными катализаторами кислотного типа [96–98]. Из всех типов гидролиза кислотный гидролиз можно проводить в наиболее мягких условиях (температура 25-90°C и давление 1 атм) [92,99]. Однако, благодаря тому, что в сверхкритическом состоянии жидкость приобретает некоторые свойства газа (например, способность проникать в твердые тела) с сохранением своей растворяющей способности, в настоящее время популярность набирает переработка пластика в сверхкритических условиях [97,98,100–102]. Главным преимуществом данных процессов является то, что за счет проникания деполимеризующего агента внутрь частиц пластика площадь контакта фаз увеличивается, вследствие чего такие процессы не подчиняются топомическим закономерностям и протекают без индукционного периода (рисунок 12).

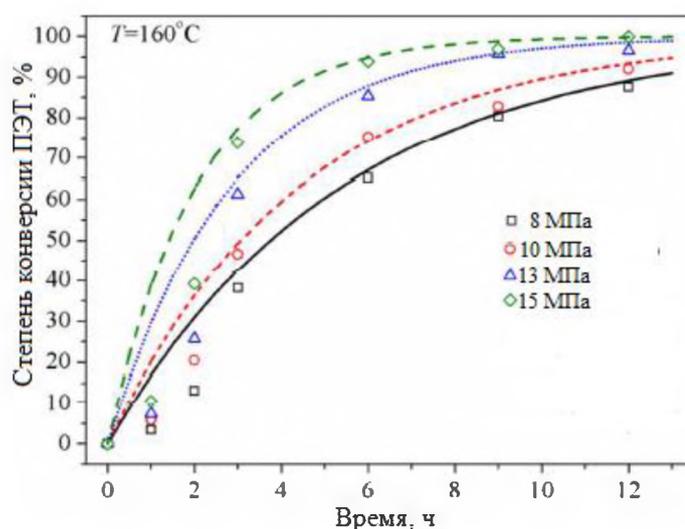


Рисунок 12 - Зависимость степени конверсии ПЭТ от времени в процессе кислотного гидролиза в сверхкритическом CO_2 [97]

Однако, несмотря на то, что гидролиз ПЭТ известен с 1990 года [103] и является хорошо изученным процессом, ряд недостатков, среди которых сложность очистки полученной ТФК, проведение процесса в жестких условиях и образование большого количества солевых стоков (при нейтрализации кислот-катализаторов и выделения ТФК из солей), затрудняют промышленное использование данных процессов.

1.2.2.3. Алкоголиз полиэфиров

Под алкоголизом ПЭТ обычно понимают взаимодействие полиэфира с одноосновными спиртами (рисунок 13). Данный способ позволяет получать целый ряд ценных продуктов, таких как диметилтерефталат, диоктилтерефталат и т.д.

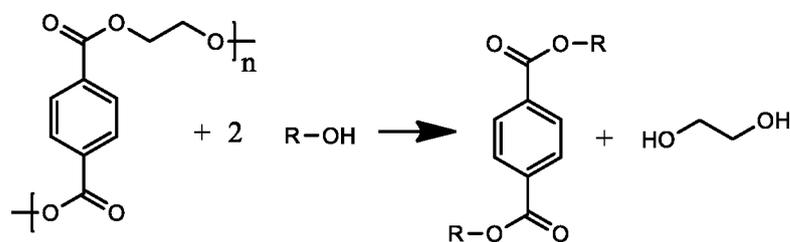


Рисунок 13 - Схема алкоголиза ПЭТ

Наиболее популярным является метанолиз ПЭТ. Существует большое разнообразие технологического оформления данного процесса: известно проведение деполимеризации ПЭТ метанолом в газовой [103] или жидкой фазе,

как некаталитически [104], так и в присутствии катализатора [105,106]. Использование в качестве катализатора триизопророксида алюминия [105], также как и ацетата цинка при микроволновом излучении [106] позволяет снизить температуру деполимеризации до 160-200°C. Кроме того, ускорению протекания процесса способствует проведение деполимеризации в среде смешанного растворителя, содержащего метанол и толуол в объемных соотношениях 80:20% - 50:50%, благодаря увеличению растворимости полиэфиров в реакционной массе [105]. Дальнейшее увеличение содержания толуола приводит к снижению скорости реакции из-за уменьшения концентрации метанола. Несмотря на то, что данные процессы позволяют получать ДМТ с селективностью 87-92%, в настоящее время в силу преимуществ, описанных выше, набирает популярность деполимеризация ПЭТ в среде сверхкритического метанола при 250-280°C [107–111]. Время полной деполимеризации пластика в данных процессах составляет 40-60 минут, при этом как и в случае гликолиза значительно уменьшается индукционный период протекания деполимеризации вследствие лучшего проникновения спирта в структуру полимера (рисунок 14).

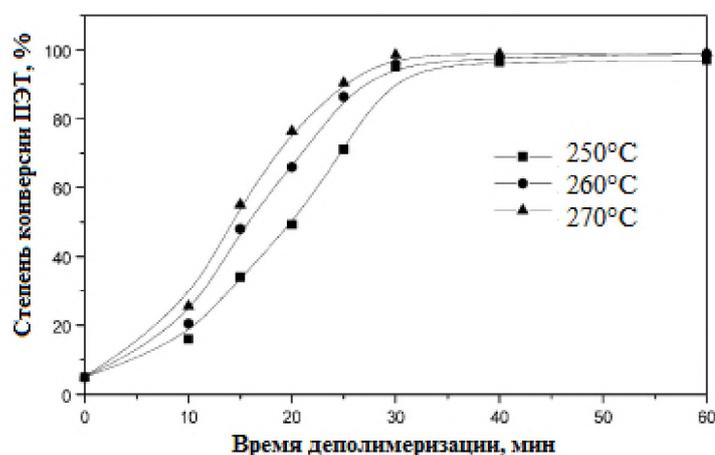


Рисунок 14 - Зависимость степени конверсии ПЭТ от времени при деполимеризации в сверхкритическом метаноле [109]

Также хорошо изучен процесс деполимеризации ПЭТ отходов 2-этилгексанолом с получением ДОТФ, который является широко известным пластификатором при производстве пластмасс, а также добавкой к бетонам [112]. Данный процесс наиболее целесообразно проводить в суб-критических

условиях при температурах, при температуре 240-300°C, поскольку при 240°C происходит плавление ПЭТ и процесс протекает в жидкой фазе и не подчиняется топахимическим законам, вследствие чего значительно увеличивается скорость деполимеризации. Однако, из-за большой разницы в энергии активации протекания процессов (таблица 6) при увеличении температуры выше 300°C снижается выход ДОТФ из-за его превращения в ТФК(рисунок 15) [113,114]. Кроме того, известно получение ДОТФ из вторичного ПЭТ в присутствии тетрабутоксититана или ацетата цинка в среде растворителя, представляющего собой смесь 2-этилгексанола и различных коммерчески доступных имидазолов [115]. Авторы отмечают, что несмотря на то, что тетрабутоксититан является более эффективным, ацетат цинка гораздо более технологичен вследствие того, что он нерастворим в реакционной массе. Кроме того, оптимальным массовым соотношением компонентов растворителя является 1:1, поскольку при дальнейшем увеличении содержания имидазола снижаются степень конверсии ПЭТ и выход ДОТФ, а также увеличивается вязкость реакционной массы.

Таблица 6 - Кинетические параметры алкоголиза ПЭТ 2-этилгексанолом [113]

Тип реакции	Предэкспоненциальный множитель	Энергия активации, кДж/моль
Суб-критический алкоголиз ПЭТ	$5.61 \cdot 10^5$	82.14
Сверхкритический алкоголиз ПЭТ	23.84	30.29
Разложение ДОТФ	$1.78 \cdot 10^8$	128.14
Разложение ТФК	$1.98 \cdot 10^{12}$	176.43

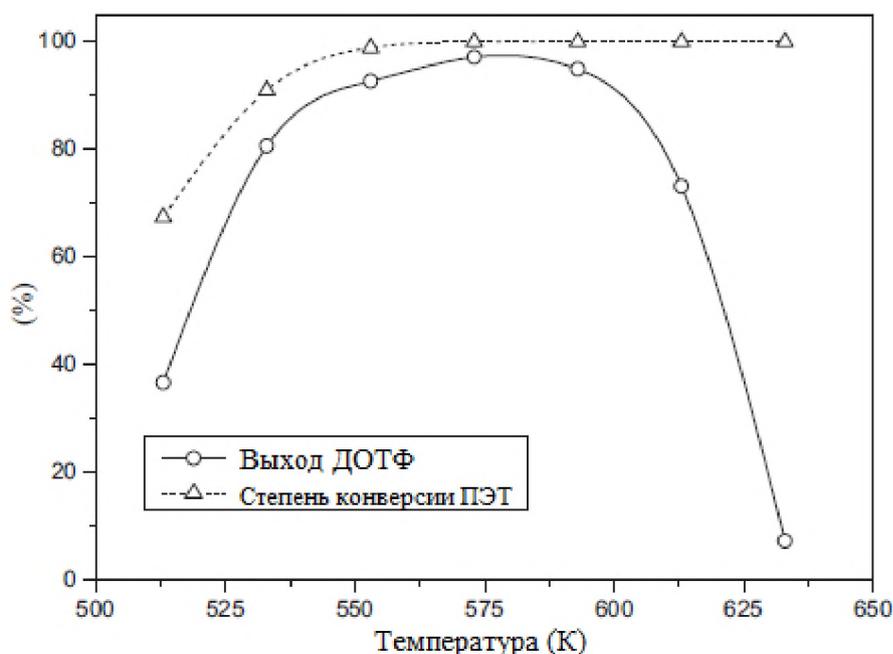


Рисунок 15 - Влияние температуры на показатели алкоголиза ПЭТ 2-этилгексанолом [114]

Третьим по популярности среди методов алкоголиза является этанолиз. Как и описанные выше, данный процесс проводится в жидкой фазе при 180-300°C как некаталически, так и в присутствии изопророксида титана, ацетатов цинка или марганца, а также фталоцианина меди, который является окрашивающим пигментом при производстве коричневой тары. Кроме того, при катализе изопророксидом титана процесс является нечувствительным к содержанию влаги в исходном спирте, что делает возможным использование в качестве деполимеризующего агента технического спирта без его дополнительной очистки [116]. Как и в случае с разложением ПЭТ 2-этилгексанолом, ионные жидкости, в частности $[Bmim][BF_4]$, являются эффективными катализаторами этанолиза полиэфиров в сверхкритических условиях (255°C, 115 атм), позволяющими снизить время полного разложения ПЭТ до 45 минут [117]. Также в данной работе установлено, что при проведении этанолиза в субкритических условиях основной побочной реакцией является гликолиз пластика образующимся этиленгликолем.

1.2.2.4 Аминолиз полиэфиров

Под аминолизом понимают деполимеризацию полиэфира под действием аминов различного строения с образованием мономеров (БАЭТ, БГЭТА, ТФГ и др.) (рисунок 16).

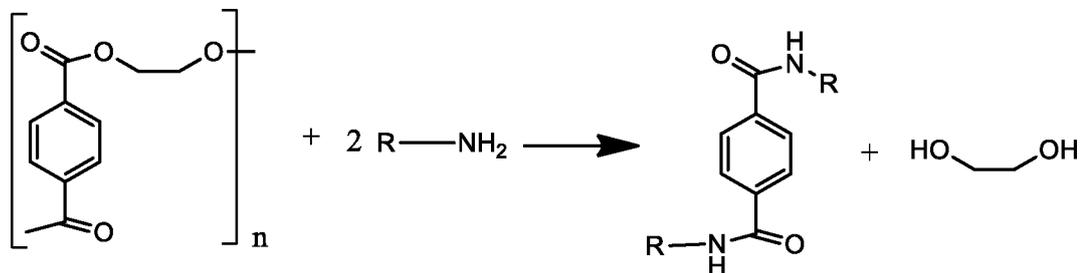


Рисунок 16 - Общая схема аминолиза ПЭТ

В настоящее время известно использование в качестве деполимеризующих агентов большого количества аминов различного строения [118], но наиболее распространенными являются этилендиамин, этаноламин и моногидрат гидразина [119–125]. При некаталитическом аминолизе этилендиамином даже при 16 кратном мольном избытке амина при 100°C и времени реакции 17 часов выход олигомеров составляет 20% [118]. Для снижения времени проведения процесса используются различные способы: использование катализатора - ацетат цинка; микроволновое и ультрафиолетовое излучение; солнечная энергия; ультразвук. Наиболее эффективными из них является использование катализатора и микроволнового излучения, позволяющее провести полную деполимеризацию пластика за 6-7 минут. Хотя использование солнечной энергии и является наиболее экологичным методом, полное разложение ПЭТ может быть достигнуто только за 8 дней [119]. При использовании этаноламина процесс проводят при 90°C и 10 массовом недостатке ПЭТ. В качестве катализаторов известен широкий ряд веществ: уксусная кислота, ацетат и хлорид цинка, ацетат, сульфат и бикарбонат натрия, сульфат калия [120–122]. При этом наибольший выход БГЭТА достигается при использовании ацетата цинка (81,8% за 3,5 часа) [120] или ацетата натрия (91,1% за 8 часов) [121]. Как и в случае этилендиамина, проведение каталитического аминолиза этаноламином с использованием микроволнового излучения позволяет снизить время реакции до 3-8 минут с

сохранением высокого выхода БГЭТА (88-94%) [122]. В случае использования моногидрата гидразина существует два типа процесса получения ТФГ: одностадийный и двухстадийный. В первом случае ПЭТ непосредственно реагирует с моногидратом гидразина при 66°C в течение 3 часов с выходом ТФГ 99,96% [123]. В случае двухстадийного процесса на первой стадии проводят гликолиз ПЭТ этиленгликолем при 197°C, а на второй стадии - реакцию полученного БГЭТ с моногидратом гидразина при 20°C. Данный способ позволяет снизить суммарное время деполимеризации ПЭТ до 50-90 минут с аналогично высоким выходом ТФГ (99,98%) [124].

Главное отличие аминализа ПЭТ от других видов сольволиза заключается в том, что наряду с получением аминосодержащих мономеров, данный процесс используется для повышения гидрофильности поверхности ПЭТ путем частичного превращения полиэфира в моноамино производные (рисунок 17) [125–131]. Модифицированные таким способом полиэфирные ткани лучше окрашиваются, могут использоваться в качестве носителей для биомолекул, а также быть основой материалов с антибактериальными свойствами.

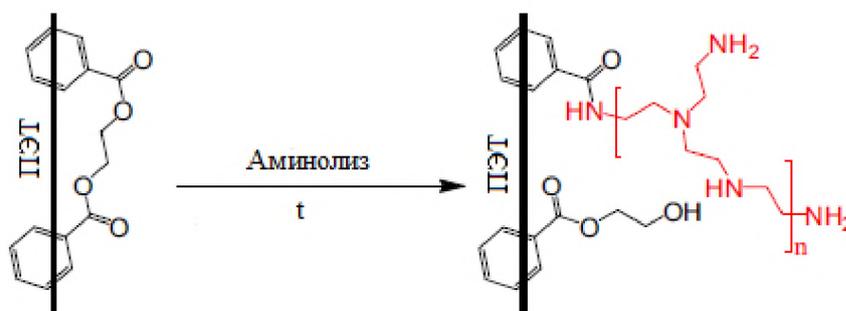


Рисунок 17 - Схема модификации ПЭТ волокон

1.2.3 Прочие методы переработки ПЭТ

К прочим методам утилизации отходов ПЭТ относятся их захоронение на полигонах и высокотемпературные процессы (сжигание и пиролиз). Захоронение - самый низкоквалифицированный метод, основанный на хранении пластиковых отходов на специально отведенной для этого территории. Данный метод нельзя отнести к переработке ПЭТ, поскольку отходы не используются для получения новых веществ и материалов. Помимо вывода большого количества полимерного

сырья из производственного цикла, основным недостатком данного метода является крайне негативное влияние на экологию: при хранении происходит физическое измельчение пластиковых изделий с образованием частиц микропластика, за счет своих малых размеров (<5мм) способного проникать в почву, водоносные слои и прибрежные воды, а оттуда в организм человека и животных [132,133].

Поскольку пластиковые отходы обладают теплотворной способностью, сравнимой с углем, то одним из методов их утилизации является использование в качестве топлива - сжигание [134]. Несмотря на возможность совместной утилизации различных типов пластиков [135], данный метод является неэкологичным вследствие выбросов продуктов неполного сгорания пластиков и примесей, содержащихся в них, а также значительного количества CO_2 .

Пиролиз является более эффективным методом переработки отходов ПЭТ в жидкие продукты [136]. Также как и сжигание данный метод позволяет перерабатывать смеси полимерных отходов [137]. Ввиду наличия ароматических фрагментов в структуре ПЭТ, при высоких температурах (более 500°C) в присутствии оксидов кальция или циркония его отходы могут быть переработаны в ароматические углеводороды [138] и бензойную кислоту [139]. Кроме того, существует двухстадийный способ получения бензола из отходов ПЭТ: на первой стадии с помощью гидролиза получают ТФК, которую затем подвергают декарбонилированию с образованием бензола (рисунок 18). Процесс проводят при высоких температурах ($300-500^\circ\text{C}$) в присутствии CaO в одном реакторе вытеснения. Водяной пар является как деполимеризующим агентом, так и газом-носителем, перемещающим ТФК вглубь колонны. Максимальный выход бензола составил 74% [140].

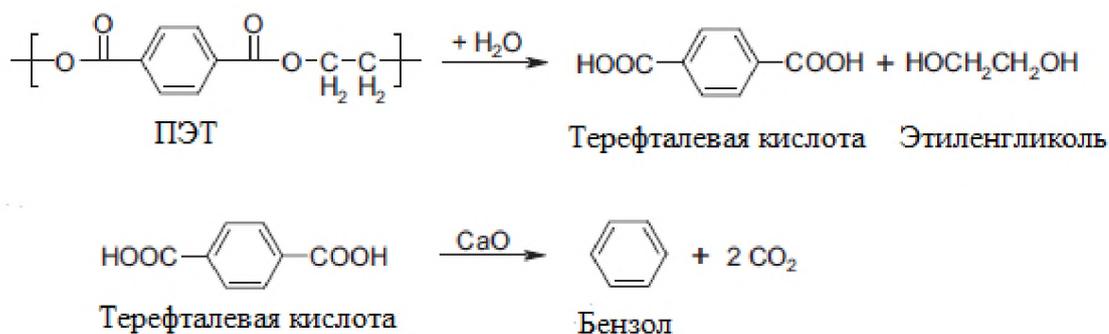


Рисунок 18 - Схема получения бензола из отходов ПЭТ

1.3 Выводы и цели

Проанализировав литературные данные, можно говорить о том, что переработка полиэфирных отходов является актуальной проблемой, вызывающий высокий интерес как промышленности (возврат отходов в производство), так и защитников окружающей среды (уменьшение нагрузки на экологию). Наиболее распространенной является физико-механическая переработка ПЭТ-отходов. К сожалению, она существенно ухудшает свойства вторичного полимера, что препятствует его использованию в самой крупной сфере его использования - таре для пищи и напитков. Поэтому наиболее перспективным является кластер химической переработки ПЭТ, а именно гидролиз, алкоголиз, и его частный случай - гликолиз. При этом продукты гидролиза и алкоголиза представляют собой мономеры, находящие применение, в основном, в качестве сырья для производства ПЭТ. Гликолиз же, благодаря большому разнообразию полиолов, позволяет получить не только мономеры, но и олигомеры различного строения, находящие применение при производстве полиуретанов и др. продуктов.

К основным недостаткам химических методов, препятствующих их промышленному внедрению, является их высокая чувствительность к присутствию различных примесей (красителей, барьерных веществ и посторонних пластиков) в перерабатываемом полимерном сырье, а также недостаточная точность математического описания процессов, обусловленная топахимическим характером их протекания.

В связи с выявленными недостатками были поставлены следующие задачи настоящего диссертационного исследования:

- 1) Установление основных закономерностей и построение математической модели омыления ПЭТ-отходов в среде полиолов различного строения соединениями калия.
- 2) Изучение возможности использования сопутствующего продукта производства биодизельного топлива – трудно-утилизируемого глицерина-сырца в качестве доступного деполимеризующего агента.
- 3) Построение математической модели процесса разложения ПЭТ-отходов глицерином-сырцом.
- 4) Исследование возможности получения широкой линейки олигомерных продуктов различного строения и молекулярной массы.
- 5) Изучение влияния различных сопутствующих примесей на показатели протекания процесса.

Глава 2. Характеристики исходных веществ и методики исследования

2.1 Характеристики исходных веществ и материалов

В качестве исходного сырья в данной работе использовали:

- Отработанная ПЭТ тара;
- Глицерин-сырец (ООО "АВК-ХИМ");
- Глицерин (ГОСТ 6824-96);
- Этиленгликоль (ГОСТ 10164-75);
- Гидроксид калия (ГОСТ 24363-80);
- Стеарат калия (Huzhou City Linghu Xinwang Chemical Co., Ltd.);
- Спирт этиловый (ГОСТ 5962-2013);
- Спирт изопропиловый (ТУ 2632-011-29483781-2009);
- Крышка от ПЭТ-тары из полипропилена

Перед проведением экспериментов полимерное сырье промывали холодной водой с применением моющих средств и растворителей, высушивали и нарезали пластинками размером 0,5-1,5х0,5-2 см. Для количественного учета ПЭТ использовали т.н. эквиваленты ПЭТ, которые вычисляли следующим образом. Массу ПЭТ в граммах делили на молекулярный вес полимерного звена (эквивалента) в виде $(-C(O)C_6H_4C(O)O-CH_2-CH_2-O-)$, весом 192 г/моль. В результате такого пересчета получали количественную характеристику используемого полимера в грамм эквивалентах;

Гидроксид калия перед использованием прокаливали в атмосфере азота при 200°C в течение 12 часов. Стеарат калия использовали без дополнительной подготовки. Для удобства описания процессов в дальнейшем соединения калия в данной работе будем называть "катализаторами", хотя на самом деле они выполняют роль омыляющих агентов.

Жидкие реагенты использовали без дополнительной подготовки. Состав глицерина-сырца представлен в таблице 7.

Таблица 7 - Состав глицеринового слоя, определяемый газо-жидкостной хроматографией

Название вещества	Содержание в масс. %	Состав фракции МЭЖК	
Метилловые эфиры жирных кислот	7,9	C _{16:0} пальмитиновая	10,9
		C _{18:0+1} стеариновая +олеиновая	67,0
		C _{18:2} линолевая	21,8
		C _{18:3} линоленовая	0,3
Глицерин	46,7		
Легколетучие примеси (метанол + вода)	12,6		
Калийные соли высших жирных кислот	32,8 (0,105 моль калия*)		

* - в пересчете на стеариновую кислоту

2.2 Методики проведения экспериментов

2.2.1 Методика проведения деполимеризации ПЭТ в этиленгликоле и глицерине

Деполимеризацию ПЭТ в среде чистых полиолов проводили с помощью установки, представленной на рисунке 19. Навеску исходного этиленгликоля помещали в трехгорлый плоскодонный реактор, объемом 250 мл. Нагрев осуществляли с помощью нагревательной плитки (модель ИКАС-MAGHP-7). Перемешивание осуществляли с помощью магнитного якоря. Скорость перемешивания не превышала 200-300 об/мин. Температуру реакционной смеси измеряли с помощью термометра (модель ИКА ETS-D5). При нагревании исходного этиленгликоля от 175°C, наблюдали небольшое его испарение. При достижении нужной температуры в реактор загружали навеску ПЭТ и реакционную массу выдерживали при этой температуре в зависимости от задачи вплоть до полного растворения ПЭТ.

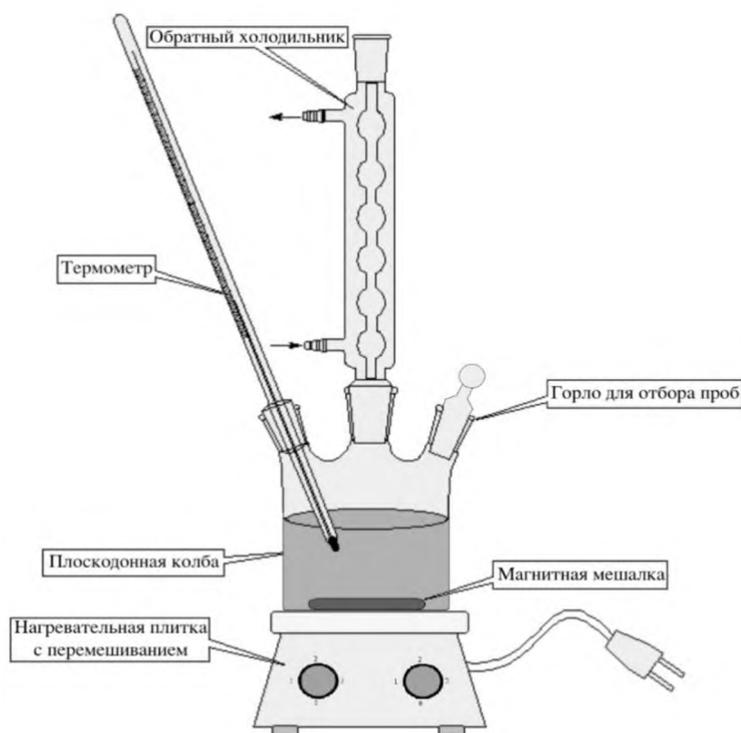


Рисунок 19 - Лабораторная установка

Продукты разделяли по следующей методике. В охлажденную до комнатной температуры (20-30°C) реакционную массу добавляли 200 грамм

этанола и смесь перемешивали в течение 30 минут. Часть реакционной массы растворялась, а нерастворимые в спирте ПЭТ и его олигомеры выпадали в осадок. Осадок отделяли от суспензии фильтрованием (1 этап), а затем для дополнительной очистки полученный на первом этапе твердый продукт промывали охлажденным этанолом (100 грамм), после чего чистый осадок отделяли от новой суспензии фильтрованием (2 этап), высушивали на воздухе в течение 10 - 12 часов и анализировали. Осадок состоял из непрореагировавшего ПЭТ и олигомеров ПЭТ в виде белого кристаллического порошка, в котором оставалась основная масса ионов калия.

Для выделения непрореагировавшего ПЭТ, полученного после 2 этапа, осадок промывали дистиллированной водой (150 грамм) при комнатной температуре. При этом полученные при деполимеризации низкомолекулярные олигомеры растворялись в воде. Оставшиеся частицы ПЭТ вместе с высокомолекулярными олигомерами отфильтровывали, высушивали на воздухе и анализировали. Количество прореагировавшего ПЭТ определяли, как разницу между исходным и оставшимся количеством пластика. Массу полученных олигомеров определяли, как массу осадка, полученного на этапе 2 за вычетом массы непрореагировавшего ПЭТ и массы ионов калия.

Из объединённых фильтратов, оставшихся после этапа 1 и 2, удаляли этанол на ротационном испарителе при 65-70°C и 50-70 mm Hg в течение 3 часов. Полученную массу этиленгликоля или смеси этиленгликоля и глицерина анализировали.

2.2.2 Методика проведения деполимеризации ПЭТ глицерином-сырцом

Ввиду того, что исходный глицерин-сырец с завода по производству биодизельного топлива содержал в своем составе значительное количество легколетучих компонентов (метанол + вода), которые необходимо было удалить, то деполимеризацию ПЭТ глицерином-сырцом проводили на установке, представленной на рисунке 20. Навеску исходного глицеринового слоя помещали в трехгорлый круглодонный реактор 2, объем которого составлял 250 мл. Нагрев осуществляли с помощью колбонагревателя 1 (модель ЭКРОС ES-4110). Перемешивание осуществляли с помощью механической мешалки 5 (модель ЭКРОС ES-8300). Скорость перемешивания не превышала 500-600 об/мин. Температуру реакционной смеси и паров выделяющегося вещества измеряли с помощью термометров 3 и 4 соответственно. При нагревании исходного глицерина-сырца от 60 до 170°C наблюдали испарение содержащегося в нем метанола, пары которого, пройдя переходник 6, конденсировались в холодильнике 7 и через алонж 8 поступали в емкость 9. При достижении 175°C реакционную массу выдерживали при этой температуре в течение 10-15 минут для удаления оставшегося метанола и избежания перегрева в дальнейшем. После этого в реактор загружали подготовленные ПЭТ пластины.

Реакцию проводили при 170-175°C и атмосферном давлении в течение 10-300 мин. Началом реакции считали момент полного добавления ПЭТ в реактор. По мере протекания реакции наблюдали повышение вязкости реакционной смеси и изменение цвета от темно коричневого до молочного. В реакционной массе образовывался осадок.

Разделение реакционной массы осуществляли по методике, описанной в разделе 2.2.1.

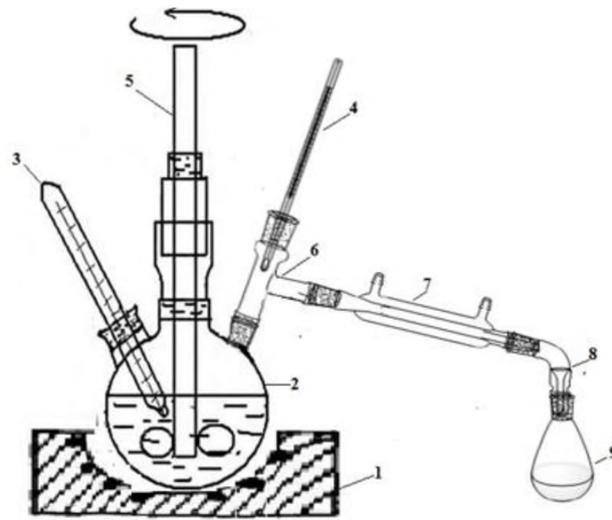


Рисунок 20 - Лабораторная установка

1 - колбонагреватель, 2- реактор, 3, 4 - термометры, 5 - вал мешалки, 6 - переходник, 7 - холодильник, 8 - алонж, 9 - сборник дистиллята

2.3 Методики проведения анализа

2.3.1 Газовая хроматография

Этиленгликоль и глицерин, также, как и метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), некоторое количество которых всегда находилось в глицерине сырце определяли с помощью метода газовой хроматографии. Анализ продуктов реакции проводился на газо-жидкостном хроматографе «Кристалл 4000 Люкс» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщина 0,25 мкм, фаза – ВВ23.

Условия хроматографирования: газ-носитель – азот, поддув - 90 мл/мин, сброс – 20 мл/мин, водород – 60 мл/мин, воздуха – 450 мл/мин, Тдетектора – 250 °С, Тисп. – 275 °С, Тколонки– 200 °С, время анализа – 20 мин. Объем вводимой пробы составлял 1 мкл.

2.3.2 Хромато-масс-спектрометрия

Состав побочных продуктов, образующихся в ходе гликолиза ПЭТ, анализировали с помощью метода хромато-масс- спектрометрии на установке «Хроматэк-Кристалл 5000.1» с МСД (масс- спектрометрический детектор) Trace DSQ, кварцевой капиллярной колонкой THERMO TR-5MS (50m-0,25ID-1,0um) и программным обеспечением Xcalibur с масс-спектрометрической библиотекой данных органических веществ NIST11 и Wiley9.

Режим анализа:

- начальная температура термостата: 50 °С, скорость нагрева: 10 °/мин, конечная температура термостата: 290 °С;
- газ носитель – гелий (ОСЧ, массовая доля основного вещества – 99,99999%): 1 мл/мин; сброс потока: 30 мл/мин; деление потока 30;
- температура МСД: 200 °С, температура испарителя: 290 °С;
- начальное давление: 60 мторр;
- диапазон массы m/z: 100 – 650;
- энергия ионизации: 70 эВ;
- время анализа 60 мин.

2.3.3 ИК-спектроскопия

Для определения строения твердого продукта процесса использовался метод инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры были получены с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380, приставка НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) с кристаллом селенида цинка, диапазон измерения 550 - 4000 обратных см. Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

2.3.4 ЯМР-спектроскопия

¹³C-ЯМР спектры были получены на спектрометре BrukerAVANCE-III200 при комнатной температуре с использованием стандартных импульсных программ фирмы Bruker. Образцы были приготовлены в стандартных 7" 5-мм ЯМР ампулах в растворе дейтерированного хлороформа (чистота не менее 99,9%), с концентрацией 5-6% масс. Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

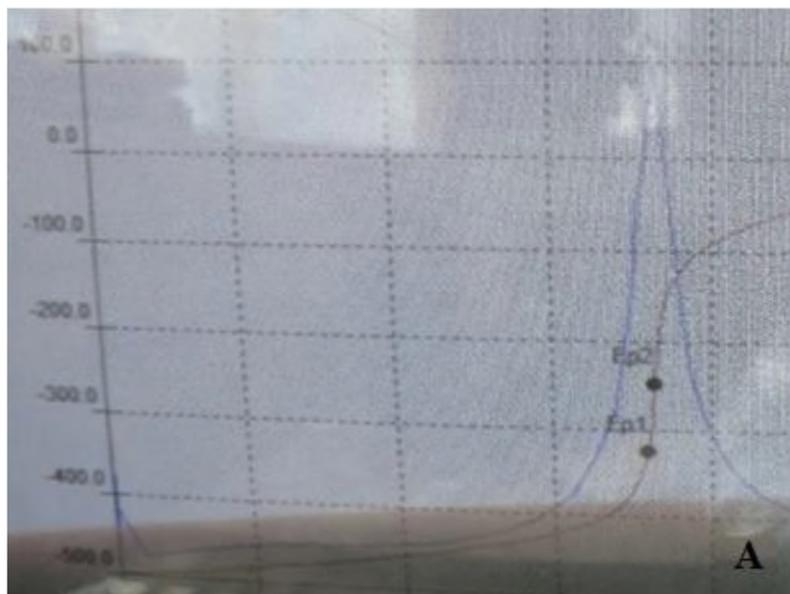
2.3.5 Потенциометрическое титрование

Для определения количества солей жирных кислот использовали потенциометрическое титрование на автоматическом титраторе модели «Metrohm» 794 Basic Titrino (рисунок 21). Отбираемую пробу массой 0,5-1г загружали в стеклянный стакан объемом 50мл, $\frac{3}{4}$ данной тары заполняли растворителем (в качестве растворителя использовали изопропанол). Данную смесь титровали при постоянном перемешивании. Титрантом являлся водный раствор соляной кислоты.



Рисунок 21 - Титратор автоматический «Metrohm» 794 Basic Titrino

При потенциометрическом титровании гидроксида калия и его солей точки равновесия находятся на разных потенциалах (рисунок 22 А, Б): от -300 до -200 мВ и от 100 до 200 мВ соответственно. Поэтому данный метод позволяет определять в реакционной массе содержание щелочи и калиевых солей карбоновых кислот (рисунок 22В).



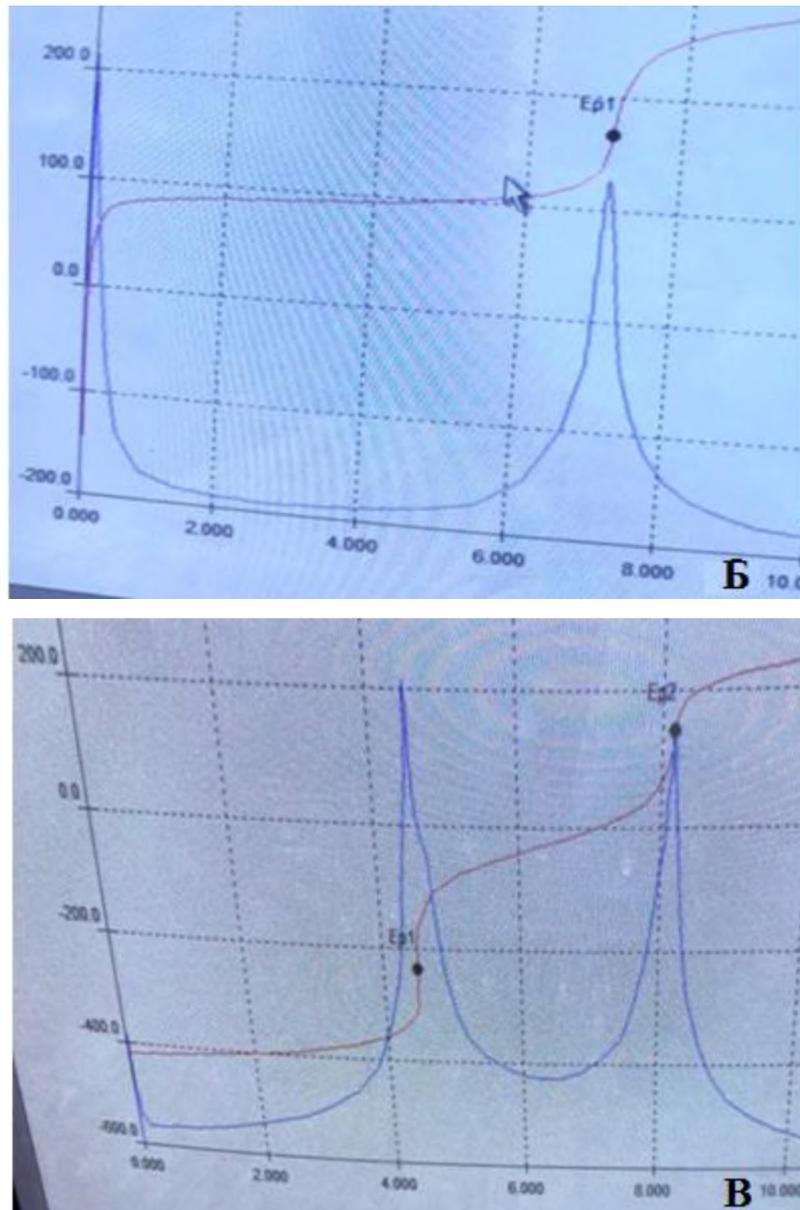


Рисунок 22 – Типичные кривые титрование при определении содержания гидроксида (А) и стеарата (Б) калия, а также их смеси (В)

Содержание соединений калия в оставшейся после процесса жидкой массе (n_{K^+}) определяли по формуле (1):

$$n_{K^+} = \frac{V_{HCl} \cdot C_{HCl} \cdot m_{ж.к.}}{m_{нав} \cdot 1000} \quad (1),$$

где V_{HCl} , C_{HCl} - объем и концентрация пошедшей на титрование соляной кислоты соответственно, $m_{нав}$ - масса навески титруемого образца, $m_{ж.к.}$ - масса оставшихся жидких компонентов

Молярная масса полученных при деполимеризации ПЭТ олигомеров (M_{oligo}) определялась по формуле 2:

$$M_{oligo} = \frac{m_{oligo}}{n_{K_0^+} - n_{K^+}} \quad (2),$$

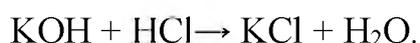
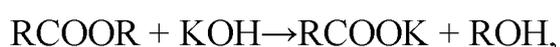
где m_{oligo} - масса полученных олигомеров, $n_{K_0^+}$ и n_{K^+} - начальное и конечное количество соединений калия соответственно.

2.3.6 Кулонометрическое титрование по Карлу-Фишеру

Для определения количества воды в пробах использовали кулонометрическое титрование по Карлу-Фишеру на автоматическом титраторе модели «Metrohm» 831 KF Titrino 703 Ti Stand. Отбираемую пробу массой 0,1-0,3 г шприцом резе септу подавали в емкость с реактивом Карла-Фишера. Титрование проводили при постоянном перемешивании. Расчет количества воды выполнялся прибором автоматически.

2.3.7 Определение эфирного числа

Эфирным числом (э.ч.) называется число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для омыления эфирных групп в 1г анализируемого вещества. Э.ч. имеет такое же значение для характеристики сложных эфиров, какое имеет кислотное число для характеристики органических кислот. Эфирное число определяют обратным титрованием избытка гидроксида калия раствором соляной кислоты после омыления эфиров:



Для определения э.ч. навеску исследуемого образца (0,5-0,7 грамм) помещали в коническую колбу, объемом 100 мл, после чего в каждую пробу добавляли 20 мл спиртового раствора гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л и затем образцы вместе с холостой пробой, содержащей только раствор KOH, помещали на водяную баню на 60 минут. После чего пробы титровали на установке, представленной на рисунке 21. Э.ч. рассчитывали по формуле (3):

$$Э.ч. = \frac{56,1056 \cdot (V_{хол} - V) \cdot c}{g} \quad (3),$$

где V – объем стандартного раствора HCl, пошедший на титрование анализируемого вещества, см³; $V_{хол}$ – объем стандартного раствора HCl,

пошедший на титрование холостой пробы, см³; 56,1056 – молекулярная масса КОН, г/моль; с – концентрация стандартного раствора HCl, моль/л; g – навеска анализируемого, вещества, г.

2.3.8 Оптическая микроскопия

Для изучения структуры ПЭТ, использовался оптический микроскоп «MicroLife» ML-12-1.3. Для просмотра, захвата и редактирования изображения использовалась компьютерная программа «FutureWinJoe».

2.3.9 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе NETZSCH DSC 204F1 Phoenix. Образцы нагревали в атмосфере азота от 0 до 300°C со скоростью 10°C в минуту.

Глава 3. Результаты и их обсуждения

3.1 Качественные закономерности щелочной деполимеризации ПЭТ

3.1.1 Влияние состава исходного полимерного сырья на показатели процессов деполимеризации

Ввиду того, что процесс разделения смеси бытовых полимерных отходов исходя из типа полимера является наиболее трудо- и капиталозатратным, а также того, что ПЭТ тара из-под газированных напитков является многокомпонентным материалом, содержащим в своем составе полиолефином, возможность переработки смешанного сырья без его предварительного разделения является большим конкурентным преимуществом. Для оценки влияния посторонних примесей на показатели процесса была исследована эффективность переработки глицерином-сырцом как различных марок ПЭТ, так и совместная переработка отходов ПЭТ совместно с полипропиленом (крышки от ПЭТ тары).

Влияние типа ПЭТ на показатели процесса

Для оценки возможности совместного использования различных ПЭТ отходов для использования в качестве сырья при деполимеризации глицерином-сырцом была проведена серия опытов при 190°C и мольном соотношении ПЭТ/калиевые соли 0,4 в течение 120 минут. Данное соотношение было выбрано ввиду того, что твердый продукт представляет собой чистый терефталат калия (ТФКа) (подробнее об изучении строения образующегося продукта см. в разделе 3.1.5). Во всех опытах конверсия ПЭТ составляла 100%. Из таблицы 8 видно, что, в пределах экспериментальных ошибок, количество образовавшегося ТФКа, конверсия исходных калиевых мыл и конверсия глицерина не зависят от типа использованного пластика. Также стоит отметить, что цвет образующегося ТФКа, полученного при использовании окрашенного ПЭТ, никак не отличается от продукта, полученного при использовании прозрачного пластика. Таким образом, можно говорить о том, что красители и барьерные добавки (см. раздел 1.1.), входящие в состав ПЭТ, не влияют на процесс деполимеризации.

Таблица 8 - Влияние типа использованного ПЭТ на показатели процесса при 190°C, начальном количестве ПЭТ - 0,053 моль, начальном количестве KSt - 0,153 моль

Тип ПЭТ	Степень конверсии KSt, %	Степень конверсии глицерина, %	Количество образовавшегося ТФКа, грамм
Прозрачный	69,5	4,5	8,3
Зеленый	71,3	3,9	8,5
Коричневый	72,4	4,4	8,0

Влияние присутствия полиолефинов на показатели процесса

Для определения влияния состава исходного полимерного сырья была проведена серия опытов при мольном соотношении ПЭТ/KSt 0,3, массовом отношении ПП/ПЭТ 0,23-1,03 и времени реакции 120 минут. ПП (нарезанные крышки для ПЭТ бутылок) добавлялся в реакционную массу одновременно с ПЭТ. Реакция протекала до полного растворения полиэфира.

Из таблицы 9 видно, что количество образовавшегося ТФКа, конверсия солей и конверсия глицерина практически не зависят от увеличения массового отношения ПП/ПЭТ. Также стоит отметить, что в данном процессе не происходит растворение ПП. Таким образом, данный метод является нечувствительным к наличию посторонних полимерных примесей в реакционной смеси и может быть использован для разделения смесей ПЭТ - полиолефины.

Таблица 9 - Влияние состава исходного полимерного сырья на показатели процесса при 190°C, начальном количестве ПЭТ - 0,053 моль, начальном количестве KSt - 0,153 моль

Массовое отношение ПП/ПЭТ	Степень конверсии KSt, %	Степень конверсии глицерина, %	Количество образовавшегося ТФКа, грамм	Степень конверсии ПП, %
0,23	59,0	4,0	11,9	0,5
0,53	58,7	3,4	11,3	0,1
1,03	59,5	3,8	12,0	0,3

Таким образом можно говорить о том, что тип используемого полимерного сырья не повлияет на точность определения закономерностей процесса деполимеризации ПЭТ под действием щелочных агентов в среде полиола.

3.1.2 Изменение структуры пластика в ходе деполимеризации

При сравнении материала тары для газированных и для негазированных жидкостей, то можно увидеть некоторые отличия в структуре. Во время изучения микроструктуры ПЭТ пластика из-под газированных напитков была обнаружена его неоднородность, а именно большое количество пузырей, строго параллельно направленных вдоль плоскости (Рисунок 23). По-видимому, данные пузыри представляют собой барьерные добавки, используемые для избежание проникновения кислорода внутрь бутылки и утечки углекислого газа наружу, а направление их расположения связано с технологией получения изделия. Кроме того, со направленное упорядоченное положение пузырей объясняется тем, что во время процесса выдувки преформы, используется высокое давление и температура, что задаёт направления волокнам ПЭТ.

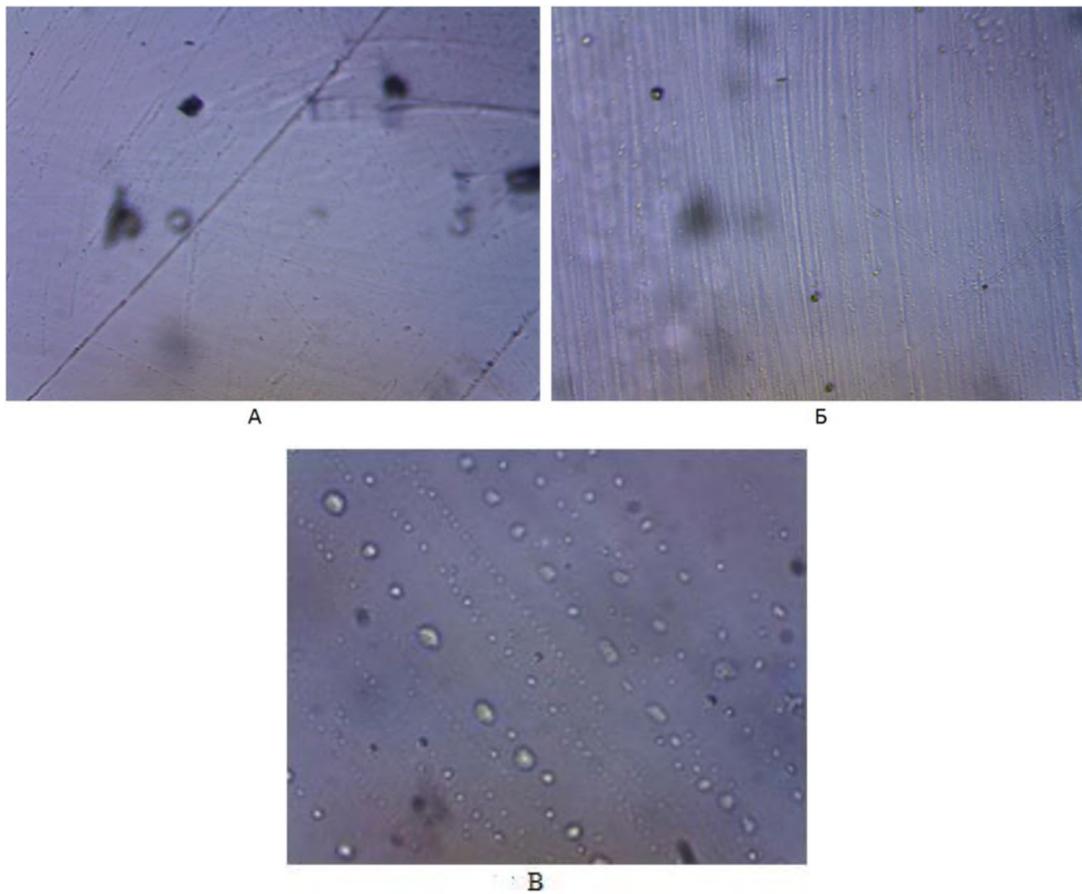


Рисунок 23 - ПЭТ тара до гликолиза под микроскопом: А- бутылка ПЭТ из под негазированного напитка (увеличение 10х), Б- бутылка ПЭТ из под газированного напитка (увеличение 10х), В- бутылка ПЭТ из под газированного напитка (увеличение 40х)

С целью наблюдения за изменением структуры поверхности ПЭТ-пластика из-под негазированного напитка процесс деполимеризации проводили при 170°C , атмосферном давлении и содержании гидроксида калия 0,5% масс. до полного растворения. Было замечено, что уже через час наблюдается изменение поверхностной структуры пластика (Рисунок 24). Образование сонаправленных трещин связано с тем, что во время нагрева, слоистая структура пластика стремится принять форму глобулы, в результате этого появляются скручивания и происходит механическое нарушение целостности его поверхности. Возможно, при этом происходит кристаллизация аморфной фазы пластика. Как можно заметить, большинство трещин образовалось на месте пузырей, в то время как оставшиеся потеряли свою упорядоченность.

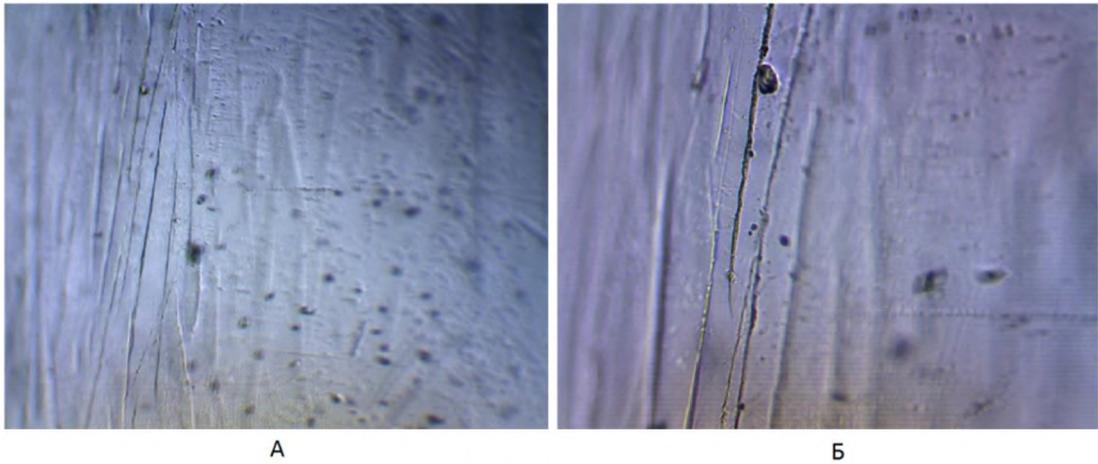


Рисунок 24 - ПЭТ тара под микроскопом после 1 ч гликолиза: А- 4х увеличение,
Б- 10х увеличение

Через 1,5 часа деполимеризации наблюдается появление второго типа трещин, пересекающих сонаправленные линии (Рисунок 25). Как мы потом увидим, появление этих линий можно связать с химическим взаимодействием слоев ПЭТ в внедренными в межслойное пространство ионами калия.

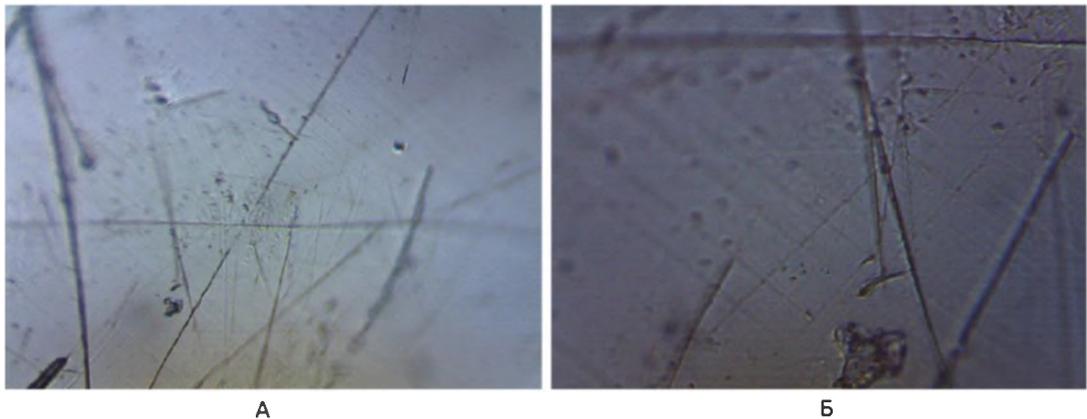


Рисунок 25 - ПЭТ тара после 1,5 ч. гликолиза: А- 10х увеличение, Б- 40х
увеличение

В конце периода растворения пластинок ПЭТ (через 6 часов) можно наблюдать образование чешуйкообразных доменов (Рисунок 26), что говорит о том, начинает происходить конверсия кристаллического ПЭТ.

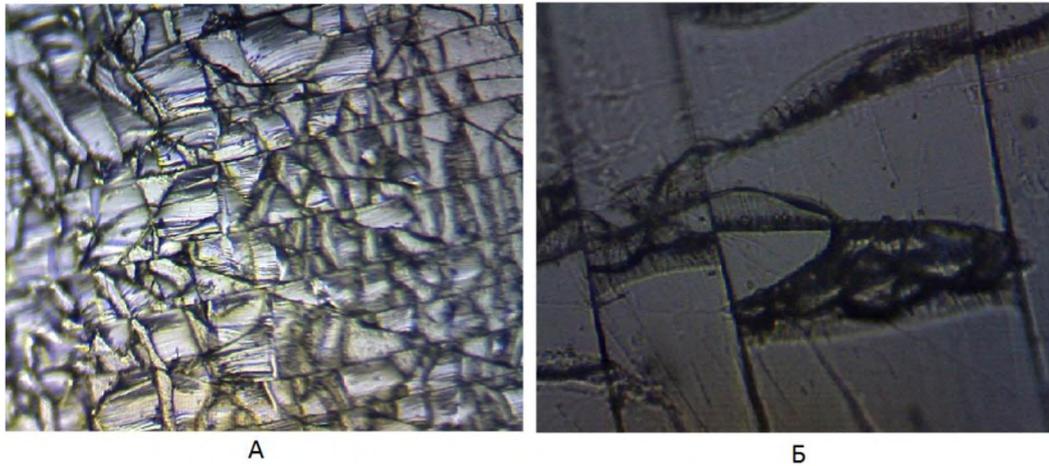


Рисунок 26 - ПЭТ тара после 6 ч гликолиза: А- 10х увеличение, Б- 40х увеличение

После 8 часов деполимеризации начинается распад пластика на волокна. На рисунке 27 видно, что деструктурированный ПЭТ сохраняет форму длинных волокон. Это объясняется полным исчерпанием аморфной части ПЭТ и данные волокна представляют собой его кристаллические части.

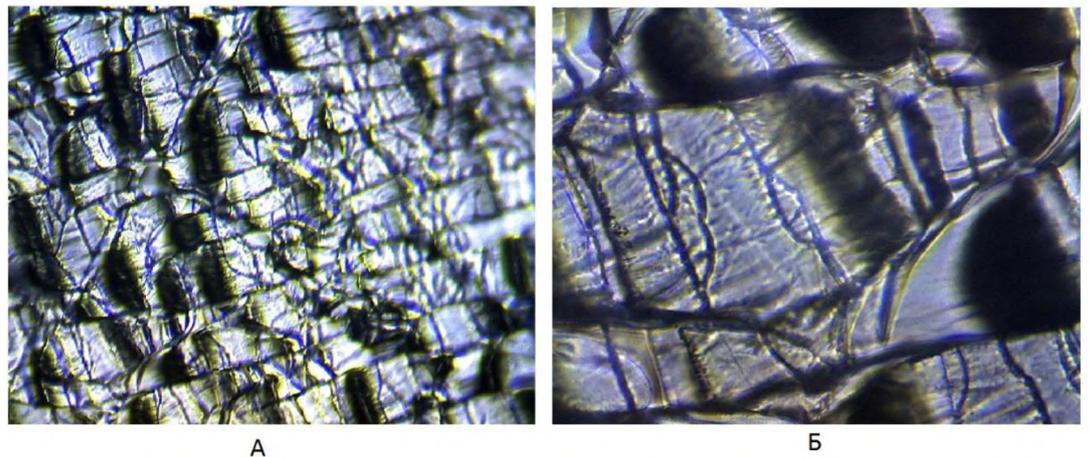


Рисунок 27 - ПЭТ бутылка после 8 ч. гликолиза: А- 10х увеличение, Б- 40х увеличение

После протекания реакции в течение 10 часов (Рисунок 28), происходит интенсивный распад ПЭТ на мелкие флексы и при увеличении времени до 12 часов - полное растворение пластика.

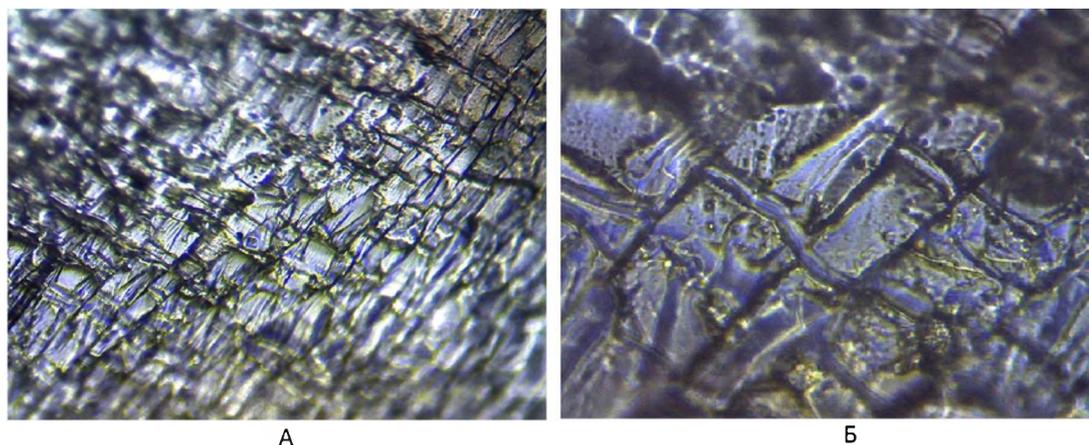


Рисунок 28 - ПЭТ тара после 10 ч. гликолиза: А- 10х увеличение, Б- 40х увеличение

Исходя из представленных снимков видно, что в первый час происходит растворение аморфного ПЭТ находящегося между кристаллическими слоями, а затем происходит растворение непосредственно кристаллического ПЭТ, причём после 6 часов гликолиза наблюдается образования доменов, что способствует увеличению поверхности контакта реагирующих фаз, а это в свою очередь приводит к ускорению реакции. Представленные закономерности полностью согласуются с исследованиями группы корейских ученых, которые показали идентичные изменения внешней поверхности твердых частиц поли(триметилтерефталата) при нагреве до 160°C в присутствие щелочных агентов на сканирующем электронном микроскопе [141]. Дополнительно, полученные нами данные закономерности подтверждаются ДСК-исследованием свойств пластика до и после процесса: исходный ПЭТ является полукристаллическим полимером, который состоит из двух частей: аморфной и кристаллической, в результате на термограмме имеются три типа пиков: стеклования, перехода аморфного ПЭТ, входящего в состав тары, в кристаллическое состояние и плавления кристаллического полимера (рисунок 29а) [142]. При деполимеризации ПЭТ в первую очередь расходуется аморфный ПЭТ, в результате чего на термограмме оставшегося после реакции пластика присутствует только один пик, характерный для кристаллической части (рисунок 29б).

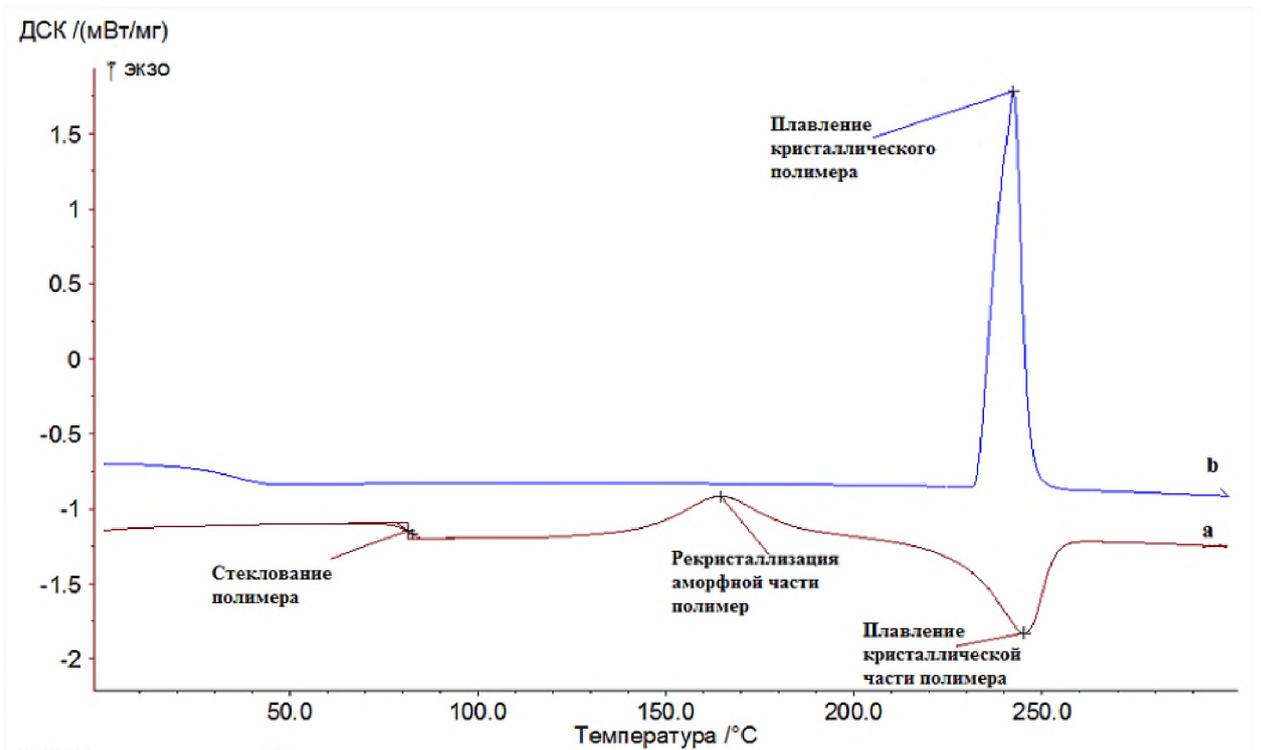


Рисунок 29 - ДСК термограмма исходного ПЭТ (а) и ПЭТ, оставшегося после 60 минут (b) проведения деполимеризации в этиленгликоле при 170°C и массовом соотношении ПЭТ/KSt - 1,5

Поскольку указанные процессы могут существенно влиять на результат кинетического анализа механизма деполимеризации, более подробно мы рассмотрим их при обсуждении кинетических закономерностей деполимеризации.

3.1.3 Общие закономерности деполимеризации ПЭТ в этиленгликоле.

Первоначально мы решали упрощенную задачу: исследовали закономерности процесса деполимеризации ПЭТ в среде чистых полиолов. В качестве катализаторов использовали калийную щелочь и стеарат калия. Последний мы взяли как образец калиевых солей жирных кислот, находящихся в т.н. глицериновом слое, который трудно подвергается переработке и образуется в больших количествах при получении метиловых эфиров жирных кислот.

Выбор соединений калия как катализаторов основывался на том, что в качестве конечных продуктов мы получали ценные калий содержащие продукты - дикалийтерефталат (важный компонент электрохимической промышленности) и ценные калийные удобрения, в случае выделения олигомеров ПЭТ подкислением их калиевых солей фосфорной кислотой.

Катализ щелочью. Прежде всего нас интересовали результаты обработки ПЭТ этиленгликолем при катализе КОН, поскольку щелочной гликолиз в этой среде может приводить только к ограниченному числу возможных эфиров, как производных терефталевой кислоты.

Эксперимент заключался в следующем: к определенному количеству КОН (0,089 мол), растворенному в этиленгликоле (100 грамм) добавляли различное количество ПЭТ— 5,18; 8,64 и 25,9 грамм, что в пересчете на фрагмент ПЭТ, (см. 2.1.1.) что соответствовало 0,027; 0,045 и 0,135 моль—эквивалентов. Исходное соотношение эквивалентов ПЭТ/КОН составляло 0.3, 0.5 и 1.5, соответственно. Процесс проводили при температуре 170°C, когда полимер достаточно быстро растворяется. В процессе растворения ПЭТ определяли основные закономерности гликолиза. Для этой цели реакцию прерывали, реакционную смесь охлаждали, разделяли на жидкую и твердую фракции (см. п. 2.2.1), определяли количество оставшейся и израсходованной щелочи, массу осажденной смеси олигомеров и количество непрореагировавшего ПЭТ.

Оказалось, что во всех случаях, хотя и происходило растворение ПЭТ, но переход ионов калия из раствора в твердые продукты реакции (рисунок 30) был медленным. Например, несмотря на полное растворение исходного ПЭТ,

(горизонтальные линии на рисунке 30 показывают возможный переход в раствор всего исходного количества эквивалентов ПЭТ), переход ионов калия из раствора в растворенные олигомеры происходит медленно. Только при некоторой выдержки реакционной массы при температуре реакции, большую часть ионов калия можно было найти в осадке: (0,055, 0,065 и 0,08 моль).

В случае избытка щелочи, экспериментальные точки на кривых показывают постепенное уменьшение растворенного КОН в растворе, после осаждения осадка. Растворенная щелочь расходовалась, переходя из раствора в растворенные олигомеры в течение 10 – 300 минут, образуя соли карбоновой кислоты (фрагмента терефталата), которые высаживались с осадком.

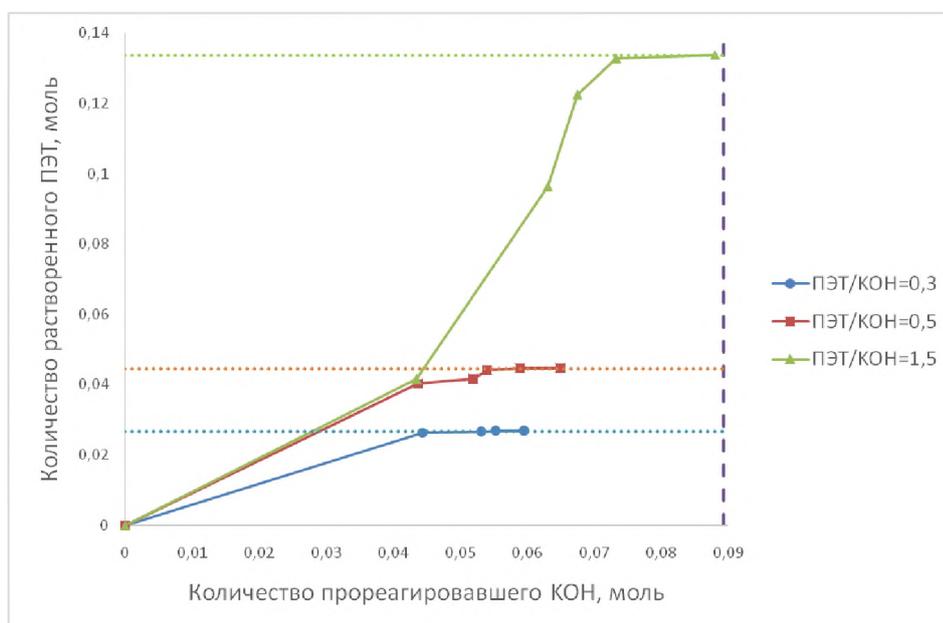


Рисунок 30 – Корреляция расходования ионов калия (в виде гидроксида калия) и количества растворенного в этиленгликоле в этот момент ПЭТ для различных начальных соотношений эквивалентов ПЭТ и КОН при 170°C и начальном количестве КОН = 0.089 моль. Вертикальная линия –показывает исходное количество ионов калия. Горизонтальные линии –исходное количество эквивалентов ПЭТ для каждой серии опытов, экспериментальные точки на трендовых кривых слева направо соответствовали увеличению времени реакции от 10 до 300 минут

Одновременно с растворением ПЭТ, по мере протекания реакции весовая масса осадка увеличивалась. В случае избытка щелочи масса осадка быстро

достигала своего предела (рисунок 31), который соответствовал соотношению растворенных эквивалентов ПЭТ и израсходованных эквивалентов щелочи, равному 1:2. Казалось бы, введение иона калия в образующиеся олигомеры должно привести к увеличению массы осадка. Однако, считая, что ион калия замещает один из этиленгликолевых фрагментов с образованием соли замещенной терефталевой кислоты (вместо сложноэфирной группы $-COOCH_2CH_2O-$ образовывалась соль $-COOK$) происходит своеобразная компенсация, поскольку молекулярные веса этиленгликоля и KOH примерно соответствуют друг другу. (62 и 56, соответственно). Полученный результат позволяет предположить, что в этих условиях образуется дикалийтерефталат. В разделе 3.1.5 мы докажем это предположение анализом ЯМР и ИК спектров.

В случае избытка массы эквивалентов ПЭТ по отношению к эквивалентам щелочи, по мере протекания реакции, масса осадка также нарастала (рисунок 31), но в конце реакции значительно превосходила массу исходного ПЭТ (т.е. выше горизонтальной линии, которая соответствует массе исходного ПЭТ).

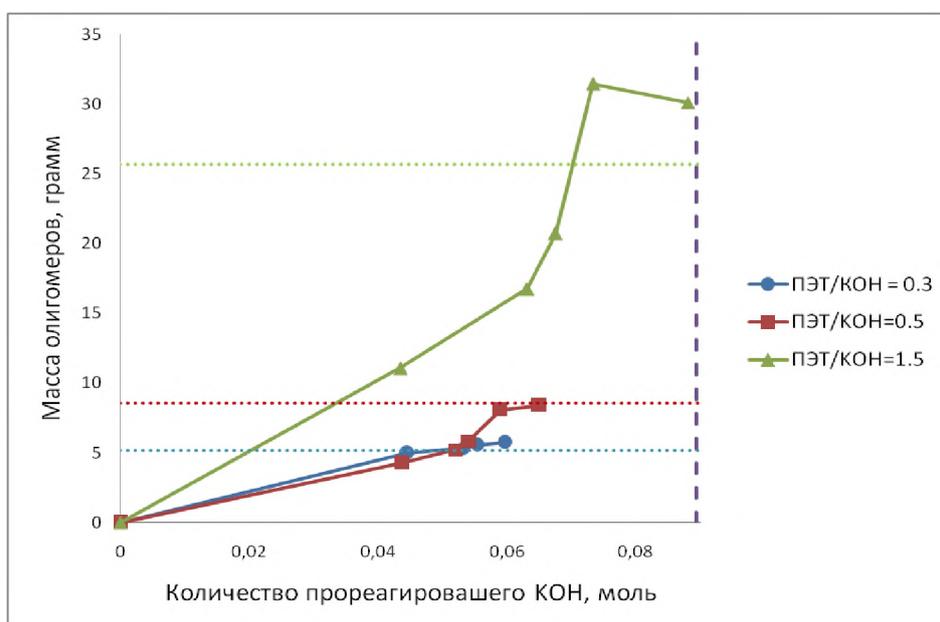


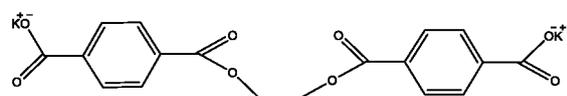
Рисунок 31 – Корреляция массы олигомеров (осадка) и от расходования ионов калия при различных соотношениях ПЭТ и KOH при проведении реакции в этиленгликоле при 170°C и начальном количестве KOH = 0.089 моль.

Вертикальная линия – исходное количество ионов калия, горизонтальные линии – исходная масса ПЭТ для каждой серии опытов. Экспериментальные точки на

линиях тренда их расположение слева направо соответствуют увеличению времени реакции от 10 до 300 минут

Таким образом, первой особенностью рассматриваемого процесса является установление факта, что между результатами анализа реакционной массы при проведении реакции с различным соотношением эквивалентов щелочи или ПЭТ имеется существенная разница, хотя достаточно очевидно, что в олигомерах ионы калия могут быть связаны только с терефталатным фрагментом и существовать в виде соответствующей соли. Кроме того, следует иметь в виду, что количество таких фрагментов соответствует исходному количеству эквивалентов ПЭТ. Это значительно упрощает интерпретацию полученных результатов. При избытке щелочного компонента в реакционной среде соотношение израсходованных эквивалентов ионов калия, т.е. ионов калия, которые перешли в осадок и связаны с олигомерами (0,06 и 0,065 моль), и прореагировавшего ПЭТ (0,03 и 0,045 моль) соответствуют соотношению 2,0 и 1,45 к 1, тогда как при избытке ПЭТ это соотношение уменьшается до 0,66 (0,088 / 0,135).

Исходя из формального рассмотрения установленных соотношений, можно считать, что, поскольку все эквиваленты ПЭТ перешли в продукты, то молярная масса олигомеров, в которых соотношение эквивалентов калия к одному фрагменту исходного (что очень важно!) ПЭТ равно двум, составляет порядка 200 г/моль, т.е. представляют собой дикалийтерефталат, поскольку образование дикалийного названного нами производного эквивалента ПЭТ в виде



, следует исключить из-за его гораздо большей молекулярной массы.

Калийсодержащие олигомеры, полученные в экспериментах с более высоким соотношением эквивалентов ПЭТ/КОН, увеличивают массу олигомеров за счет присоединения калия, без обмена фрагмента этиленгликоля на ион калия, как это было при избытке эквивалентов калия по сравнению с эквивалентами ПЭТ. Так, масса олигомеров, полученных при соотношении эквивалентов калия к одному фрагменту исходного ПЭТ 1,45, не превосходит максимальную массу

загруженного полиэфира, т.е. их молекулярная масса, как и в первом случае находится в районе 200 г/моль. Однако снижение эквивалентов калия, приходящихся на 1 эквивалент ПЭТ, показывает, что ионы калия не смогли присоединиться к обоим концам терефталевого фрагмента, т.е. в этом случае следует ожидать образование олигомеров с различными концевыми группами: с одной стороны - эфирная группа этиленгликоля, с другой – соль калия и карбонильной группы терефталата.

При проведении процесса в избытке ПЭТ, наблюдается дальнейшее снижение эквивалентов калия, приходящихся на 1 эквивалент ПЭТ, и одновременный рост массы олигомеров, которая превосходит начальную загрузку полиэфира. Объяснением этого, по-видимому, является то, что ионов калия становится недостаточно для разложения полиэфирных цепей до мономерных структур, описанных выше, и в составе продуктов начинают превалировать олигомеры, содержащие два и более терефталевых фрагмента с общей формулой, представленной выше. А поскольку соотношение эквивалентов калия к одному фрагменту исходного ПЭТ в данном случае равно 0,66, то можно говорить о том, что продукт в данном случае представляет собой смесь олигомеров с различным количеством как терефталевых фрагментов, так и концевых групп.

Действительно, образование смеси олигомеров также подтверждается и изменением эфирного числа образующегося осадка, наблюдаемого при увеличении начального соотношения ПЭТ/КОН (рисунок 32). При соотношении 0,3 эфирное число имеет значение, близкое к 0, поскольку основным продуктом является дикалийтерефталат с незначительной примесью монокалийевой соли этиленгликольтерефталата. С увеличением начального количества ПЭТ происходит рост доли моноэфира в составе продуктов, что приводит к увеличению эфирного числа до 155 мгКОН/г продукта. При проведении процесса при избытке ПЭТ относительно эквивалентов калия (соотношение 1,5) наблюдается резкий рост эфирного числа до 274 мгКОН/г. Поскольку для чистого БГЭТ, имеющего в своем составе 2 сложноэфирные группы, значение эфирного числа составляет 273 мгКОН/г, то можно предположить, что в образующийся в

данных условиях осадок представляет собой смесь производных терефталевой кислоты с различным количеством этиленгликолевых фрагментов (монокалиевых



Данное предположение также подтверждается ростом молекулярной массы осадка до 340 г/моль.

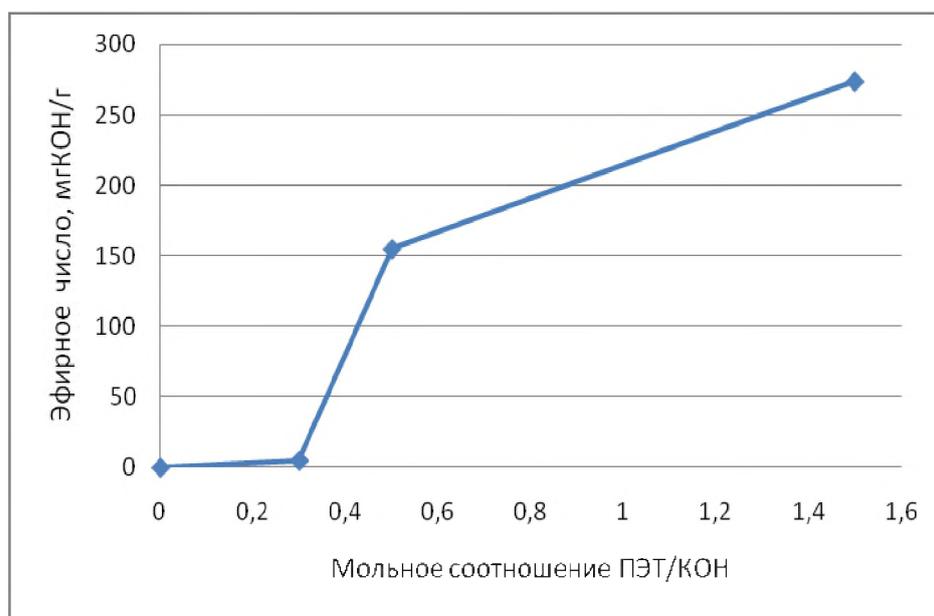


Рисунок 32 - Изменение эфирного числа образующегося осадка при деполимеризации ПЭТ гидроксидом калия в этиленгликоле в течение 300 минут при 170°C, начальном количестве КОН = 0.089 моль и различном соотношении ПЭТ/КОН

Более подробный анализ состава и строения полученных олигомерных продуктов рассмотрим в разделе 3.1.5.

Катализ стеаратом калия. В описанных выше экспериментах мы рассмотрели взаимодействие ПЭТ в этиленгликоле в присутствии жесткого катализатора - калийной щелочи. Из экологических и экономических соображений, интерес представляет проведение реакции деполимеризации ПЭТ в присутствии мягкого основания - стеарата калия. В предварительных опытах мы установили, что ПЭТ весьма эффективно разлагается в глицерине – сырце. В дальнейшем, результаты использования стеарата калия как катализатора поможет

нам в исследовании закономерностей деполимеризации ПЭТ в присутствии глицерина – сырца.

Для выяснения эффективности деполимеризации ПЭТ слабым основанием, мы провели аналогичный эксперимент по деполимеризации ПЭТ в этиленгликоле в присутствии стеарата калия (KSt), выбрав аналогичные условия реакции – температура 170°C. К определенному количеству KSt (0,089 моль), растворенному в этиленгликоле (100 грамм) добавляли различное количество ПЭТ – 5,2; 8,7 и 26 грамм, что в пересчете на фрагмент ПЭТ, (см. 2.1.1.) соответствовало 0,027; 0,045 и 0,135 моль—эквивалентов. Соотношение эквивалентов ПЭТ/KSt составляло, как и раньше 0.3, 0.5 и 1.5.

В целом, общая картина при замене щелочного катализатора на стеарат калия остается неизменной, однако растворение ПЭТ протекает более медленно, чем с гидроксидом (рисунок 33). В то же время видимое растворение ПЭТ и образование осадка из олигомеров начинается, когда уже значительная часть ионов калия израсходовалась (рисунок 34).

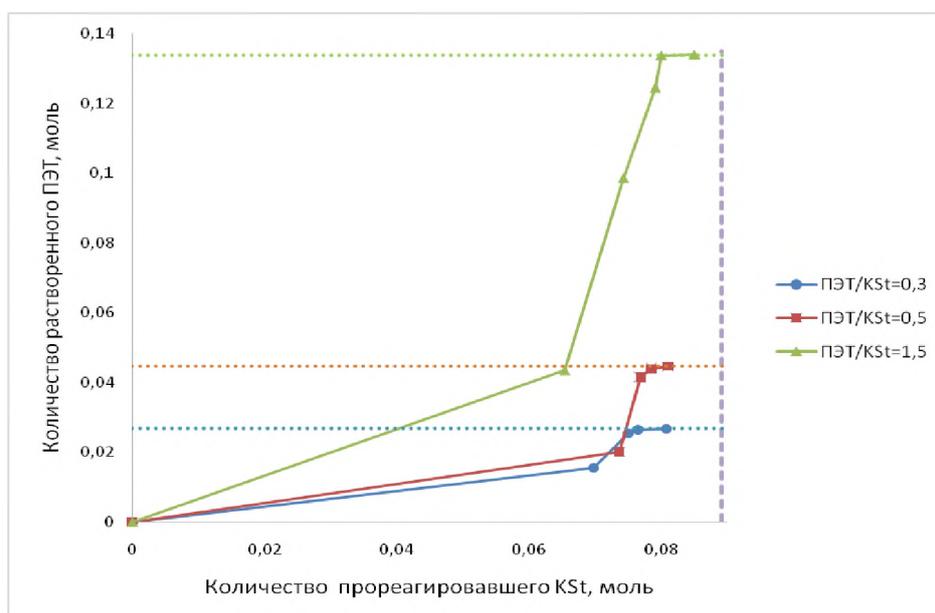


Рисунок 33 – Корреляция расходования ионов калия (в эквивалентах стеарата калия) и количества растворенного в этиленгликоле в этот момент ПЭТ для различных начальных соотношений эквивалентов ПЭТ и KSt при 170°C и начальном количестве KSt = 0.089 моль. Вертикальная линия - суммарное количество ионов калия, горизонтальные линии - количество исходного ПЭТ для

каждой серии опытов, экспериментальные точки слева направо соответствовали увеличению времени реакции от 10 до 300 минут

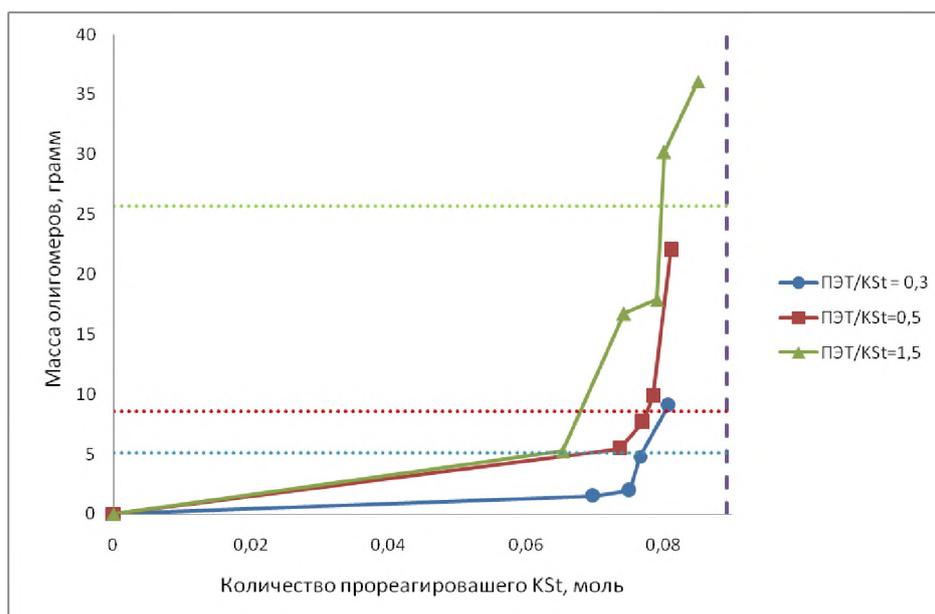


Рисунок 34 – Корреляция массы олигомеров (осадка) и расходования ионов калия при различных соотношениях ПЭТ и KSt при проведении реакции в этиленгликоле при 170°C и начальном количестве KSt = 0.089 моль. Вертикальная линия - исходное количество ионов калия, горизонтальные линии - суммарная масса ПЭТ для каждой серии опытов, экспериментальные точки слева направо соответствовали увеличению времени реакции от 10 до 300 минут

Установленное различие в растворимости образующихся олигомеров при взаимодействии с КОН и KSt можно связать с разными концевыми группами образующихся в том и другом случаях олигомеров.

В первом случае, сложноэфирная группа в полимерной цепочке ПЭТ разрывается с образованием двух олигомеров с концевыми группами фрагментов терефталевой кислоты и этиленгликоля:



Во втором случае, по крайней мере теоретически, вместо фрагмента этиленгликоля должна образоваться новая сложноэфирная группа этиленгликольстеарата:



Тем не менее, полученные результаты применения стеарата калия показали очень схожую картину в образовании калийных солей олигомеров. Также, как и при воздействии КОН в случае стехиометрического избытка стеарата калия, соотношение эквивалентов калия и ПЭТ в высаженных олигомерах соответствовало 2,7 и 1,8 к 1. При избытке ПЭТ, это соотношение уменьшалось до 0,63.

Рассуждая также, как и в случае применения КОН в качестве деполимеризующего агента, можно предполагать образование (или преимущественное образование) дикалийтерефталата, если щелочной агент находится в избытке. Несколько завышенные значения соотношения эквивалентов калия и ПЭТ (2,7, а не 2,0 как в случае использования гидроксида) и массы олигомерного осадка по сравнению с массой загруженного ПЭТ скорее всего связаны со свойствами стеарата калия, который плохо растворим в реакционной массе при комнатной температуре. По мере увеличения количества ПЭТ, состав и строение олигомеров изменяются в соответствии с закономерностями, описанными для гидроксида калия, с тем отличием, что масса олигомеров начинает превосходить массу начального ПЭТ уже при соотношении эквивалентов калия и ПЭТ 1,8. Этот факт объясняется тем, что вместо гидроксильной группы (как при использовании КОН), в состав продуктов начинают проникать фрагменты стеариновой кислоты, имеющие значительно больший молекулярный вес. Данный факт также подтверждается более высокими значениями эфирного числа осадка. Так, при начальном соотношении ПЭТ/КSt 0,3 эфирное число составляет 30мгКОН/г, и с увеличением соотношения реагента до 1,5 эфирное число увеличивается до 327мгКОН/г (рисунок 35).

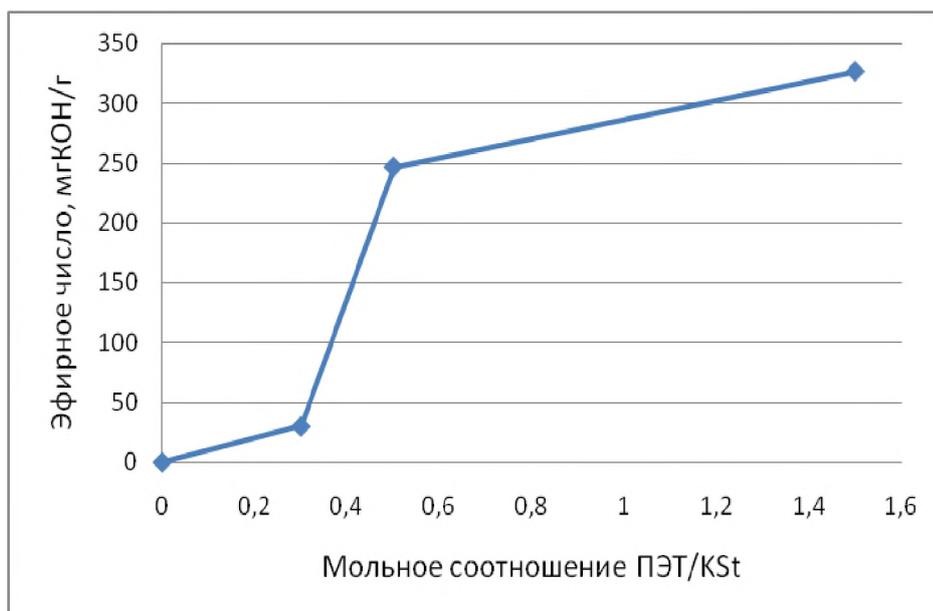


Рисунок 35 - Изменение эфирного числа образующегося осадка при деполимеризации ПЭТ стеаратом калия в этиленгликоле в течение 300 минут при 170°C, начальном количестве КSt = 0.089 моль и различном соотношении ПЭТ/КSt

Более надежное заключение о наличии и структуре дикалийтерефталата и олигомеров, можно будет сделать на основе физико-химического анализа образцов осадков (см раздел 3.1.5).

Исходя из представленных закономерностей протекания омыления ПЭТ в этиленгликоле можно сделать вывод о том, что независимо от типа катализатора деструкция полимерных цепей протекает последовательно через образование промежуточных растворимых калийсодержащих олигомеров, в результате чего значительное количество ионов калия остается в жидкой фазе после полного растворения ПЭТ. Как показал анализ реакционной массы (см. раздел 3.1.5), при избытке щелочного реагента разложение ПЭТ происходит вплоть до терефталевой кислоты в виде дикалийтерефталата. Наоборот, при избытке ПЭТ образуются соли олигомеров, по-видимому, без потери фрагмента этиленгликоля, что приводит к увеличению массы получаемого осадка и снижению количества ионов калия в жидкой смеси (рисунки 31 и 33).

3.1.4 Общие закономерности деполимеризации ПЭТ в глицерине

При проведении глицеролиза ПЭТ в чистом глицерине и выявления общих закономерностей процесса, провели серию опытов с различным соотношением соотношения эквивалентов ПЭТ/ K^+ (0,3; 0,5; 1,0 и 1,5), аналогично вышеуказанной в разделе (3.1.2). Катализаторами в этих случаях были КОН и калий стеарат. Во всех случаях, количество ионов калия в реакционной массе было одинаковым, равным 0,089 моль (г-ат) калия.

Катализ щелочью. Несмотря на близкую природу полиолов, деполимеризация ПЭТ в глицерине в присутствии гидроксида калия существенно отличается от процесса в этиленгликоле. Так, в глицерине при 170°C растворение твердых флексов ПЭТ протекает медленнее, по сравнению с проведением реакции в этиленгликоле, а скорость растворения, практически, не зависит от начального соотношения реагентов. За то время, когда флексы ПЭТ в этиленгликоле растворялись полностью, в глицерине их растворение происходило лишь частично. Полное растворение полиэфира при использовании гидроксида калия достигается только при соотношении эквивалентов ПЭТ/КОН, равном 0,3 (рисунок 36).

Незначительная скорость растворения ПЭТ при температуре 170°C и независимость ее от начального количества ПЭТ создают видимость отличия происходящих процессов в глицерине от этиленгликоля. Однако проведение процесса при 190°C все ставит на свои места. Рисунок 37 показывает, что скорость растворения ПЭТ начинает видимо различаться от данных рисунка 34 только при расходовании щелочи более 80%. В данном случае, как и раньше, масса образовавшегося осадка линейно увеличивается с увеличением массы растворившегося ПЭТ (рисунок 37), причем массы осадков соответствуют массам растворившегося ПЭТ. Коэффициент корреляции равен 1. При этом эфирные числа образующихся осадков имеют значения, близкие к 0. Ранее мы уже сталкивались с подобным феноменом, когда сравнивали молекулярные массы фрагментов этиленгликоля и г-атомы калия, что соответствовало образованию

двойной калиевой соли терефталевой кислоты. Образование дикалийтерефталата подтверждено в разделе (3.1.5.).

Таким образом можно говорить о том, что из-за медленного растворения флексов ПЭТ, т.е. образование и переход олигомерных фрагментов из твердой фазы в жидкую, эквиваленты калия всегда находятся в растворе в большом избытке относительно терефталевых фрагментов независимо от начального мольного соотношения ПЭТ / КОН. В результате чего все эквиваленты ПЭТ, перешедшие в раствор, связываются с ионами калия с образованием дикалийтерефталата. Наблюдаемое в то же время снижение количества ионов калия, оставшихся в жидкой реакционной массе связано с их поглощением твердой фазой ПЭТ: как с образованием интеркалатов между слоями полиэфирных цепей, так и с образованием высокомолекулярных олигомеров на внешней поверхности пластика, непосредственно контактирующего с глицерином.

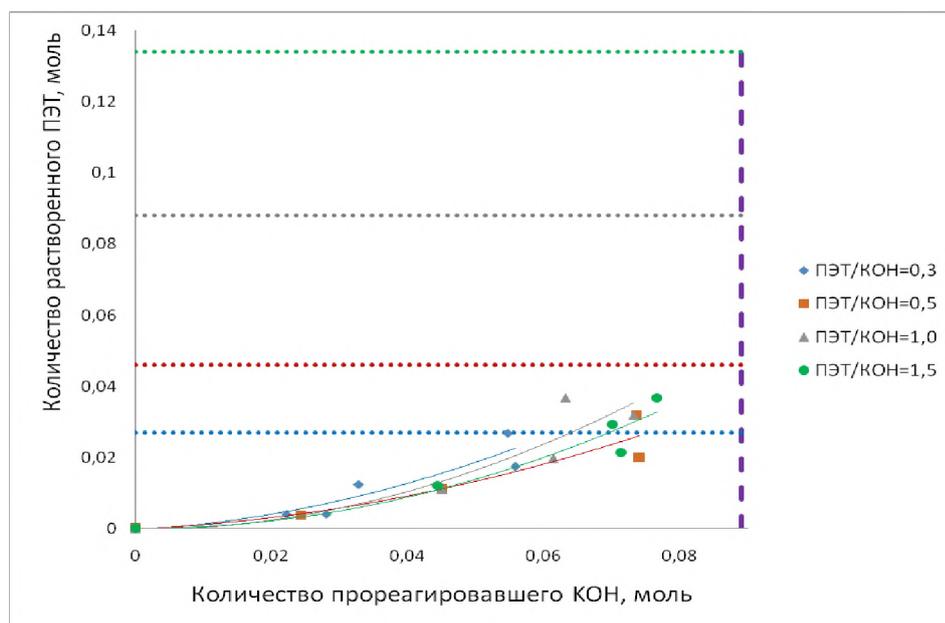


Рисунок 36 – Корреляция расходования ионов калия (в эквивалентах гидроксида калия) и количества растворенного в глицерине в этот момент ПЭТ для различных начальных соотношений эквивалентов ПЭТ и КОН при 170°C и начальном количестве КОН = 0,089 моль. Вертикальная линия - суммарное количество ионов калия, горизонтальные линии - суммарное количество ПЭТ для

каждой серии опытов, экспериментальные точки слева направо соответствовали увеличению времени реакции от 10 до 200 минут

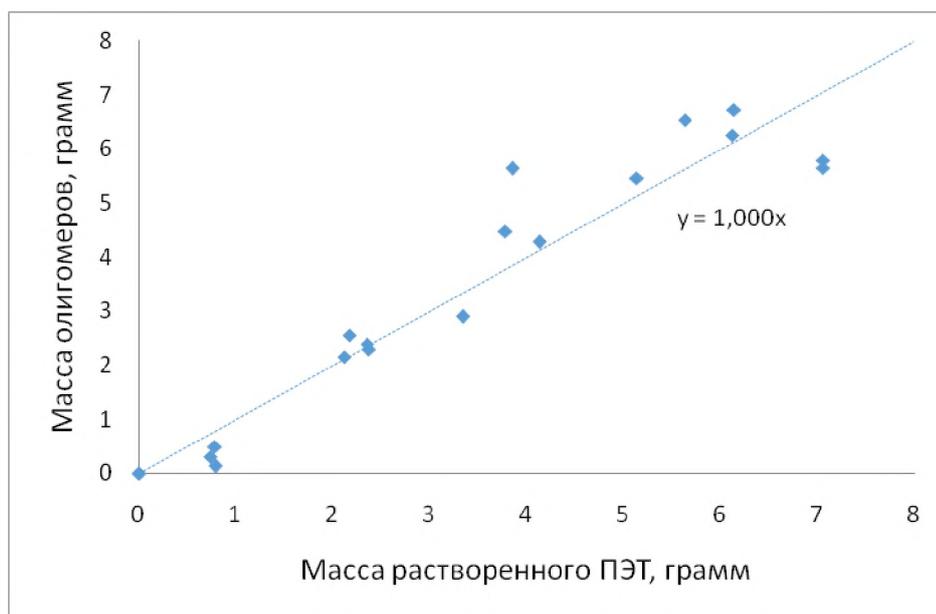


Рисунок 37 – Корреляция массы олигомеров (осадка) и массы растворенного в глицерине в этот момент ПЭТ при проведении реакции при 170°C и начальном количестве КОН = 0.089 моль

Увеличение температуры процесса до 190°C позволяет достичь полного растворения твердых частиц полиэфира при всех соотношениях эквивалентов ПЭТ/КОН (рисунок 38). Однако, несмотря на увеличение глубины превращения полиэфира, неожиданно было установлено, что при избытке ПЭТ (мольное соотношение ПЭТ/КОН 1,0 и 1,5) не происходит образование низкомолекулярных продуктов (осадка). Причиной этого, скорее всего является то, что при высокой температуре усиливается физическое растворение ПЭТ, в результате чего ускоряется переход фрагментов терефталевой кислоты в жидкую фазу и достигается их избыток относительно эквивалентов калия, которых становится недостаточно для разрушения полимерных цепей до твердых низкомолекулярных продуктов. Таким образом, можно говорить о том, что при 190°C основными продуктами являются жидкие калийсодержащие олигомеры, которые остаются в реакционной массе. Данная теория подтверждается резким ростом эфирного числа жидкой реакционной массы после процесса с 0 до 82 мгКОН/г пробы (рисунок 39). По сути дела, определяемое эфирное число относится к

сложноэфирным фрагментам самого ПЭТ или его олигомеров. При малом времени проведения процесса, основными продуктами распада полимера являются калиевые интеркалаты и высокомолекулярные олигомеры, которые выводятся из реакционной массы при фильтровании, в результате чего не происходит значительного увеличения эфирного числа оставшейся жидкой смеси. При увеличении времени деполимеризации до 120 минут начинается интенсивный распад твердых высокомолекулярных продуктов до жидких олигомеров, которые при разделении остаются в жидкой смеси. В результате этого и происходит резкий рост эфирного числа. При мольном соотношении ПЭТ/КОН 1,5 полное растворение твердых частиц ПЭТ достигается за 200 минут, т.е. можно говорить о том, что в это время все сложноэфирные фрагменты перешли в раствор, и поскольку с дальнейшим увеличением времени реакции до 300 минут эфирное число жидких продуктов не изменяется, то можно говорить о том, что в данном случае не происходит образование низкомолекулярных продуктов (дикалийтерефталата и мономеров) основным продуктом являются жидкие олигомерные продукты. Поскольку анализируемая смесь представляет собой раствор олигоэфиров в глицерине, то исходя из материального баланса можно оценить эфирное число непосредственно эфиров. Так, при мольном соотношении ПЭТ/КОН 1,5 массовая доля эфиров в смеси составляет 19,7% масс., значит в случае чистых эфиров значение эфирного числа составляло 416 мгКОН/г, что значительно превышает значение, полученное для осадка, полученного при деполимеризации ПЭТ в этиленгликоле, т.е. жидкие олигомеры будут содержать в своем составе более 3 фрагментов терефталевой кислоты.

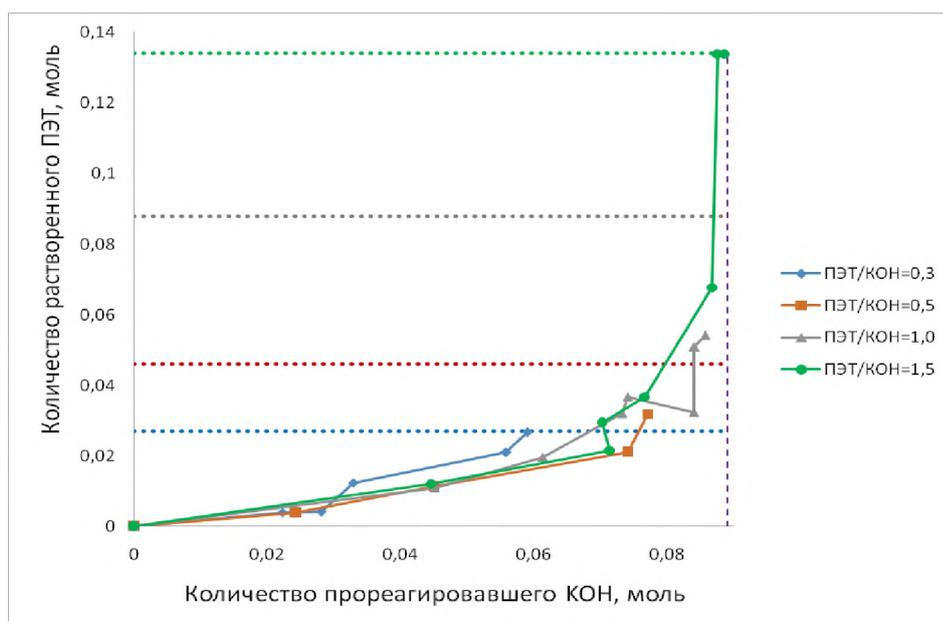


Рисунок 38 – Корреляция расходования ионов калия (в эквивалентах гидроксида калия) и количества растворенного в глицерине в этот момент ПЭТ для различных начальных соотношений эквивалентов ПЭТ и КОН при 190°C и начальном количестве КОН = 0.089 моль. Вертикальная линия - суммарное количество ионов калия, горизонтальные линии - суммарное количество ПЭТ для каждой серии опытов, экспериментальные точки слева направо соответствовали увеличению времени реакции от 10 до 300 минут

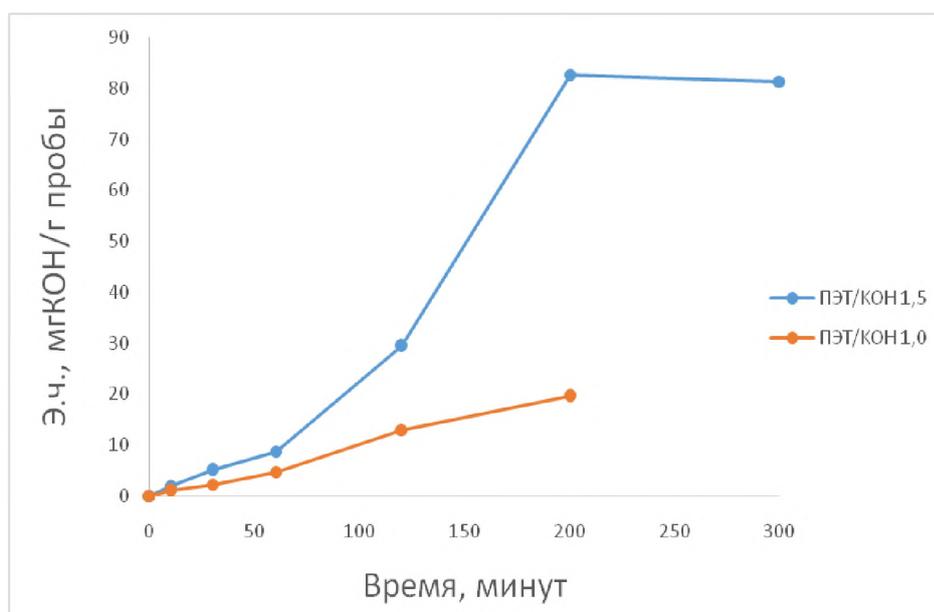


Рисунок 39 - Изменение эфирного числа реакционной массы во времени при деполимеризации ПЭТ гидроксидом калия в глицерине при 190°C, начальном количестве КОН = 0.089 моль и различном соотношении ПЭТ/КОН

Разница между протеканием деполимеризации ПЭТ в этиленгликоле и глицерине при начальном мольном соотношении ПЭТ/КОН 1,0 и 1,5 обусловлена более высокой реакционной способностью этиленгликоля, который вступает в реакцию с образующимися промежуточными олигомерными продуктами с образованием монокалиевых солей моноэфиров этиленгликоля и терефталевой кислоты. В свою очередь взаимодействие глицерина с полиэфирными звеньями протекает в незначительной степени и деполимеризующими агентами выступают гидроксид калия и, возможно, образующийся *in situ* этиленгликоль, количество которого зависит от количества образующегося дикалийтерефталата, которого не образуется при избытке ПЭТ. И как следствие, распад полиэфирных цепей происходит не полностью и основным продуктом являются жидкие олигомеры. Подробнее об основных реакциях, протекающих в данных процессах описано в разделе 3.2.2.

Катализ стеаратом калия. Поскольку одной из основных целей данной работы является исследование процесса деполимеризации отходов ПЭТ глицерином-сырцом, содержащим значительное количество калиевых солей жирных кислот, то чрезвычайно важным было изучение закономерностей омыления полиэфира стеаратом калия. При проведении процесса при 170°C основные закономерности почти полностью соответствуют закономерностям при использовании гидроксида калия: несмотря на увеличение времени процесса не удается достичь полной конверсии ПЭТ при соотношении эквивалентов ПЭТ/KSt, большем чем 0,3 (рисунок 40). В результате, также как и в первом случае, при всех соотношениях реагентов в растворе поддерживается большой избыток эквивалентов калия, что приводит к полному разложению полиэфирных цепей до мономерных звеньев и основным продуктом является дикалийтерефталат, что подтверждается линейным увеличением массы осадка с увеличением массы растворенного ПЭТ (рисунок 41). Эфирное число осадков также практически не изменяется.

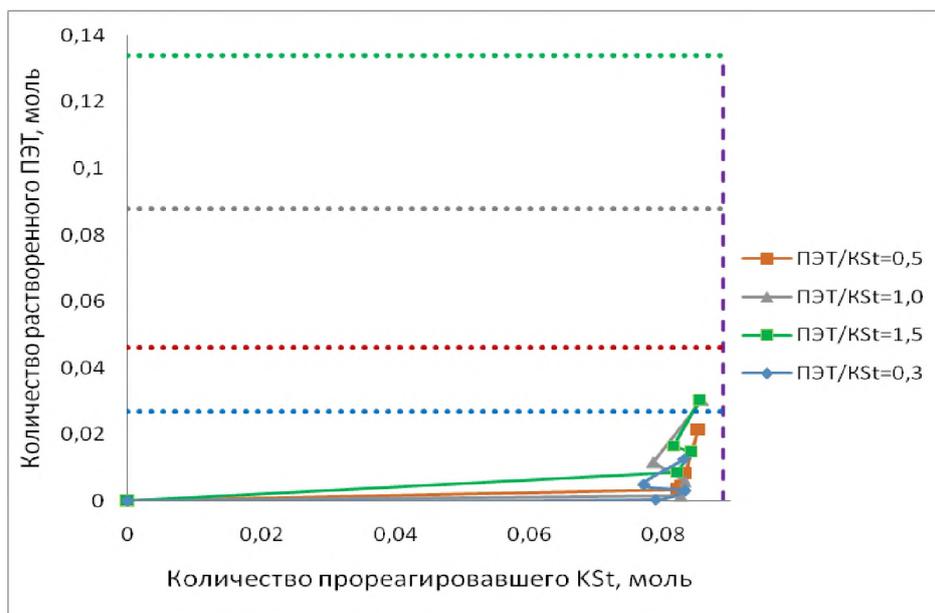


Рисунок 40 - Корреляция расходования ионов калия (в эквивалентах стеарата калия) и количества растворенного в глицерине в этот момент ПЭТ для различных начальных соотношений эквивалентов ПЭТ и KSt при 170°C и начальном количестве KSt = 0.089 моль. Вертикальная линия - суммарное количество ионов калия, горизонтальные линии - суммарное количество ПЭТ для каждой серии опытов, экспериментальные точки слева направо соответствовали увеличению времени реакции от 10 до 200 минут

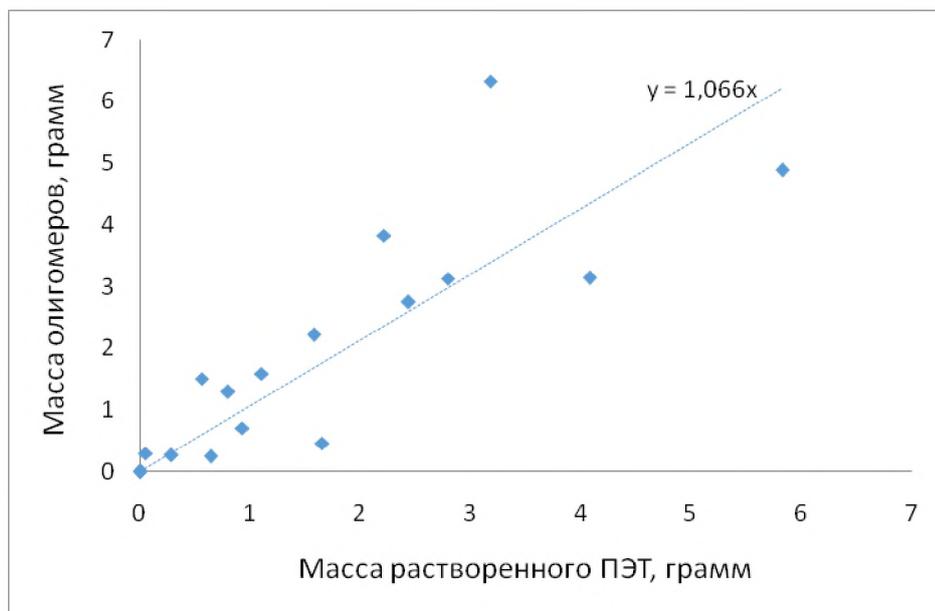


Рисунок 41 – Корреляция массы олигомеров (осадка) и массы растворенного в глицерине в этот момент ПЭТ при проведении при 170°C и начальном количестве KSt = 0.089 моль

Стоит отметить, что при проведении работы стеарат калия показал себя не только менее активным деполимеризующим агентом, но и менее технологичным, поскольку при комнатной температуре он склонен выпадать из реакционной массы в осадок, в результате чего все операции по разделению реакционной смеси проводились при температуре 40-50°C. Данная тенденция усилилась при повышении температуры до 190°C, что привело к образованию желеобразной массы, не позволяющая качественно разделить реакционную смесь. Причиной этого могло быть образование жидких при температуре синтеза олигомеров ПЭТ, содержащих в своем составе фрагменты стеариновой кислоты и имеющих при температуре разделения высокую вязкость. В результате этого не было возможности изучить деполимеризацию ПЭТ стеаратом калия в среде глицерина.

Изучение основных закономерностей деполимеризации ПЭТ гидроксидом и стеаратом калия в среде чистых этиленгликоля и глицерина позволило предположить основные пути протекания процесса и подтвердить возможность получения продуктов различного строения в зависимости от условий деполимеризации.

3.1.5 Общие закономерности деполимеризации ПЭТ в глицерине– сырце

Наибольшее практическое значение имеет деполимеризация отходов ПЭТ отходом производства метиловых эфиров жирных кислот - глицерином сырцом. Несмотря на то, что использование слабого основания - стеарата калия в чистом глицерине оказалось малоэффективным, содержание большого количества различных веществ в глицерине-сырце (в том числе жидких калиевых мыл различных жирных кислот растительных масел) позволяет предположить значительное изменение активности реакционной массы под названием «глицериновый слой». Например, эта смесь начинает разрушать канистры из ПЭТ, если храниться в них более одного месяца

Для изучения реакционной способности глицерина сырца в отношении ПЭТ, надо было выявить его основные закономерности процесса и сравнить их с результатами, полученными ранее для чистых полиолов. Для этой цели, мы повторили эксперимент по деполимеризации ПЭТ, проведенный нами в чистых полиолах, выбрав температуру реакции 170°C и 190°C.

Ввиду того, что в исходном глицерине-сырце уже содержалось значительное количество калиевых солей (таблица 7), добавление в реакционную массу дополнительного количества калиевых соединений не требовалось. В результате эксперимент проводили следующим образом: В предварительно нагретый глицерин-сырец (150 грамм), содержащий 0,153 моль калиевый солей, добавляли различное количество ПЭТ – 10; 15; 30 и 45 грамм, что в пересчете на фрагмент ПЭТ (см. 2.1.1.), соответствовало 0,052; 0,078; 0,156 и 0,234 моль—эквивалентов. Соотношение эквивалентов ПЭТ/ K^+ составляло, как и раньше 0,3, 0,5, 1,0 и 1,5.

В результате проведенной работы было установлено, что при проведении деполимеризации в глицерине-сырце при 170°C скорость деполимеризации ПЭТ была ниже, чем скорость его омыления стеаратом калия в чистом этиленгликоле.

Однако, при малых соотношениях эквивалентов ПЭТ и K^+ (0,3 и 0,5) общая картина обоих процессов, в целом, похожа (рисунок 42): растворение ПЭТ начинается лишь после «расходования» значительного количества исходных

ионов калия. Даже при малом количестве ПЭТ (соотношение ПЭТ/КSt = 0.5), его растворение начинается после расходования, практически, эквивалентного с ним количества ионов калия ($\approx 0,04-0,05$ моль.). По мере расходования ПЭТ происходит и увеличение массы осадка (рисунок 43).

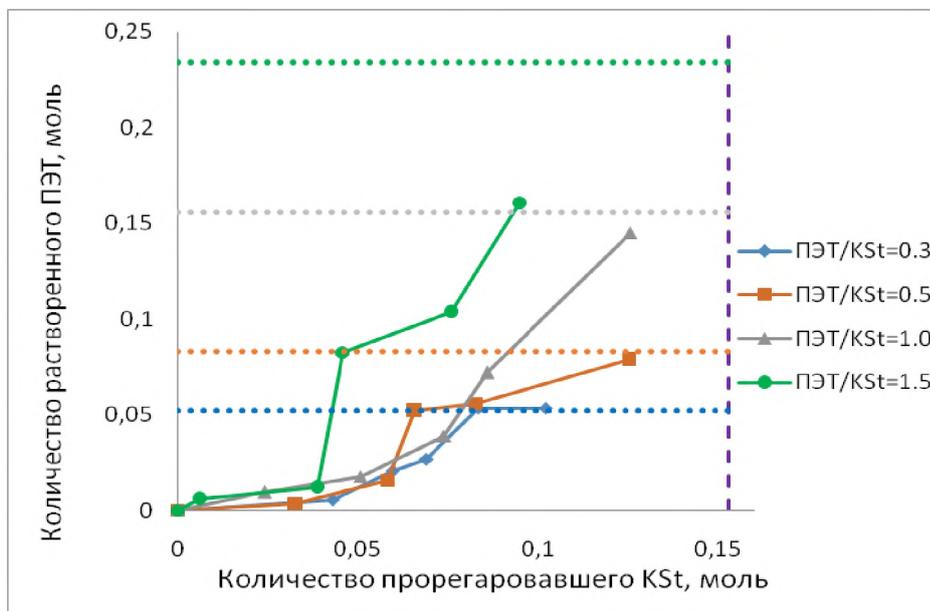


Рисунок 42 - Корреляция расходования ионов калия (в эквивалентах стеарата калия) и количества растворенного в этот момент ПЭТ для различных начальных соотношений эквивалентов ПЭТ и КSt при 170°C и начальном количестве КSt = 0.153 моль. Вертикальная линия - суммарное количество ионов калия, горизонтальные линии - суммарное количество ПЭТ для каждой серии опытов, экспериментальные точки слева направо соответствовали увеличению времени реакции от 10 до 200 минут

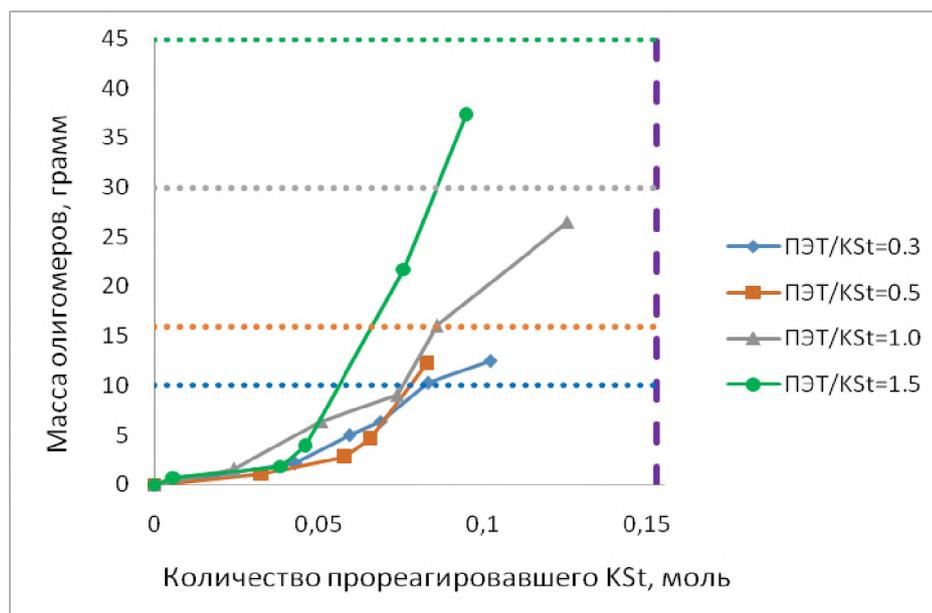


Рисунок 43 - Корреляция массы полученного осадка и уменьшение определяемых эквивалентов ионов калия при 170°C и начальном количестве KSt = 0.153 моль. Вертикальная линия - суммарное количество ионов калия, горизонтальные линии - суммарная масса ПЭТ для каждой серии опытов, экспериментальные точки слева направо соответствовали увеличению времени реакции от 10 до 200 минут

Аналогично процессу деполимеризации в чистом этиленгликоле масса олигомеров, полученных при соотношении прореагировавших эквивалентов калия и ПЭТ, равном 2,0, практически соответствует массе исходного пластика, т.е. можно предположить, что основным продуктом, как и в предыдущих процессах является дикалийтерефталат. Анализ продуктов и установление их структуры приведен ниже (раздел 3.1.5).

Анализ данных корреляций, представленных на рисунках 41 и 42 показывает, что при увеличении мольного соотношения ПЭТ по отношению к ионам калия до 1,5, масса осадка, приходящаяся на один ион-эквивалент калия увеличивается. Это является индикатором того, что в ходе процесса начали образовываться соединения с различными концевыми группами. Соотношение прореагировавших эквивалентов калия и ПЭТ составляет 0,86 и 0,59. С учетом высокой массы олигомеров, относительно прореагировавшего ПЭТ (практически равной максимально загруженному его количеству), можно говорить о том, что, продукт, получаемый при деполимеризации ПЭТ в глицерине-сырце,

представляет собой смесь олигомеров с различным количеством как терефталевых фрагментов, так и концевых групп.

Как и в случае с чистым глицерином, для уточнения закономерностей процесса при глубоких степенях превращения ПЭТ было изучено протекания процесса при повышении температуры до 190°C . В результате было установлено, что при данной температуре закономерности протекания процесса соответствуют чертам процесса деполимеризации ПЭТ не в чистом глицерине, а в этиленгликоле: Сначала происходит быстрое расходование ПЭТ, а затем начинается уменьшение определяемых ионов калия в жидкой фазе (рисунок 44), происходящих из-за их перехода в твердую фазу в виде дикалиевой соли терефталевой кислоты (подробнее в разделе 3.1.5). Образование осадка в целом совпадает со временем полного растворения ПЭТ и происходит при исчерпании значительного количества ионов калия в реакционной смеси (рисунок 45).

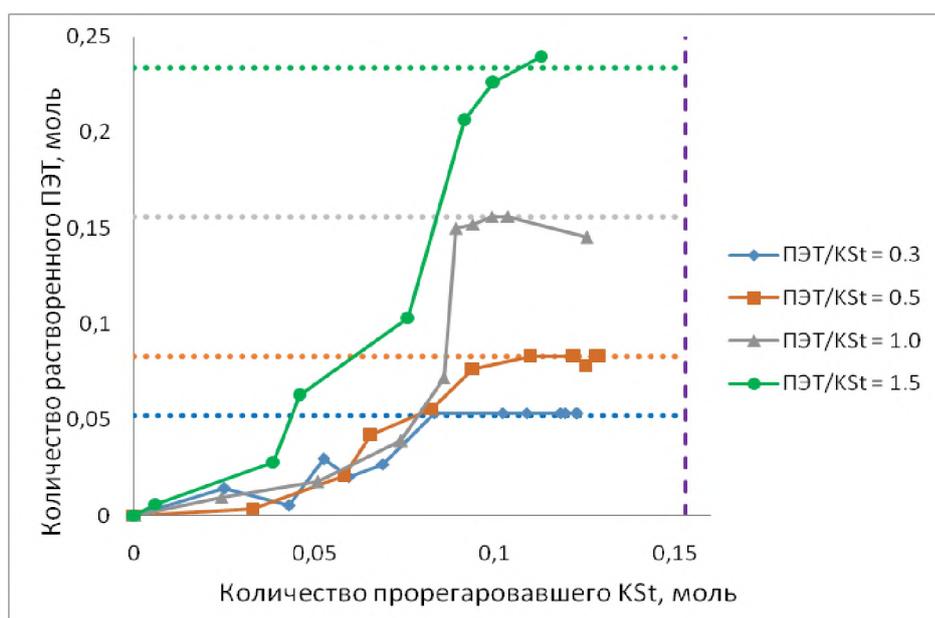


Рисунок 44 - Корреляция расходования ионов калия (в эквивалентах стеарата калия) и количества растворенного в этот момент ПЭТ для различных начальных соотношений эквивалентов ПЭТ и KSt при 190°C и начальном количестве KSt = 0.153 моль. Вертикальная линия - суммарное количество ионов калия, горизонтальные линии - суммарное количество ПЭТ для каждой серии опытов, экспериментальные точки слева направо соответствовали увеличению времени реакции от 10 до 200 минут

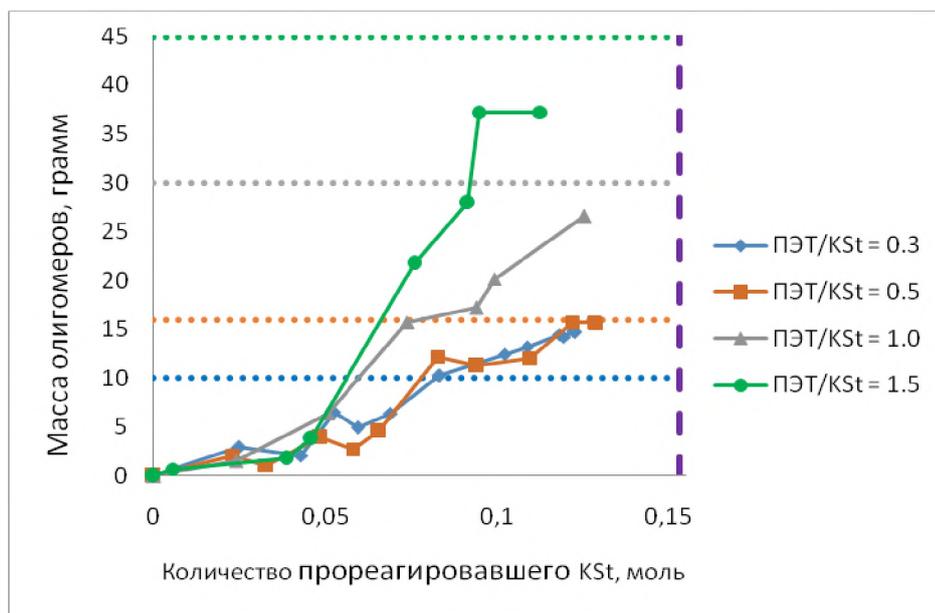


Рисунок 45 – Корреляция массы полученного осадка и уменьшение определяемых ионов калия при 190°C и начальном количестве KSt = 0.153 моль. Вертикальная линия - суммарное количество ионов калия, горизонтальные линии - суммарная масса ПЭТ для каждой серии опытов, экспериментальные точки слева направо соответствовали увеличению времени реакции от 10 до 200 минут

Несмотря на то, что деполимеризация ПЭТ глицерином-сырцом имеет большое число черт, характерным больше для этиленгликоля, она также и имеет общие закономерности и с глицерином: как и в случае с чистым глицерином, при протекании деполимеризации ПЭТ в глицерине-сырце происходит увеличение эфирного числа жидкой смеси, оставшейся после реакции (рисунок 46). Так, в исходном глицерине-сырце его значение определяется содержанием МЭЖК и составляет 11 мгКОН/г, а по мере протекания процесса оно увеличивается до 126 мгКОН/г. Более высокое значение итогового эфирного числа при соотношении ПЭТ/KSt = 1,5 относительно его аналога при использовании КОН в глицерине (82 мг КОН/г пробы) (рисунок 39) связано с тем, что в глицерине-сырце ПЭТ омыляется калиевыми солями жирных кислот, в результате чего сопутствующим продуктом процесса является не этиленгликоль (как в случае использования гидроксида калия в чистых полиолах), а эфиры этиленгликоля и жирных кислот (ЭЭЖК) (См. разделы 3.2.2 и 3.2.3), присутствие которых и определяет разницу между эфирным числом оставшейся реакционной смеси. Наличие ЭЭЖК в

оставшейся жидкой фазе также подтверждается и изменением ее эфирного числа при соотношении ПЭТ/КSt = 0,3 (рисунок 47). В данных условиях растворение ПЭТ протекает достаточно быстро с образованием преимущественно дикалийтерефталата (См. разделы 3.1.5 и 3.2.3), в результате чего в реакционной массе не остается жидких олигомеров и рост эфирного числа обусловлен только накоплением ЭЭЖК. При увеличении мольного соотношения ПЭТ/КSt увеличивается время растворения ПЭТ и основными продуктами являются монокальциевые эфиры этиленгликоля и терефталевой кислоты (См. раздел 3.1.5), в результате этого в жидкой смеси помимо ЭЭЖК остаются жидкие олигомеры, что приводит в более существенному изменению значений эфирного числа.

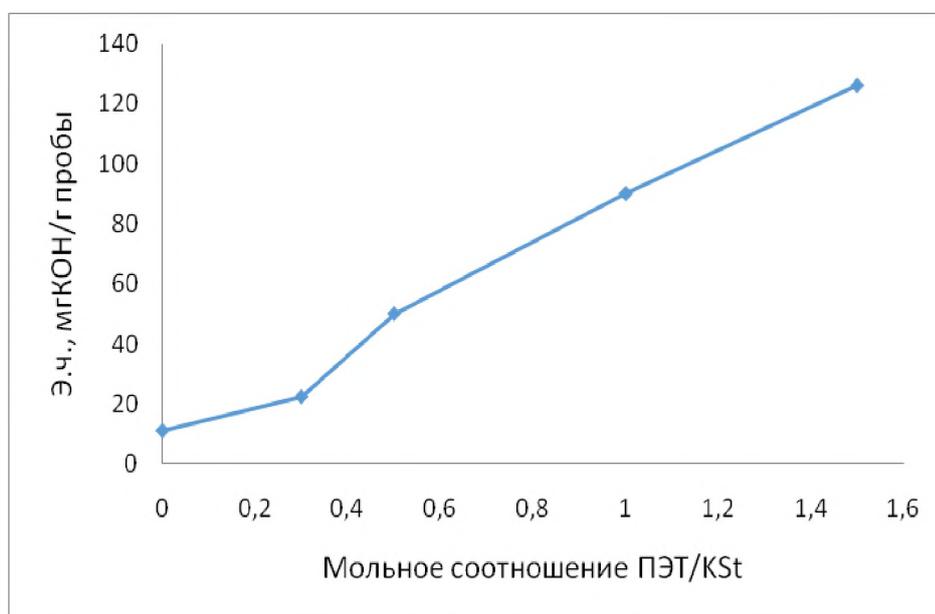


Рисунок 46 -Корреляция изменение эфирного числа реакционной массы от начального мольного соотношения ПЭТ/КSt при деполимеризации ПЭТ глицерином-сырцом при 190°C

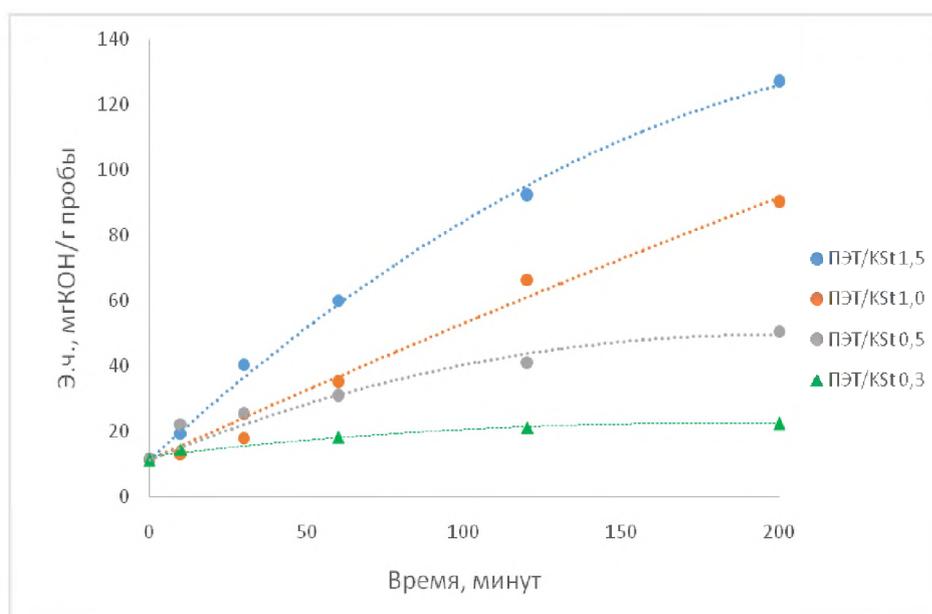
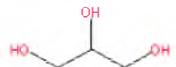


Рисунок 47 -Изменение эфирного числа реакционной массы во времени при деполимеризации ПЭТ глицирином-сырцом при 190°C и различном соотношении ПЭТ/КSt

Как известно, метиловые эфиры жирных кислот получают путем переэтерификации растительных или животных жиров с первичными спиртами при катализе щелочными агентами (гидроксид калия, натрия). Поэтому, поскольку образующиеся при деполимеризации ПЭТ ЭЭЖК близки по своему строению к жирам и в реакционной массе содержится значительное количество калиевых солей, было предположено что одной из сопутствующих реакций процесса является реакция переэтерификации между ЭЭЖК и глицерином, протекающая с образованием этиленгликоля. Для подтверждения данной теории был проведен ГХ-МС анализ дистиллята реакционной массы, полученной при 190°C и мольном соотношении ПЭТ/КSt= 1.0. В результате было установлено, что в нем содержится значительное количество этиленгликоля и продуктов его превращения (таблица 10). То есть можно говорить о том, что одной из основных реакций процесса комплексной переработки ПЭТ является переэтерификация между ЭЭЖК и глицерином.

Таблица 10 - Состав дистиллята, полученного из глицеринсодержащего слоя

Вещество	Содержание, % масс
Этанол 	0,51
Пропаналь 	0,25
1-гидрокси-2-пропанол 	3,35
Этиленгликоль 	51,85
Глицидол 	0,88
Моноацетат этиленгликоля 	0,95
2-бутоксиэтанол 	1,46
Диэтиленгликоль 	5,45
Глицерин 	35,3

3.1.6 Исследование образующихся продуктов деполимеризации ПЭТ

В предыдущих разделах исходя из общих материальных балансов и изменении эфирных чисел продуктов и жидкой реакционной массы мы сделали предположение, что при значительном избытке эквивалентов калия основным продуктом процесса является дикалийтерефталат, в то время как при увеличении количества загружаемого ПЭТ доля монокалиевых эфиров этиленгликоколя и терефталевой кислоты увеличивается вплоть до соединений со средним количеством сложноэфирных групп, равным 2. Для подтверждения данных гипотез полученные осадки были изучены с использованием инструментальных аналитических методов - ЯМР и ИК спектроскопии.

В случае избытка соединений калия

При анализе корреляций количества осажденного осадка и израсходованного КОН или стеарата калия (рисунки 30, 33, 42, 44) мы установили очень важную закономерность. Во всех исследуемых полиолах при соотношении исходных эквивалентов ПЭТ/ K^+ равном 0,3 количество эквивалентов полностью перешедшего в осадок ионов калия, соответствует удвоенному количеству эквивалентов растворенного ПЭТ. Кроме того, масса осадка, приходящая на один ион калия, определенная титрованием соответствует молярной массе 121 ± 4 . Эти данные согласуются с образованием во время деполимеризации ПЭТ в избытке щелочного агента дикалийтерефталата, у которого молярная масса равна 242.

Подтверждением этого вывода служит анализ ИК и ЯМР спектров осадка. Характеристические пики ИК-спектра полученного осадка (рисунок 48) совпадают с пиками, характерными для терефталата калия [143]. Очевидно, что спектр содержит пики на 886, 975, 1105, 1288, 1375, 1562 и 1618 cm^{-1} , указывающие на присутствие карбоксильной группы. Характерные для С-С и С-Н-связей пики наблюдаются на частотах 742, 1312, 1352, 1438 и 1497 cm^{-1} а на 820, 1013 и 1087 cm^{-1} соответственно. Особенно важно отметить отсутствие пика, характерного для гидроксильной группы на частоте 3500 cm^{-1} и высокую интенсивность пика на частоте 1562 cm^{-1} , характерного для карбоксилат-аниона. Строение полученного продукта также подтверждается ^{13}C -ЯМР спектром

(рисунок 49). На нем видно, что молекула продукта симметрична и содержит три типа атомов углерода: пик на δ 130,4 соответствует четырем атомам, находящимся в центре ароматического кольца; пик на δ 143,2 - двум атомам, соседним с карбоксильной группой; пик на δ 177,1 - двум атомам углерода карбоксильных групп.

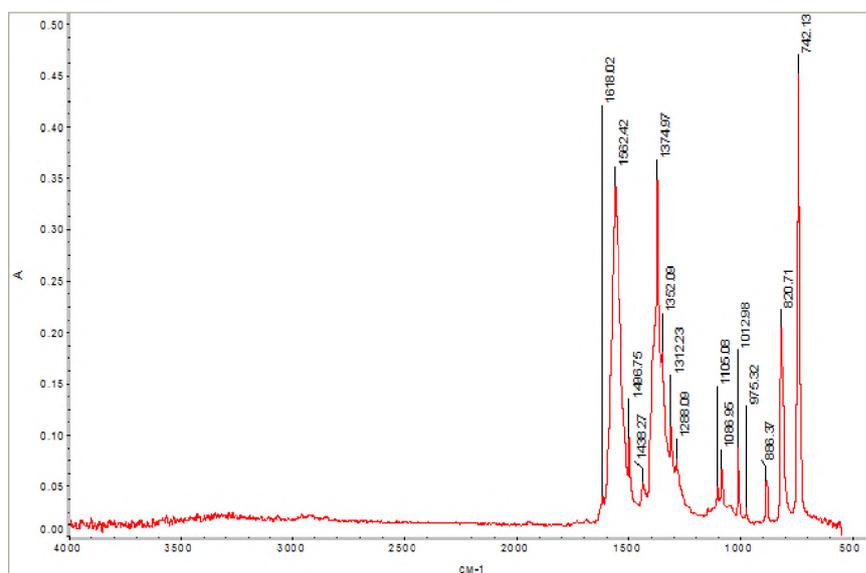


Рисунок 48 - ИК спектр осадка, полученного при деполимеризации ПЭТ глицирином-сырцом при 170°C и мольном соотношении ПЭТ/КSt = 0,3

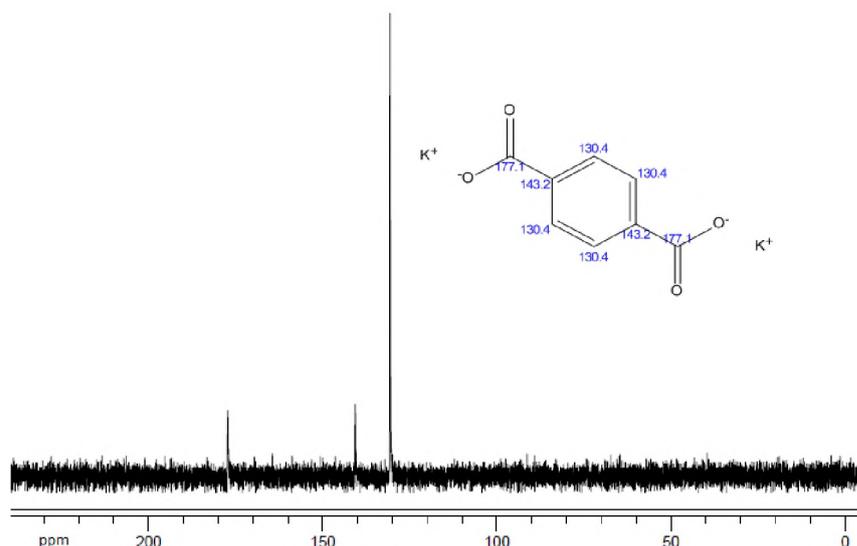


Рисунок 49 - ^{13}C -ЯМР спектр осадка, полученного при деполимеризации ПЭТ глицирином-сырцом при 170°C и мольном соотношении ПЭТ/КSt = 0,3

При избытке ПЭТ

Поскольку при деполимеризации ПЭТ в чистом глицерине при начальном соотношении ПЭТ/КОН не происходило образование осадка, то при исследовании строения и состава образующихся продуктов в данном разделе будут использоваться только данные, полученные при деполимеризации ПЭТ в этиленгликоле и глицерине-сырце.

Как при использовании этиленгликоля, так и при использовании глицерина-сырца, увеличение молярного соотношения ПЭТ/К⁺ с 0,3 до 0,5 приводит к увеличению молярной массы, принятой на эквивалент калия (рисунок 50, 51). Так, в среде этиленгликоля при соотношении ПЭТ/КОН 0,5, указанная масса увеличивается на $\approx 10\%$, что можно объяснить присутствием в осадке незначительной примеси более высокомолекулярного олигомера. При значительном избытке ПЭТ (молярное соотношение ПЭТ/КОН = 1,5) увеличивается доля высокомолекулярных фрагментов ПЭТ в осадке и, как следствие этого, масса терефталевых олигомеров увеличивается при этом до ≈ 340 грамм на один эквивалент калия, соответственно. В случае же стеарата калия при увеличении соотношения ПЭТ/КSt с 0,3 до 0,5, указанная масса увеличивается более чем в два раза, что можно объяснить присутствием в осадке более высокомолекулярного олигомера, как и фрагментов стеариновой кислоты. (рисунок 50). Однако дальнейшее увеличение количества ПЭТ не приводит к столь же резкому повышению значения молекулярной массы и ее значение практически совпадает со значениями, полученными для деполимеризации в присутствии гидроксида калия (≈ 378 г/моль).

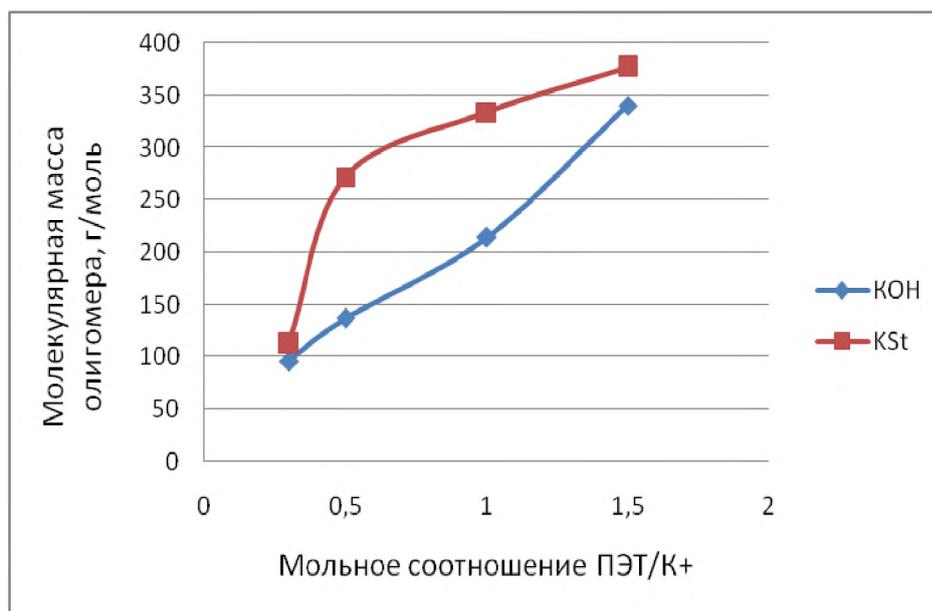


Рисунок 50 – Значения молекулярных масс полученных олигомеров при деполимеризации ПЭТ различными омыляющими агентами в среде этиленгликоля

В случае использования глицерина-сырца при 170°C увеличение молярной массы олигомеров, принятой на эквивалент калия, при повышении молярного соотношения ПЭТ/KSt имеет более ярко выраженный характер, чем при 190°C (рисунок 51). При более высоких соотношениях ПЭТ : KSt, равных 1.0 и 1.5, увеличивается доля высокомолекулярных фрагментов ПЭТ в осадке и масса терефталевых олигомеров увеличивается при этом до ≈ 210 и ≈ 396 грамм на один эквивалент калия, соответственно. Данные значения находятся на одном уровне с протеканием процесса в этиленгликоле.

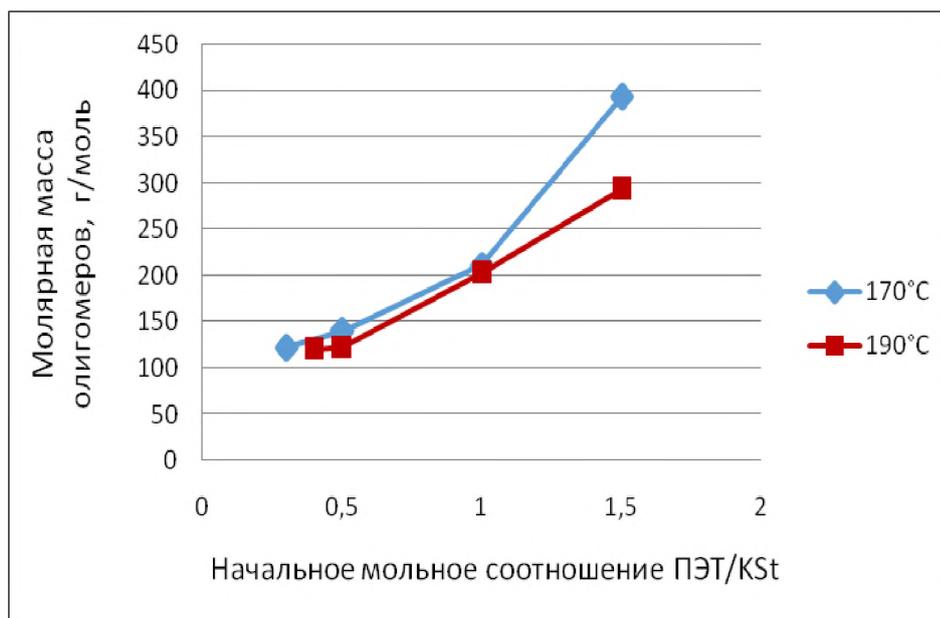


Рисунок 51 - Значения молекулярных масс полученных олигомеров при деполимеризации ПЭТ глицерином-сырцом при различных температурах

Наличие концевых гидроксильных групп подтверждается ИК-спектрами осадков, полученных при деполимеризации ПЭТ глицерином-сырцом при 170°C и различных молярных соотношениях ПЭТ/К⁺ (0,5; 1,0 и 1,5) (рисунок 52А-В). Очевидно, что присутствуют пики на 886, 975, 1105, 1288, 1375, 1562 и 1718 см⁻¹, указывающие на присутствие карбоксильной группы. Характерные для ароматических С-С и С-Н-связей пики наблюдаются на частотах 742, 1312, 1352, 1438 и 1497 см⁻¹ и на 820, 1013 и 1087 см⁻¹ соответственно. Также присутствует пик на частоте 3284 см⁻¹ характерный для ОН-группы и пики алкильных С-Н-связей на частотах 2854 и 2923 см⁻¹. Важно отметить, что при увеличении начального количества ПЭТ снижается интенсивность пика на частоте 1562 см⁻¹, характерного для карбоксилат аниона, и увеличивается интенсивность пика на частоте 1718 см⁻¹, характерного для сложноэфирной карбоксильной группы.

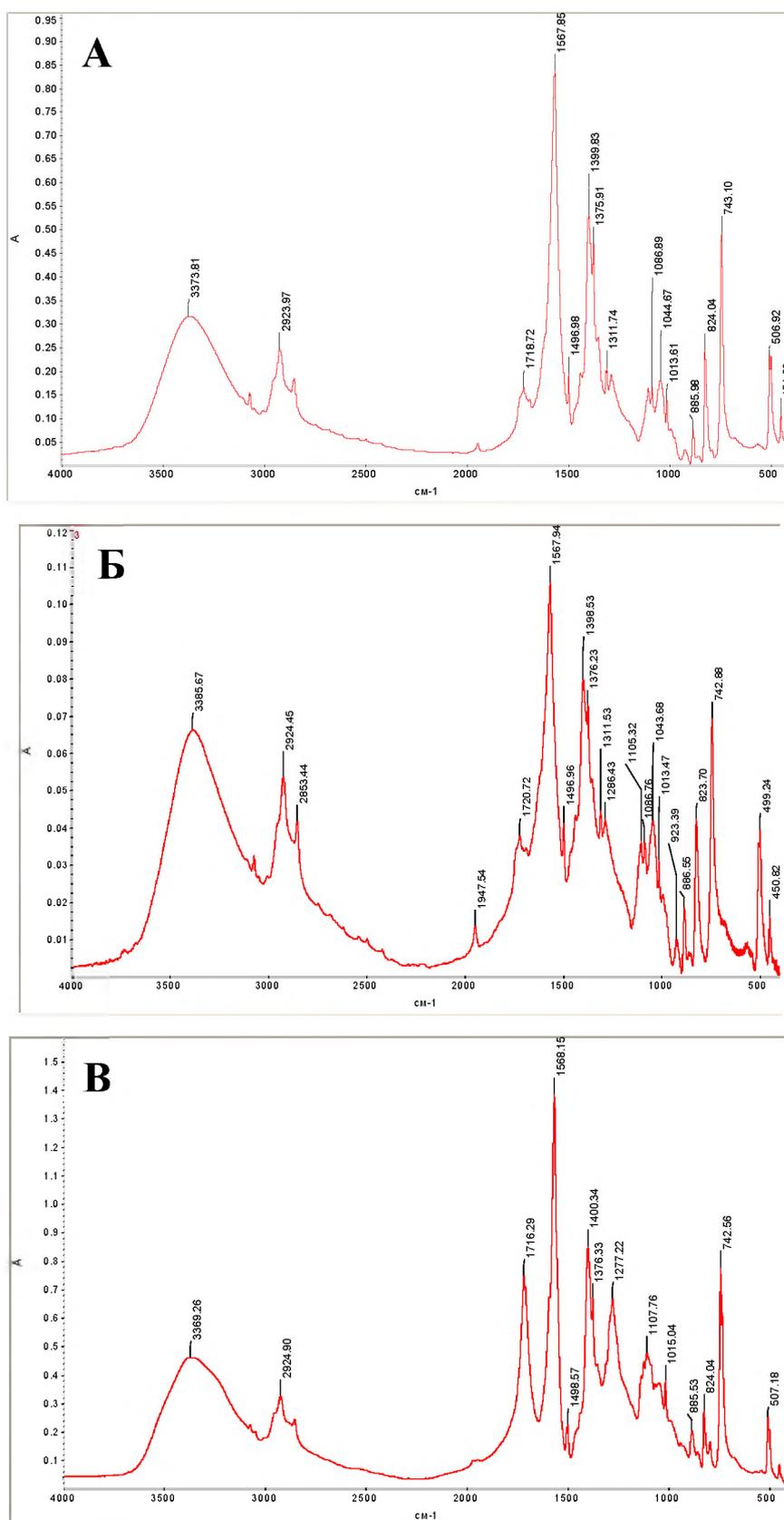
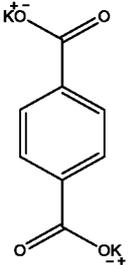
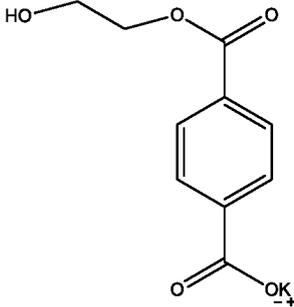
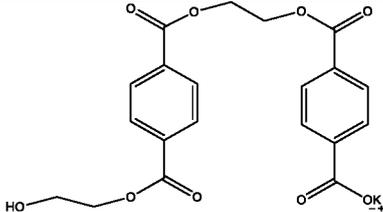
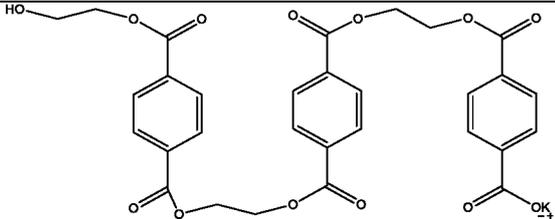


Рисунок 52 - ИК спектры олигомеров, полученных при проведении деполимеризации ПЭТ глицирином-сырцом в течение 200 минут при 170°C и мольном соотношении ПЭТ/KSt 0,5 (А), 1,0 (Б), 1,5 (С)

Можно предположить, что на концах цепочки рассматриваемых в настоящей работе олигомеров находятся две различные функциональные группы: с одной стороны, группа $-\text{COOK}$, с другой стороны $-\text{OH}$ группа этиленгликолевого фрагмента. Возможные структуры образующихся олигомеров представлены в таблице 11.

Таблица 11 - Структурные формулы различных олигомеров и их молекулярные массы

Название	Структура	Молярная масса, г/моль
Дикалийтерефталат (ТФКа)		244
Мономер		248
Димер		440
Тример		632

Для каждого типа низкомолекулярных олигомеров, приведенных в таблице 11 теоретическое отношения карбоксилат-аниона (1500 см^{-1}) и сложноэфирной карбоксильной группы (1700 см^{-1}) будет определяться строением вещества: для дикалийтерефталата данное соотношение составляет 0,0, для мономера, димера и

тримера- 1,0; 0,33 и 0,2 соответственно. Таким образом, исходя из практического отношения указанных пиков (рисунок 52) и средней молярной массы полученной олигомерной смеси (рисунок 51) был рассчитан ее состав при всех соотношениях эквивалентов. При соотношении ПЭТ/ K^+ =0,5 содержание терефталата калия в осадке составляет 79% масс., мономера - 19% масс. и димера - 2% масс. При повышении соотношения до 1,0 смесь состоит в основном из терефталата калия (55% масс.) и мономера (32% масс.) с содержанием димера и тримера 8% и 5% масс. соответственно. Дальнейшее увеличение соотношения до 1,5 приводит к тому, что основными продуктами являются мономер, димер и тример (38% масс., 31% масс. и 25% масс. соответственно), в то время как содержание терефталата калия составляет всего 6% масс.

Для того, чтобы при изучении кинетических закономерностей процесса исключить автокаталитический эффект от образования терефталата калия, нами также была проведена серия опытов по сравнению каталитической активности данного соединения с гидроксидом калия. В результате было установлено, что терефталат калия практически не оказывает влияния на протекание процесса (рисунок 53).

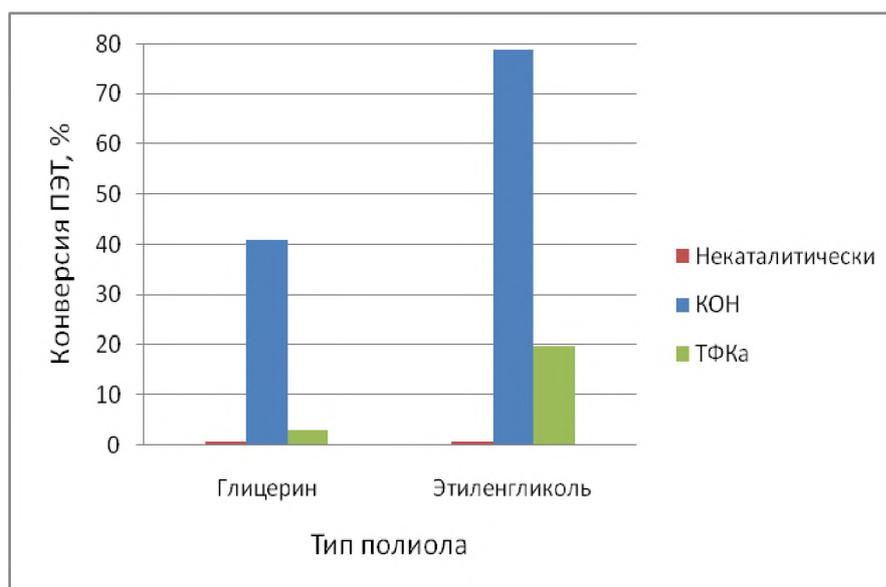


Рисунок 53 - Зависимость степени конверсии ПЭТ в различных полиолах от типа используемого катализатора при 170°C, мольном соотношении ПЭТ/ K^+ =0,5 и времени деполимеризации 60 минут

3.2 Исследование кинетических закономерностей деполимеризации ПЭТ

3.2.1 Особенности протекания деполимеризации ПЭТ в присутствии щелочных реагентов

Интересной особенностью деполимеризации ПЭТ щелочью или стеаратом калия оказалось несоблюдение баланса определяемого количества ионов калия во время процесса в жидкой и твердой фазе. В начале процесса происходит быстрое уменьшение количества определяемых (титруемых) ионов калия, даже тогда, когда твердые пластинки ПЭТ ещё, практически, не растворяются. В этот момент, суммарное количество эквивалентов калия в реакционном растворе и осадке меньше, чем количество загруженного. В конце реакции, при полном растворении твердой фазы ПЭТ и выдержки реакционного раствора, баланс ионов калия восстанавливается. Формально можно говорить о «связывании» ионов калия всей твердой фазой ПЭТ, которые остаются в малорастворимых макромолекулярных олигомерах. По-видимому, данный эффект может быть объяснен тем, что в начале процесса наиболее активные ионы калия проникают внутрь слоистой структуры терефталата [144], (рисунки 2, 27, 28) и закрепляются между слоями, образуя малодоступные интеркалаты [145]. Попадая туда, щелочные соединения расщепляют длинные цепи полимера с образованием еще нерастворимых или малорастворимых олигомеров с концевыми группами -COOK (Рисунок 6). Как в обычных катионитах, ионы калия становятся малодоступны для кислотных реагентов и не определяются прямым титрованием. Этот процесс хорошо иллюстрируют кинетические кривые изменения содержания ионов калия в жидкой и твердой фазах реакционной смеси (рисунок 54 А,Б, рисунок 55 А,Б) во время реакции.

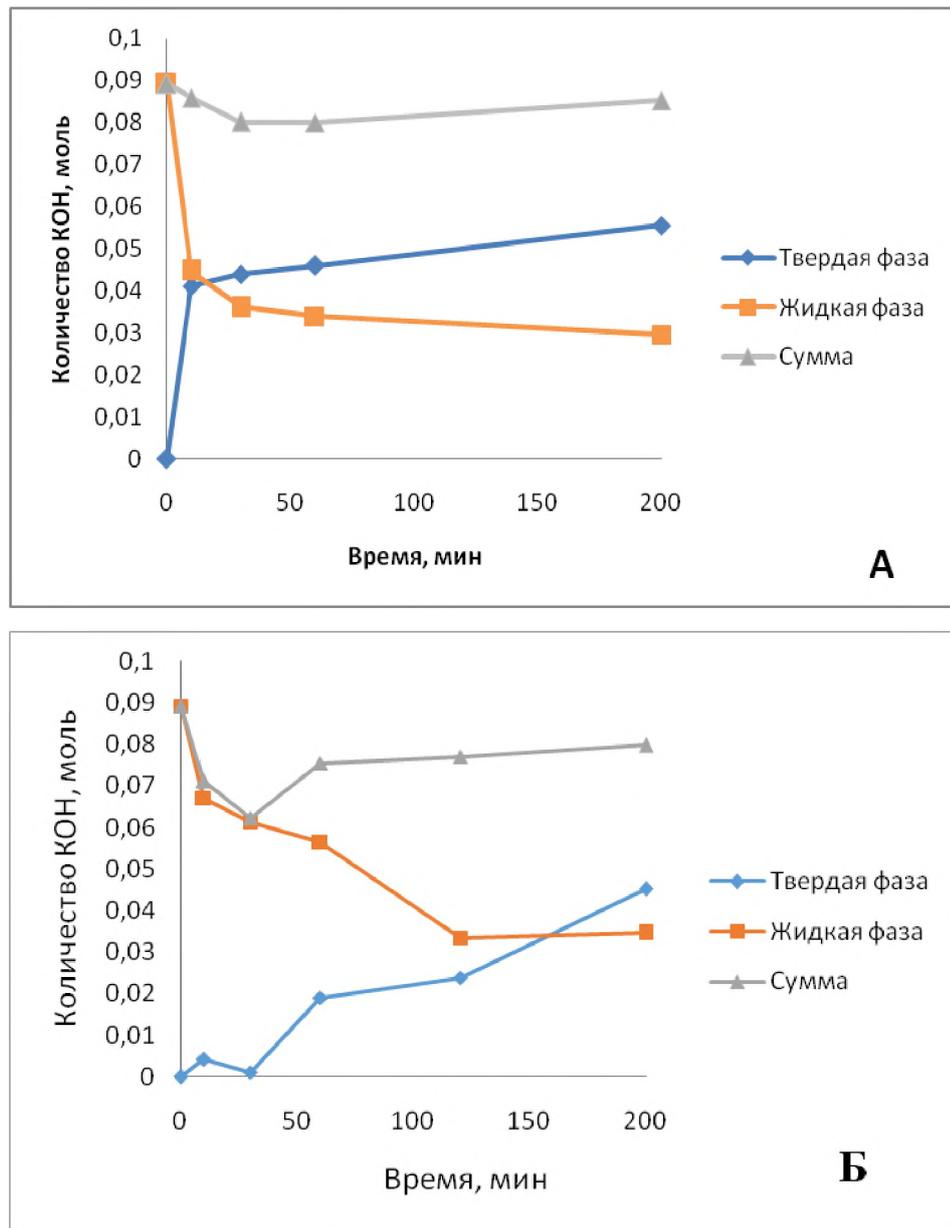


Рисунок 54 - Баланс ионов калия при проведении процесса в этиленгликоле (А) и в глицерине (Б) при 170°C и мольном отношении ПЭГ/КОН = 0,3

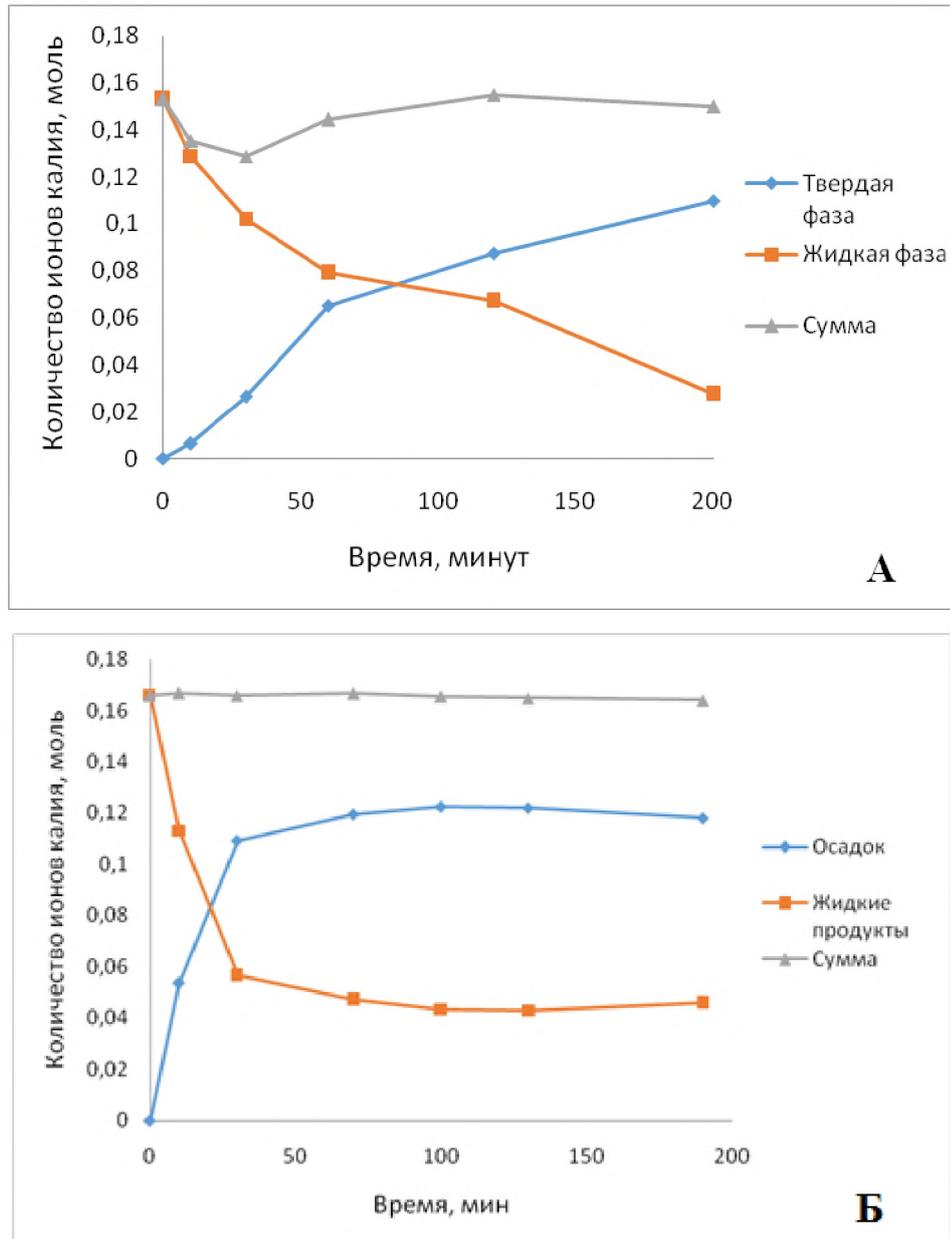


Рисунок 55 - Баланс ионов калия при проведении процесса в глицерине-сырце при: А- 170°C ПЭТ/КSt = 0,5; Б- 190°C ПЭТ/КSt = 0,5

Анализ рисунков 54А и 54Б показывает, что ионы калия достаточно быстро переходят из жидкой фазы в твердую фазу полимера и высаживаемых олигомеров. Баланс общего количества ионов калия в случае применения в качестве катализатора КОН нарушен незначительно, тогда как в случае использования стеарата калия (рисунок 54Б) данная зависимость выражена более отчетливо. Расходование ионов калия, проникающих в слоистую структуру, происходит медленнее, что может указывать на то, что проникновение ионов

калия внутрь структуры ПЭТ затруднено. В этом случае, по-видимому, следует говорить о проникновении не ионов калия, а самой соли – стеарата калия.

В случае использования глицерина-сырца основной характер процесса сохраняется: также наблюдается быстрый переход ионов калия из жидкой фазы внутрь ПЭТ. При этом при высокой температуре и избытке ионов калия относительно эквивалентов ПЭТ (рисунок 55Б) подобного поглощения не наблюдается, а во всех остальных случаях, количество ионов калия уступает количеству при омылении ПЭТ стеаратом калия в чистом этиленгликоле. По-видимому, это может быть объяснено тем, что в случае этиленгликоля можно говорить о этиленгликоляте калия, проникающая способность которого в слои ПЭТ должна быть гораздо выше, чем глицерата калия (хотя бы из геометрических соображений).

3.2.2 Кинетические закономерности омыления отходов ПЭТ в среде чистых полиолов

Проведенный выше качественный анализ закономерностей процесса деполимеризации ПЭТ в присутствии различных по активности соединений калия позволяет предложить общую картину деполимеризации ПЭТ щелочными агентами в среде чистых этиленгликоля и глицерина. Все процессы представляют ряд последовательных реакций (рисунок 56, 57), отражающих последовательное расщепление исходных полимеров в более низкомолекулярные олигомеры, представленные в таблице 11.

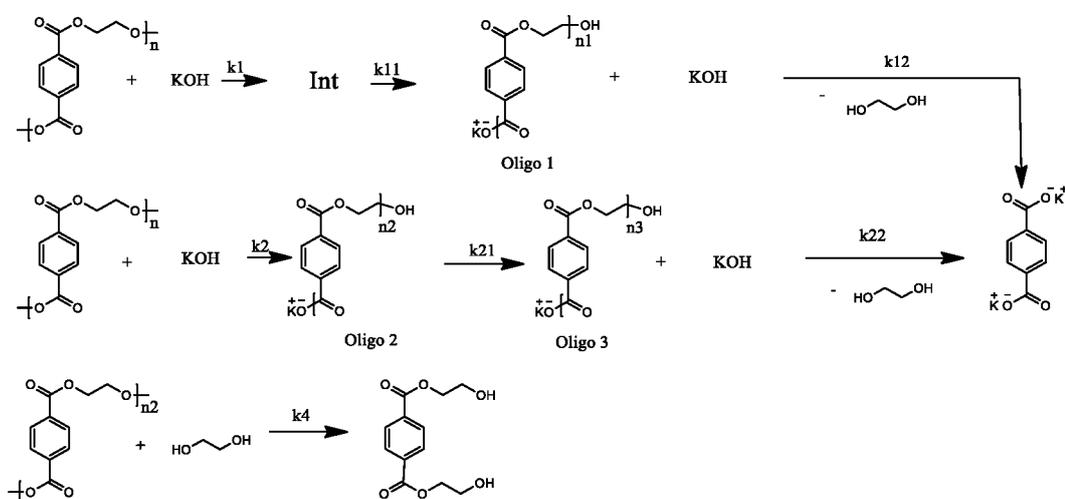


Рисунок 56 – Схема деполимеризации ПЭТ гидроксидом калия в среде этиленгликоля

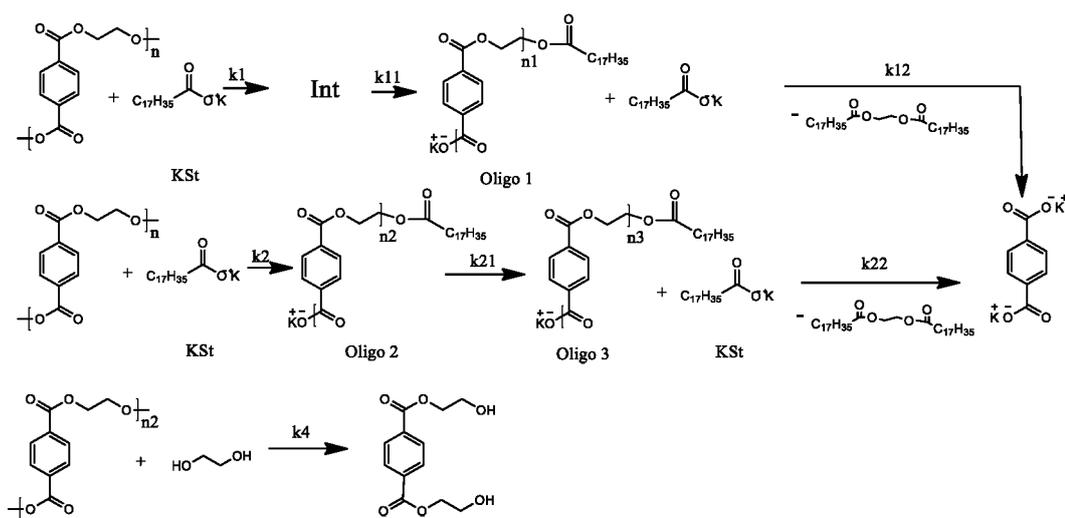


Рисунок 57 – Схема деполимеризации ПЭТ стеаратом калия в среде этиленгликоля

Прежде всего происходит проникновение наиболее активных ионов калия в слоистую структуру ПЭТ с образованием интеркалатов. Скорость процесса с константой скорости k_1 должна зависеть от концентрации подвижных ионов калия и массы ПЭТ. Интеркалированные ионы калия в этот момент не определяются обычным титрованием. Далее происходит образование продуктов гидролиза ПЭТ и выход их из массы твердого ПЭТ. Учитывая, что объем реакционного раствора во время реакции, практически, не изменяется, вместо концентрационных зависимостей в кинетических уравнениях будем рассматривать количество моль исходных веществ и образующихся продуктов реакции.

Первый процесс описывается системой уравнений (4), (5) и (6):

$$\frac{d[K^+]}{dt} = -k_1 \cdot [K^+] \cdot [PET] \quad (4)$$

$$\frac{d[Int]}{dt} = k_1 \cdot [K^+] \cdot [PET] - k_{11} \cdot [Int] \quad (5)$$

$$\frac{d[Oligo1]}{dt} = k_{11} \cdot [Int] - k_{12} \cdot [K^+] \cdot [Oligo1] \quad (6)$$

где $[K^+]$ – количество моль соединений калия (гидроксида или стеарата);

$[PET]$ – количество моль ПЭТ, взятого для реакции;

$[Int]$ – количество моль образующегося интеркалата калия в ПЭТ;

$[Oligo1]$ – средневзвешенное число моль образующихся олигомеров;

Параллельно развивается ещё один процесс – взаимодействие соединений калия непосредственно с внешней поверхностью ПЭТ. Так как деструкция ПЭТ проходит в произвольном месте и с образованием олигомеров различной молекулярной массы, необходимо учесть возможное образование промежуточных высокомолекулярных олигомеров, которые малорастворимы в реакционной массе (Oligo 2). В первом случае, роль подобных интермедиатов играли интеркалаты. Второй процесс описывается системой уравнений (7-10):

$$\frac{d[K^+]}{dt} = -k_2 \cdot [K^+] \cdot [PET] - k_{22} \cdot [Oligo 3] \cdot [K^+] - k_{12} \cdot [K^+] \cdot [Oligo1] \quad (7)$$

$$\frac{d[Oligo 2]}{dt} = k_2 \cdot [K^+] \cdot [PET] - k_{21} \cdot [Oligo 2] - k_4 \cdot [EG] \cdot [Oligo 2] \quad (8)$$

$$\frac{d[Oligo 3]}{dt} = k_{21} \cdot [Oligo 2] - k_{22} \cdot [Oligo 3] \cdot [K^+] \quad (9)$$

$$\frac{d[ТФКа]}{dt} = k_{12} \cdot [K^+] \cdot [Oligo1] + k_{22} \cdot [Oligo 3] \cdot [K^+] \quad (10)$$

где $[Oligo\ 2]$ и $[Oligo\ 3]$ – количество моль образующихся олигомеров;
 $[TFKa]$ – количество моль дикалийтерефталата, образующегося в данных условиях.

Третьей реакцией, протекающей при деполимеризации ПЭТ, является взаимодействие полиэфира с этиленгликолем. Поскольку исходный ПЭТ быстро реагирует с соединениями калия с образованием высокомолекулярных промежуточных соединений (интеркалаты и $Oligo2$), но интеркалаты находятся внутри слоистой структуры пластика и, поэтому, являются малодоступными для полиола, то было предположено, что с этиленгликолем взаимодействует промежуточный продукт, располагающийся на поверхности твердых частиц ($Oligo2$). С учетом того, что при использовании гидроксида калия этиленгликоль образуется в качестве сопутствующего продукта в реакциях, описанных выше, суммарное изменение его количества и количества ПЭТ будут описываться уравнениями (11), (12):

$$\frac{d[EG]}{dt} = (k_{12} \cdot [K^+] \cdot [Oligo1] + k_{22} \cdot [Oligo3] \cdot [K^+])^{\dagger} - k_2 \cdot [EG] \cdot [PET] \quad (11)$$

$$\frac{d[PET]}{dt} = -k_1 \cdot [PET] \cdot [K^+] - k_2 \cdot [PET] \cdot [K^+] \quad (12)$$

Где $[EG]$ - количество моль этиленгликоля.

* - данные слагаемые есть только в случае использования гидроксида калия.

Протекание деполимеризации ПЭТ в среде чистого глицерина в присутствие гидроксида калия протекает аналогично процессу в среде этиленгликоля (рисунок 56) и описывается теми же уравнениями. Однако при использовании стеарата калия схема деполимеризации несколько отличается (рисунок 58).

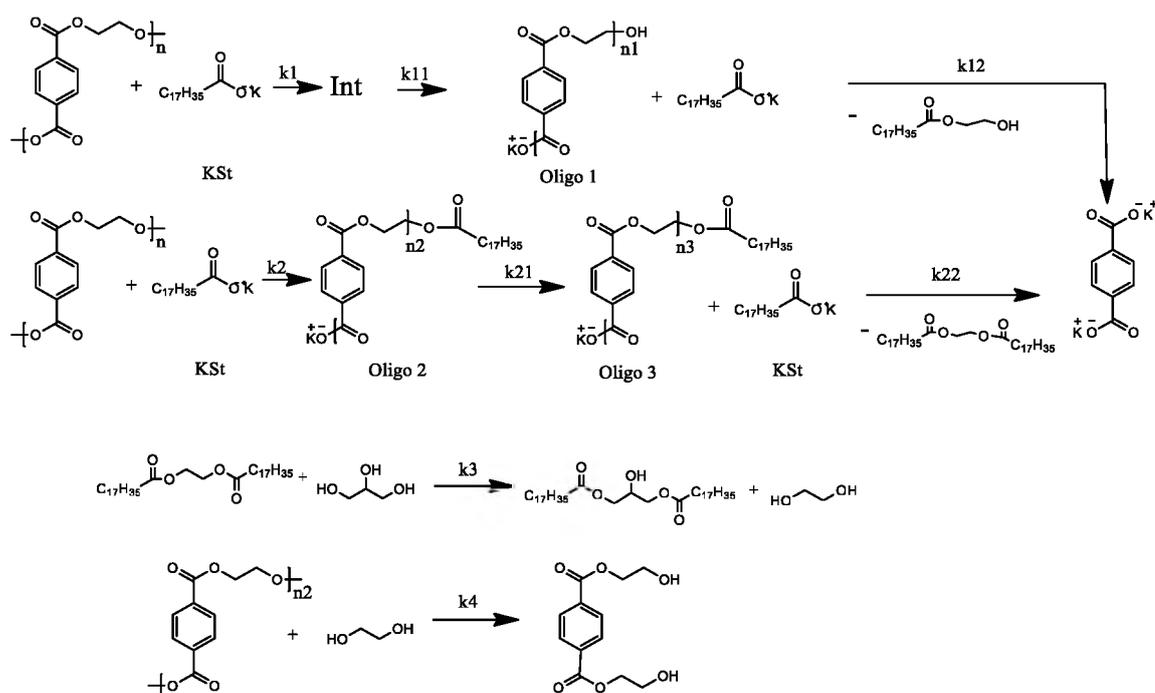


Рисунок 58 - Схема деполимеризации ПЭТ стеаратом калия в среде чистого глицерина

Так, этиленгликоль не может быть получен непосредственно при омылении ПЭТ и наиболее возможным путем его образования является стадия переэтерификации между эфирами этиленгликоля и жирных кислот (ЭЭЖК) и глицерином. Данный процесс описывается уравнениями (13) - (16):

$$\frac{d[EEG]}{dt} = k_{12} \cdot [KSt] \cdot [Oligo1] + k_{22} \cdot [Oligo 3] \cdot [KSt] - k_3 \cdot [Gly] \cdot [EEG] \quad (13)$$

$$\frac{d[Gly]}{dt} = -k_3 \cdot [Gly] \cdot [EEG] \quad (14)$$

$$\frac{d[EG]}{dt} = k_3 \cdot [EEG] \cdot [Gly] - k_4 \cdot [PET] \cdot [EG] \quad (15)$$

$$\frac{d[BHET]}{dt} = k_4 \cdot [EG] \cdot [PET] \quad (16)$$

где $[PET]$ – количество моль ПЭТ, взятого для реакции;

$[KSt]$ – количество моль калиевых солей жирных кислот;

$[EEG]$ – количество моль ЭЭЖК;

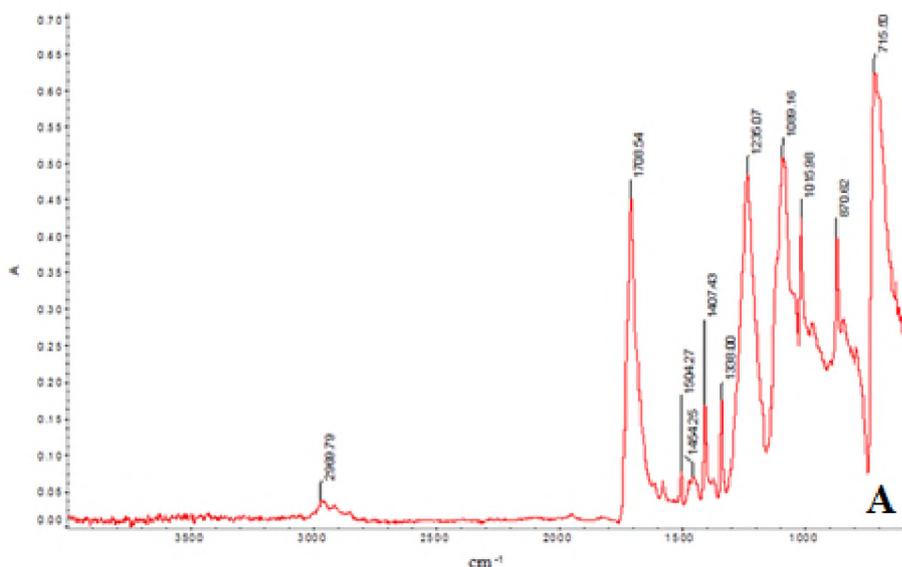
$[Oligo 1]$, $[Oligo 3]$ – количество моль образующихся олигомеров;

$[EG]$ – количество моль образующегося этиленгликоля;

$[Gly]$ – количество моль глицерина;

$[BHET]$ – количество моль образующихся БГЭТ.

В то же время, следует отметить, что в ходе процесса изменяется структура непрореагировавшего пластика (рисунки 59 А-В). Так, на ИК спектре исходного ПЭТ (рисунок 59А) присутствуют пики на 870, 980, 1407, 1562 и 1708 cm^{-1} и пики на 2969 cm^{-1} , которые подтверждают наличие карбоксильной группы и алифатических С-С связей. Пики, характерные для ароматических С-С и С-Н связей находятся на 715, 1338, 1454 и 1504 cm^{-1} и 850, 1013 и 1089 cm^{-1} соответственно. Главное, что на данном спектре полностью отсутствует пик на 3400 cm^{-1} , характерный для гидроксильной группы. Уже после 10 минут деполимеризации в составе оставшихся частиц ПЭТ появляется пик ОН-группы на 3388 cm^{-1} (рисунок 59Б). При увеличении времени реакции до 60 минут интенсивность данного пика увеличивается, в то время как интенсивность пиков, характерных для карбоксильной группы уменьшается (рисунок 59В). Поэтому при дальнейшем составлении математической модели процесса было принято, что частицы нерастворившегося ПЭТ являются смесью полиэфира и высокомолекулярных олигомеров, содержащих гидроксильные группы (интеркалаты и Oligo2) (рисунок 56 - 58).



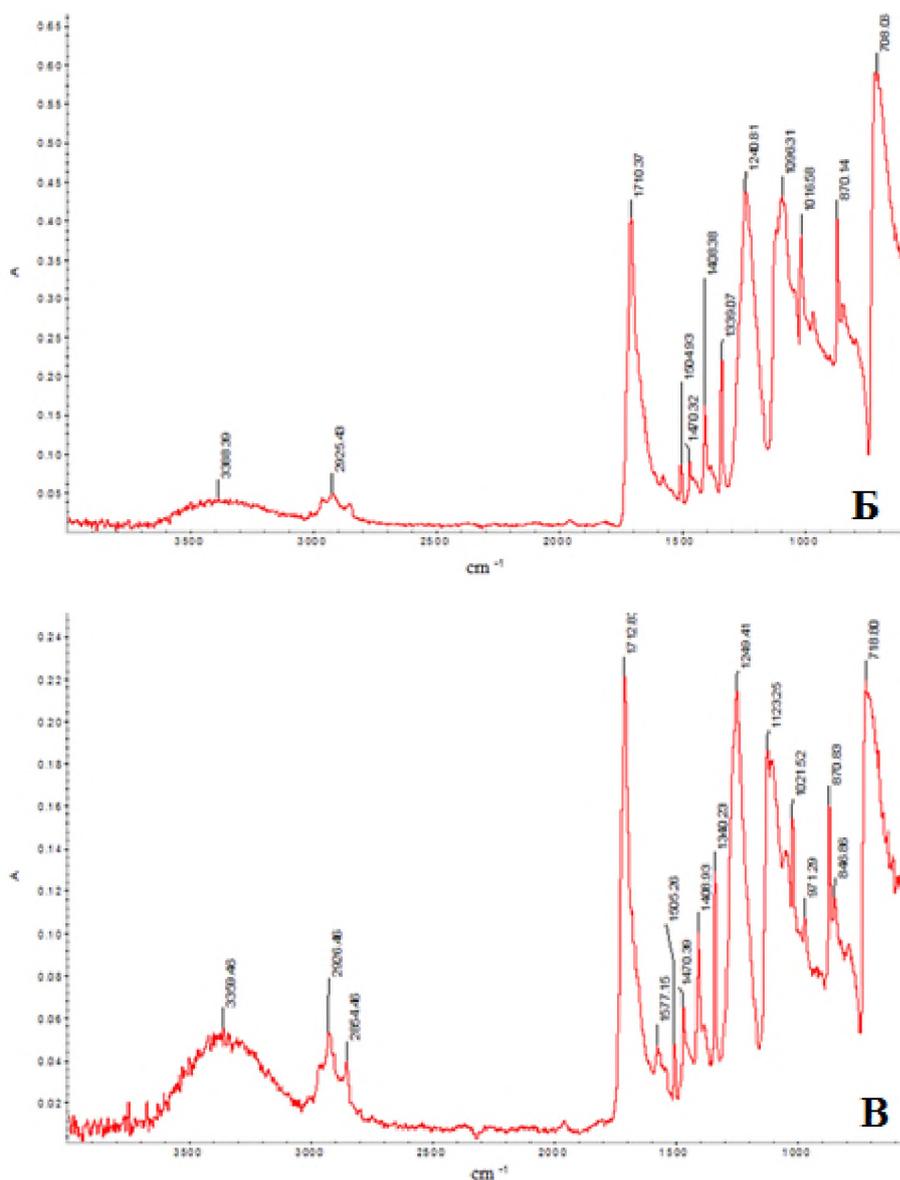
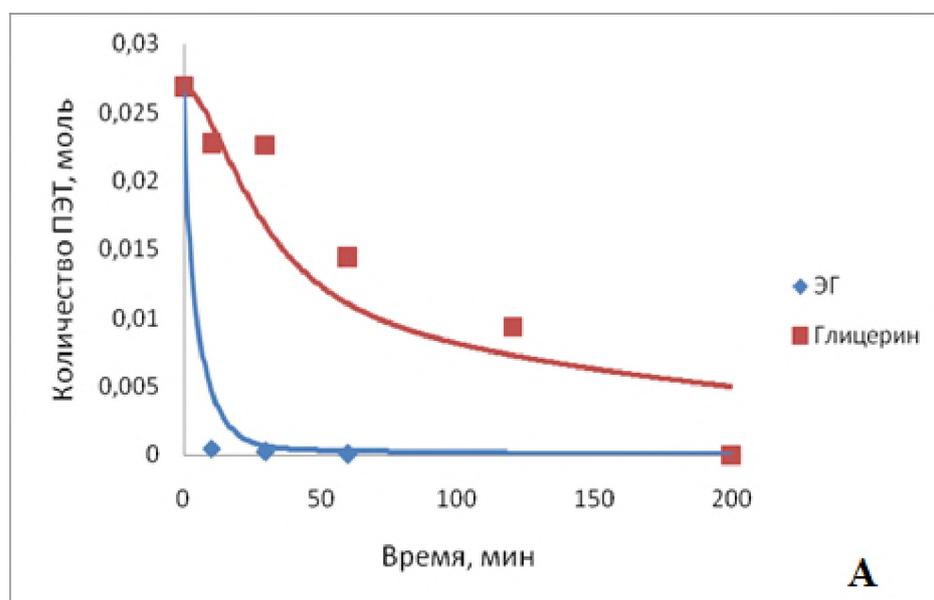


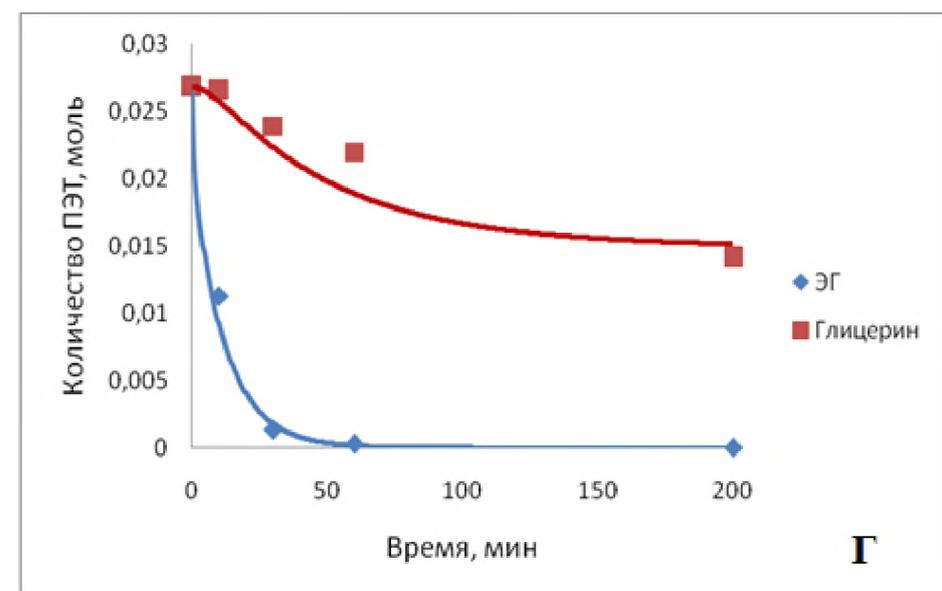
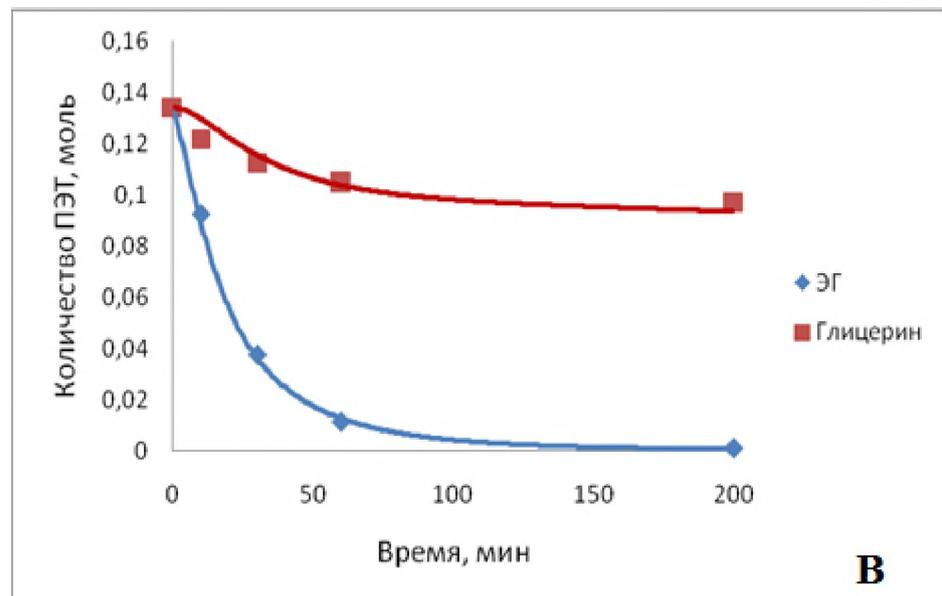
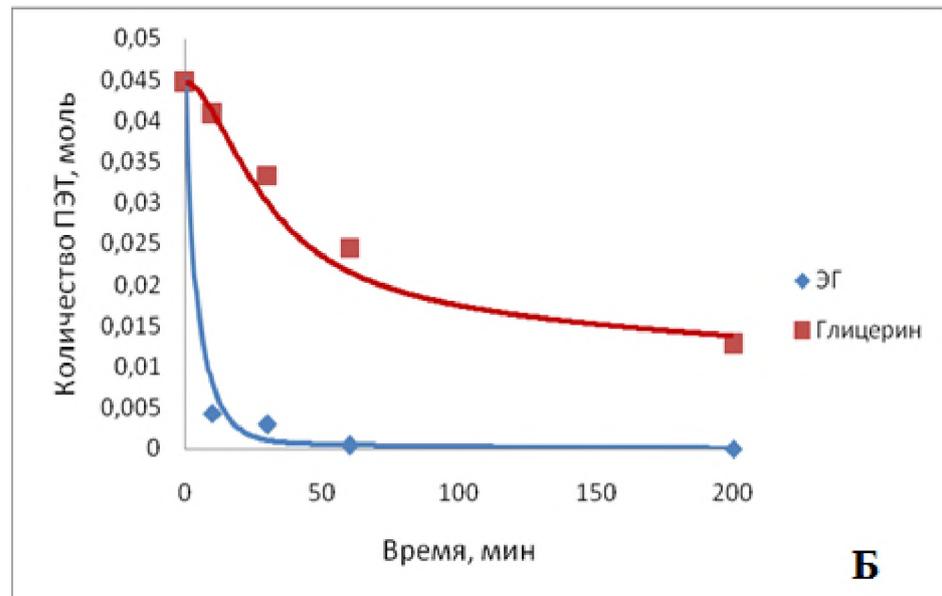
Рисунок 59 - ИК спектры начального ПЭТ (А) и ПЭТ, оставшегося после 10 минут (Б) и 60 минут (В) проведения деполимеризации в этиленгликоле при 170°С и массовом соотношении ПЭТ/KSt - 1,5

Искомые параметры системы дифференциальных уравнений были найдены обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов для нелинейных функций. Далее была выполнена минимизация квадратов отклонений расчетных от экспериментально определяемых величин количеств гр-эквивалентов калия и ПЭТ в реакционной среде. В результате этой процедуры были установлены параметры уравнений (таблица 12), позволяющие с высокой точностью описать экспериментальные данные (рисунок 60 А-Е, рисунок 61 А-Е).

Таблица 12 - Значение параметров уравнений (4) - (16) при деполимеризации ПЭТ в среде чистых этиленгликоля и глицерина при 170°C и начальном количестве калия - 0,089 моль

№	$\frac{[PET]_0}{[K^+]_0}$	Соединение калия	k'_1 моль* мин ⁻¹	k'_{11} мин ⁻¹	k'_{12} моль* мин ⁻¹	k'_2 моль* мин ⁻¹	k'_{21} мин ⁻¹	k'_{22} моль* мин ⁻¹	k_3 моль* мин ⁻¹	k_4 моль* мин ⁻¹
В этиленгликоле										
1	0,3	KOH	5,000	0,140	5,800	0,190	0,010	7,000	-	0,300
2	0,5		3,500	0,140	2,800	0,140	0,010	3,700	-	0,250
3	1,5		0,550	0,140	0,450	0,030	0,010	0,700	-	0,025
4	0,3	KSt	0,210	0,090	6,000	9,500	0,080	7,000	-	0,300
5	0,5		0,140	0,090	5,500	7,000	0,080	5,000	-	0,250
6	1,5		0,030	0,090	0,600	0,850	0,080	0,310	-	0,025
В глицерине										
7	0,3	KOH	0,43	0,08	2,5	0,3	0,0001	0,25	-	0,004
8	0,5		0,37	0,08	1,8	0,2	0,0001	0,01	-	0,001
9	1,5		0,14	0,08	1,1	0,14	0,001	0	-	0,0001
10	0,3	KSt	0,75	0,022	2,8	0,99	0,0001	0,65	1,5	0,0005
11	0,5		0,68	0,022	2,5	0,92	0,0001	0,5	1,5	0,001
12	1,5		0,14	0,022	1,5	0,71	0,0001	0	1,5	0,022





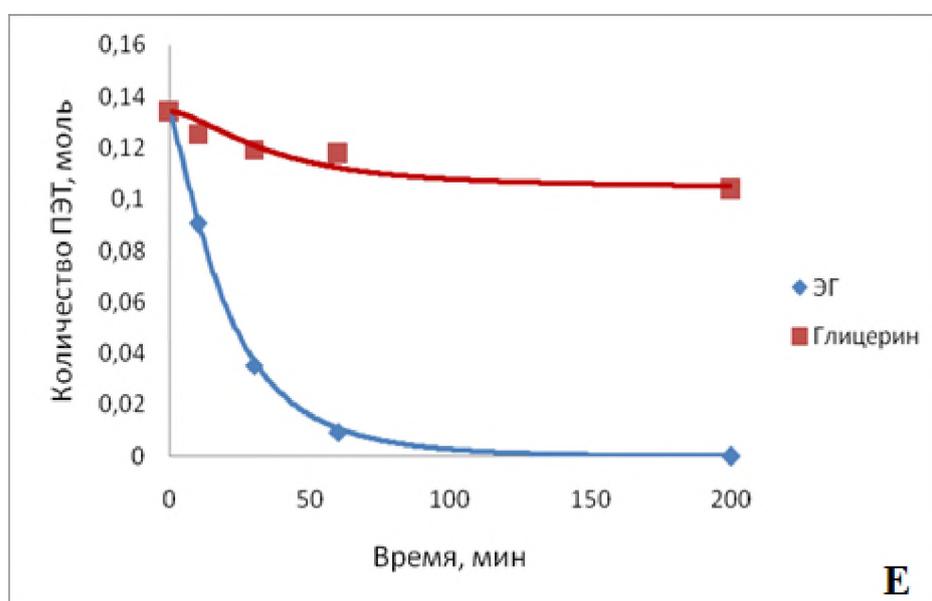
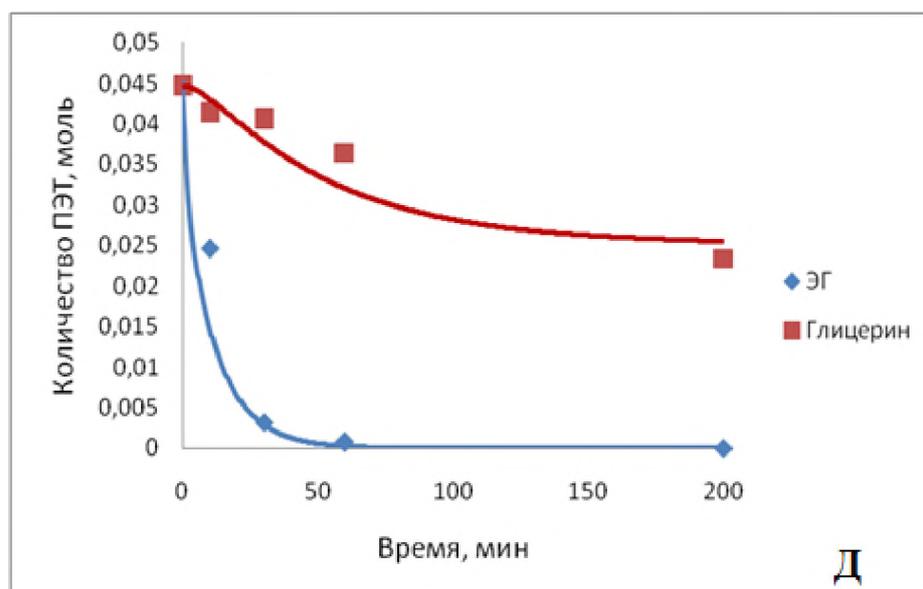
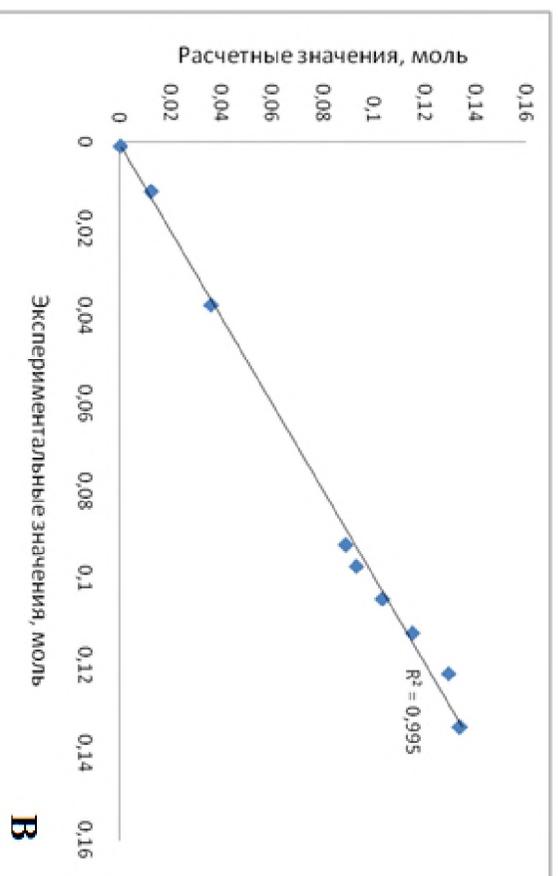
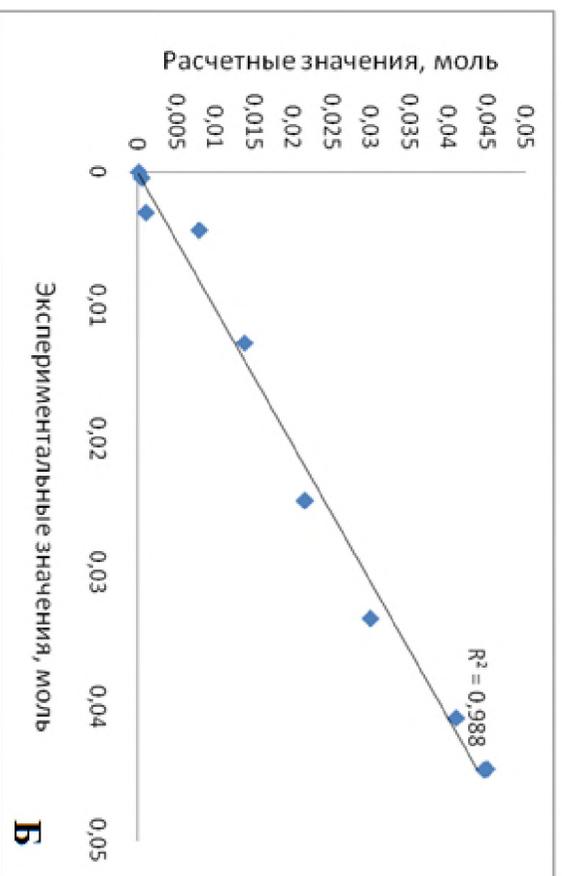
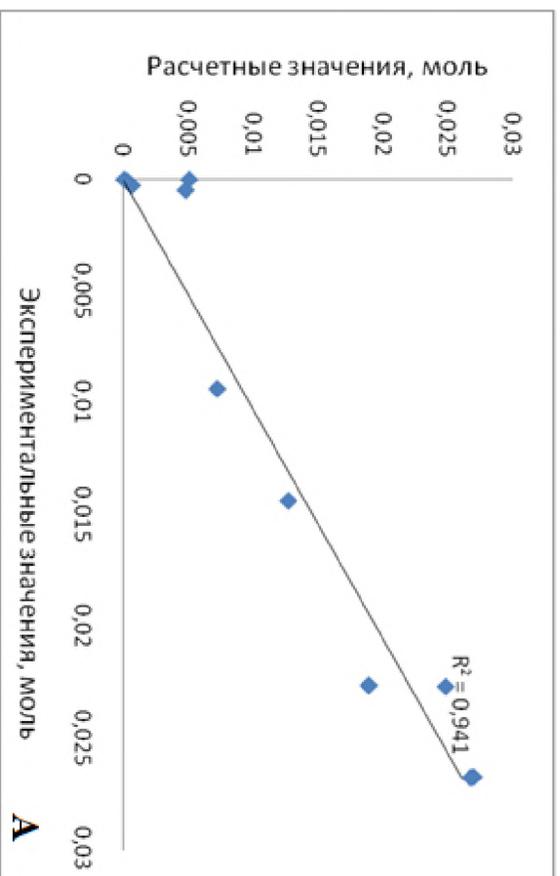


Рисунок 60 – Изменение количества ПЭТ при проведении деполимеризации в различных полиолах при различном количестве щелочных агентов: А - ПЭТ/КОН = 0,3; Б- ПЭТ/КОН = 0,5; В- ПЭТ/КОН = 1,5; Г- ПЭТ/КSt = 0,3; Д - ПЭТ/КSt = 0,5, Е - ПЭТ/КSt = 1,5



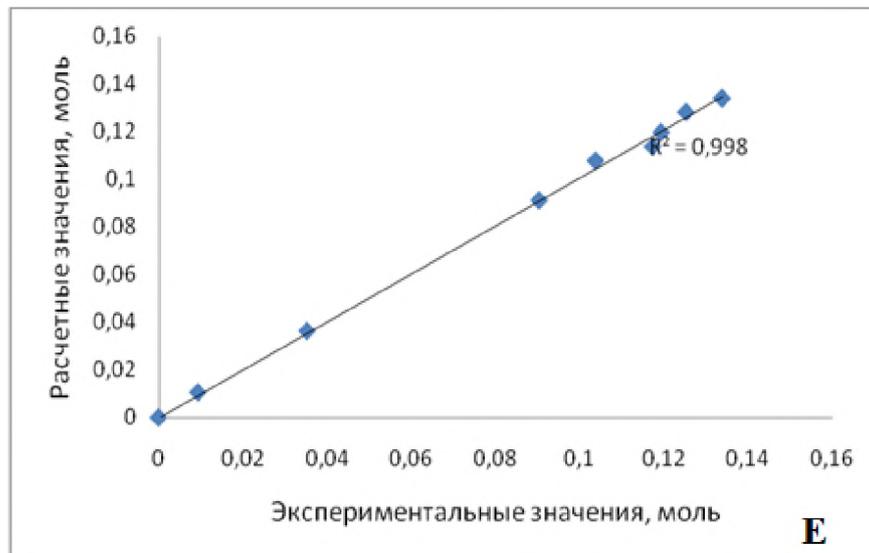
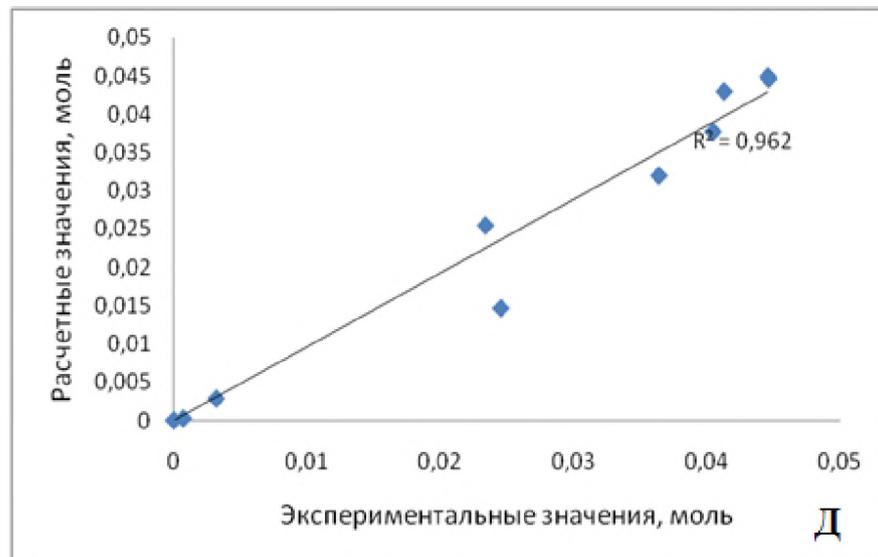
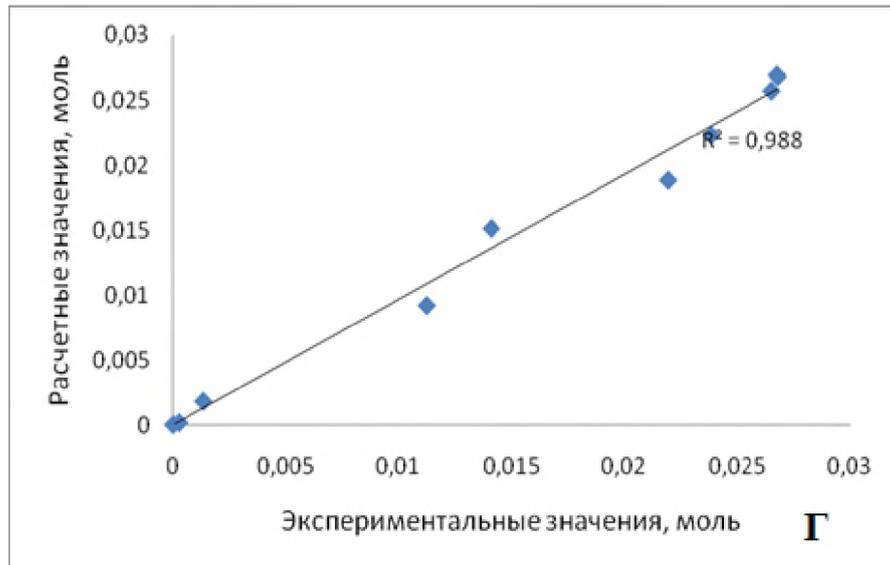


Рисунок 61 - Корреляция расчетных и экспериментальных величин: А - ПЭТ/КОН = 0,3; Б- ПЭТ/КОН = 0,5; В-170°C ПЭТ/КОН = 1,5; Г- ПЭТ/КSt = 0,3; Д - ПЭТ/КSt = 0,5, Е - ПЭТ/КSt = 1,5

Как видно из представленных данных, при деполимеризации ПЭТ соединениями калия в среде чистых полиолов константы скоростей всех реакций, кроме реакций образования низкомолекулярных олигомеров из интеркалатов и высокомолекулярных олигомеров, уменьшаются с увеличением количества полиэфира. В то время как последние (k_{11} и k_{21}) не зависят от количества ПЭТ. При этом при использовании в качестве растворителя этиленгликоля реакции деполимеризации ПЭТ соединениями калия протекают в несколько раз быстрее, чем в глицерине и дикалиевая соль образуется даже при большом избытке пластика. Установленная более высокая реакционная способность этиленгликоля полностью согласуется с литературными данными [63].

Вторым установленным фактом является то, что при протекании процесса в этиленгликоле скорость деполимеризации практически не зависит от типа омыляющего агента и константы реакций образования мономеров (k_{12} и k_{22}) демонстрируют высокие значения как в случае использования гидроксида, так и стеарата калия. В среде глицерина при использовании калиевого мыла скорость деполимеризации снижается по сравнению с процессом в присутствии щелочи.

Третьим важным наблюдением является то, что при использовании гидроксида калия значение констант реакций, протекающих через образование интеркалатов, ($k_1 - k_{12}$) гораздо выше, чем через поверхностные высокомолекулярные соединения ($k_2 - k_{22}$). Это может быть объяснено стерической затрудненностью возможности проникновения крупных молекул стеарата калия с высокой молекулярной массой ($M=322$ г/моль) внутрь поверхности, в то время как низкомолекулярный гидроксид калия ($M=56$ г/моль) способен без труда проходить в трещины, образовавшиеся при термической деформации пластика в начале процесса, с образованием стабильных интеркалатов. Следовательно в случае использования стеарата калия процесс в большей степени лимитируется внешней поверхностью контакта фаз.

Отдельно следует отметить, что несмотря на то, что константа гликолиза ПЭТ при поведении реакции в глицерине также гораздо меньше, чем в этиленгликоле, и, как и остальные, уменьшается с увеличением количества

пластика, при использовании стеарата калия константа гликолиза увеличивается с увеличением количества ПЭТ, в то время как константа переэтерификации не зависит от исходного мольного соотношения ПЭТ/KSt. Судя по всему, рост константы гликолиза в этом случае связан с более высокой концентрацией ЭЭЖК и, как следствие, этиленгликоля.

3.2.3 Кинетические закономерности деполимеризации отходов ПЭТ глицерином-сырцом

На основе установленных общих закономерностей протекания деполимеризации ПЭТ глицерином-сырцом можно говорить о том, что она протекает по схеме, предложенной для деполимеризации в среде глицерина в присутствии стеарата калия (рисунок 58). Кроме того, поскольку было установлено, что для образования интеркалатов необходимо наличие активных соединений калия (в форме гидроксида), то было предположено, что при нагревании глицерина-сырца до температуры реакции происходит гидролиз части калиевых мыл водой, оставшейся в реакционной массе после отгонки метанола. Данное предположение подтверждается наличием воды как в отогнанном метаноле (до 15% масс.), так и в отпаренном глицерине-сырце перед загрузкой ПЭТ (до 0,5% масс.).

Для решения обобщенной системы дифференциальных уравнений (3) - (15) и сравнения расчетных значений количеств реагентов и продуктов реакции, необходимо было выбрать начальные условия моделирования. Предварительные значения соотношения ионов калия, участвующих в интеркалировании (KOH) и поверхностном взаимодействии (KSt), определяли по излому кинетической кривой расходования солей калия; предварительные значения констант скоростей различных стадий процесса определяли по начальным скоростям расходования ионов калия и ПЭТ. Искомые параметры системы дифференциальных уравнений были найдены обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов для нелинейных функций. Далее была выполнена минимизация квадратов отклонений расчетных от экспериментально определяемых величин количеств моль калия и ПЭТ в реакционной среде. В результате этой процедуры получены значения всех констант скоростей системы уравнений (4) - (16), которые представлены в таблице 13. Начальные количества $[KOH]_0$ и $[KSt]_0$, оказались равными 0,049 и 0,117 моль для 190°C при начальном мольном соотношении ПЭТ/KSt 0,4 и 0,5, а также 0,043 и 0,110 моль для всех серий опытов при 170°C и при 190°C и начальном мольном соотношении ПЭТ/KSt 1 и 1,5.

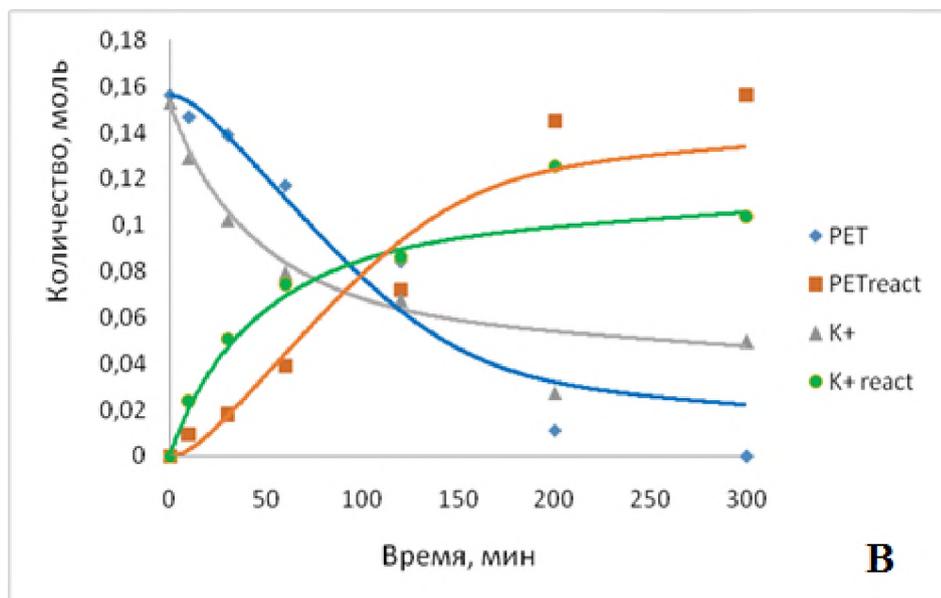
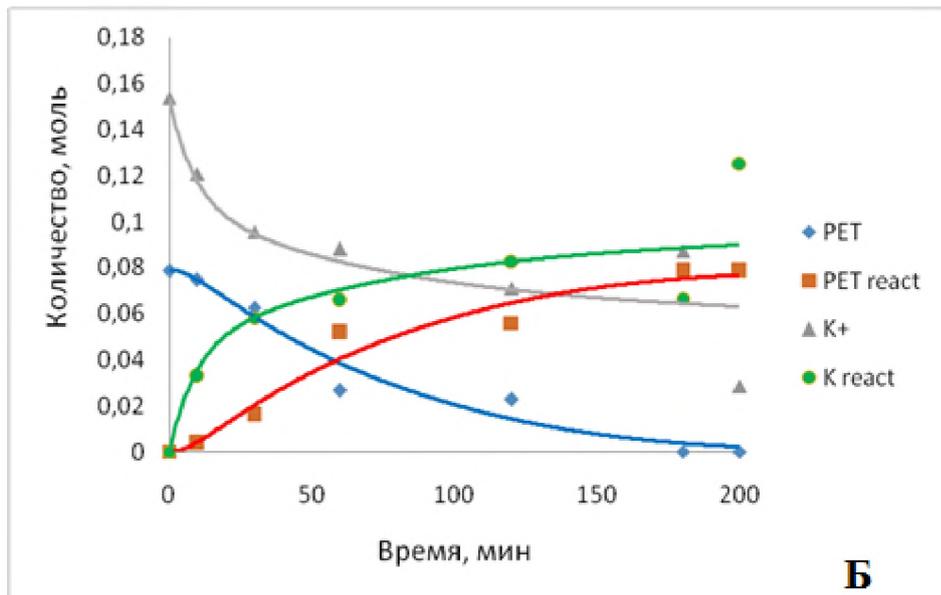
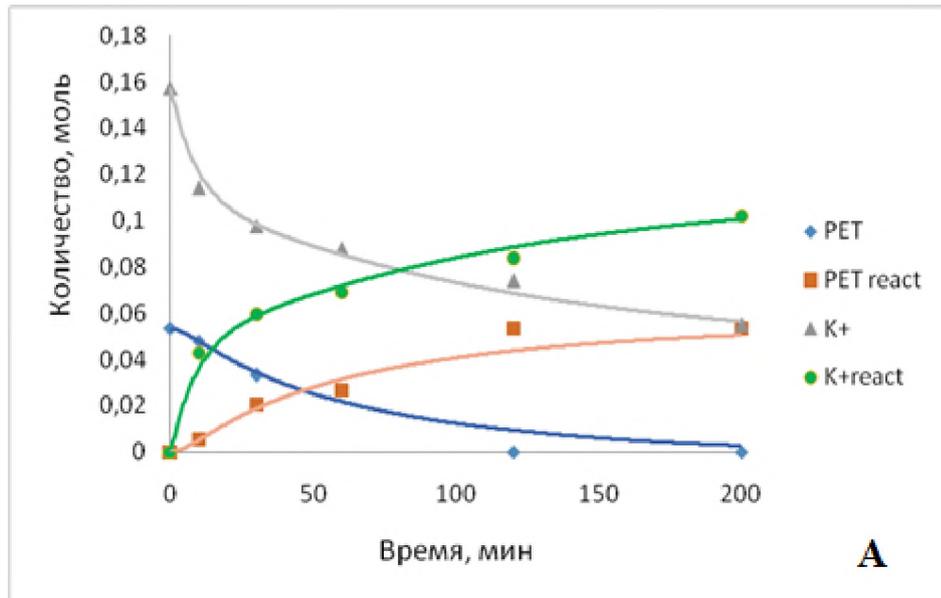
Таблица 13 - Параметры уравнений (4) – (16) для различных соотношений ПЭТ к стеарату калия при постоянном количестве соединений калия

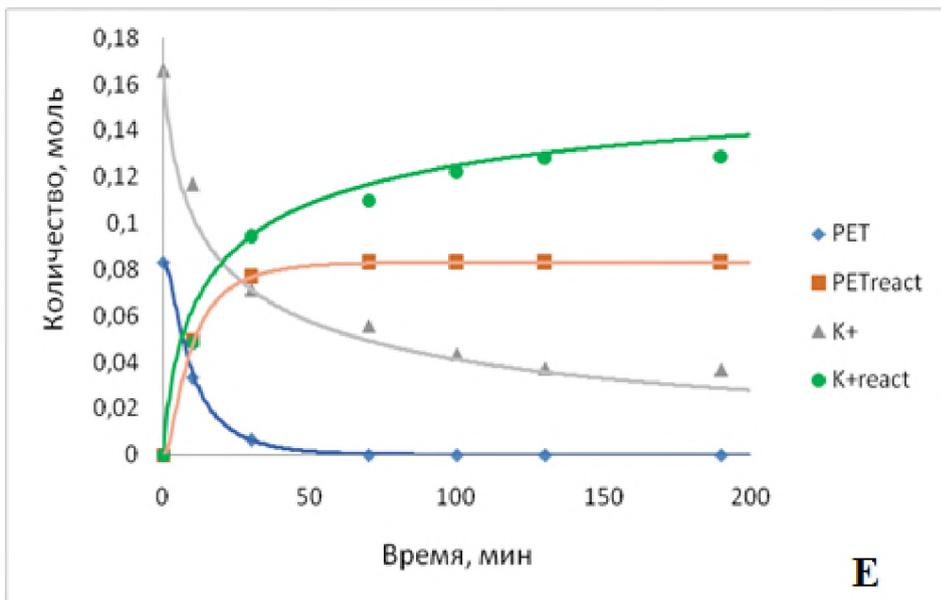
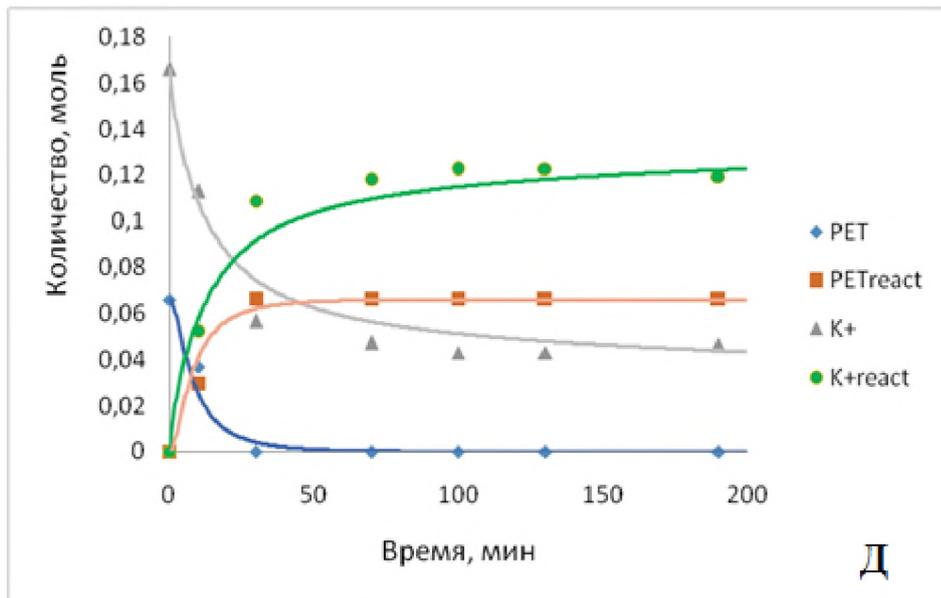
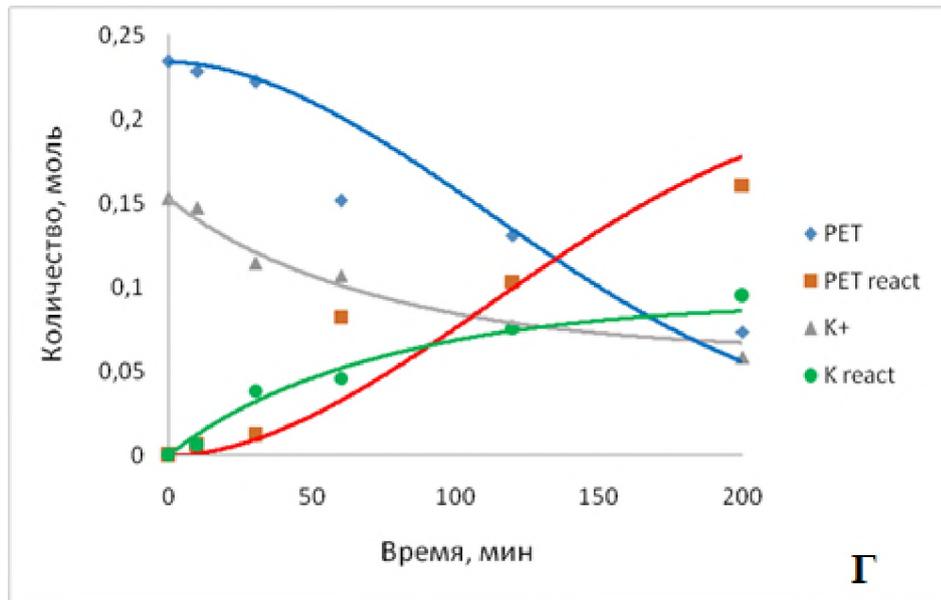
№	t, °C	[PET] ₀ / [K ⁺] ₀	[KOH] ₀ моль	[KSt] ₀ моль	k_1 моль *мин ⁻¹	k_{11} мин ⁻¹	k_{12} моль*м ин ⁻¹	k_2 моль *мин ⁻¹	k_{21} мин ⁻¹	k_{22} моль *мин ⁻¹	k_3 моль* мин ⁻¹	k_4 моль* мин ⁻¹
1	170	0,3	0,047	0,11	0,11	0,03	0,040	1,2	0,035	0,05	0,0105	0,65
2		0,5	0,047	0,11	0,11	0,03	0,008	0,2	0,035	0,008	0,0085	0,53
3		1,0	0,047	0,11	0,114	0,03	0,006	0,12	0,035	0,005	0,0065	0,36
4		1,5	0,047	0,11	0,015	0,03	0	0,042	0,035	0	0,0045	0,25
5	190	0,4	0,049	0,117	1,5	0,06	1,9	7,5	0,07	1,5	0,95	2
6		0,5	0,049	0,117	1,35	0,06	0,5	3,1	0,07	0,55	0,55	1,7
7		1,0	0,047	0,11	0,185	0,06	0	0,45	0,07	0	0,085	0,7
8		1,5	0,047	0,11	0,068	0,06	0	0,12	0,07	0	0,0105	0,4

Таким образом, в результате проведенной оптимизации была получено математическое описание кинетики исследуемого процесса. Адекватность математического описания исследуемого процесса подтверждается следующим образом:

– расчетные кривые, полученные с использованием уравнений (3 - 15) и определенных значений кинетических констант, хорошо совпадали с экспериментальными точками для всех рассмотренных серий опытов (рисунок 62 А-3);

– достоверность аппроксимации (R^2) для корреляции экспериментальных и расчетных значений количеств ПЭТ и суммарно определяемого калия составляла $R^2 = 0,89 - 0,99$ (рисунок 63 А-3).





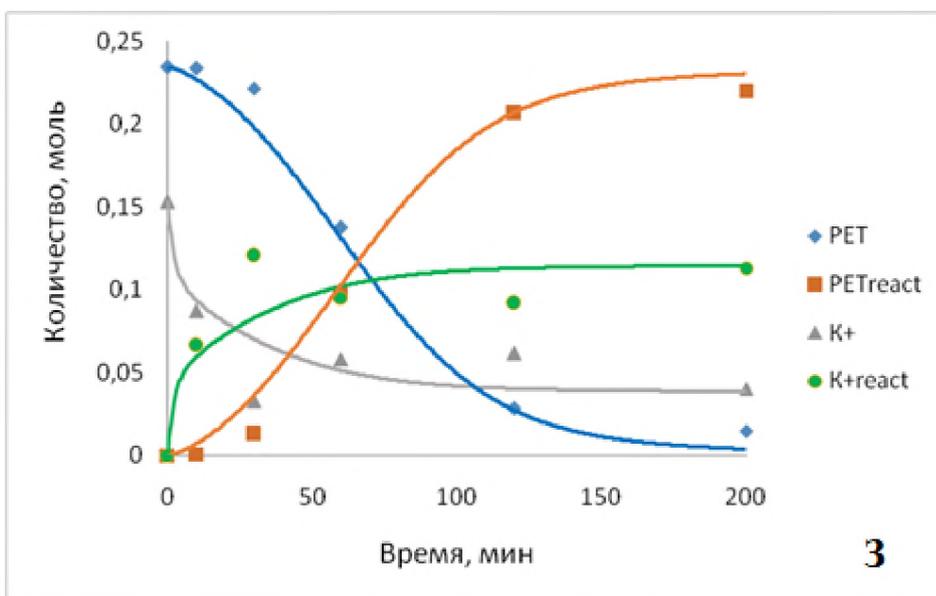
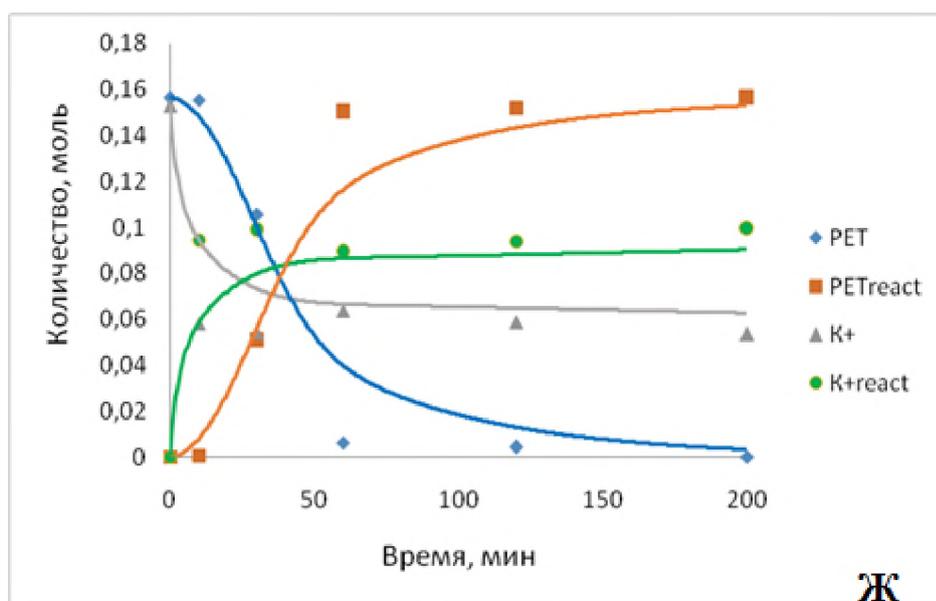
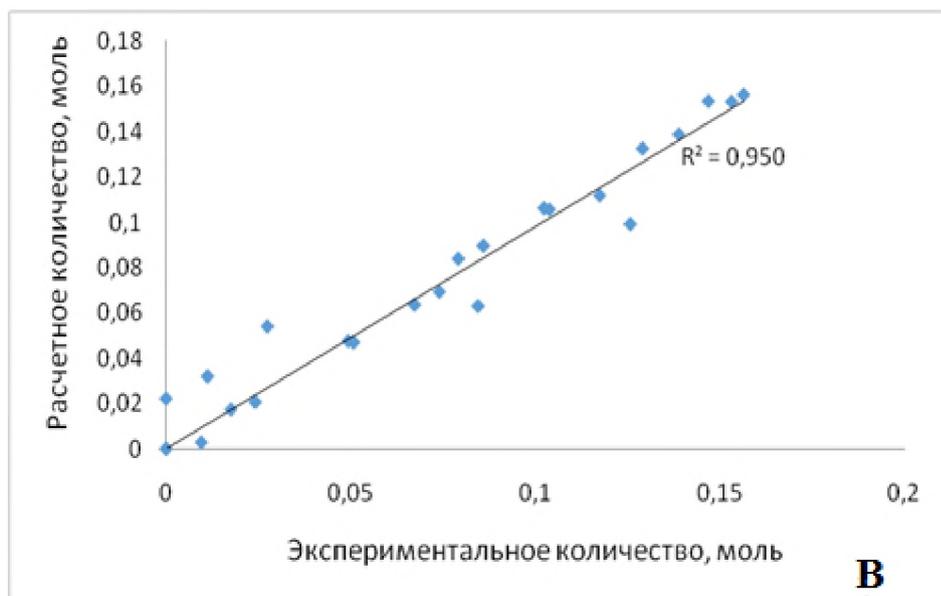
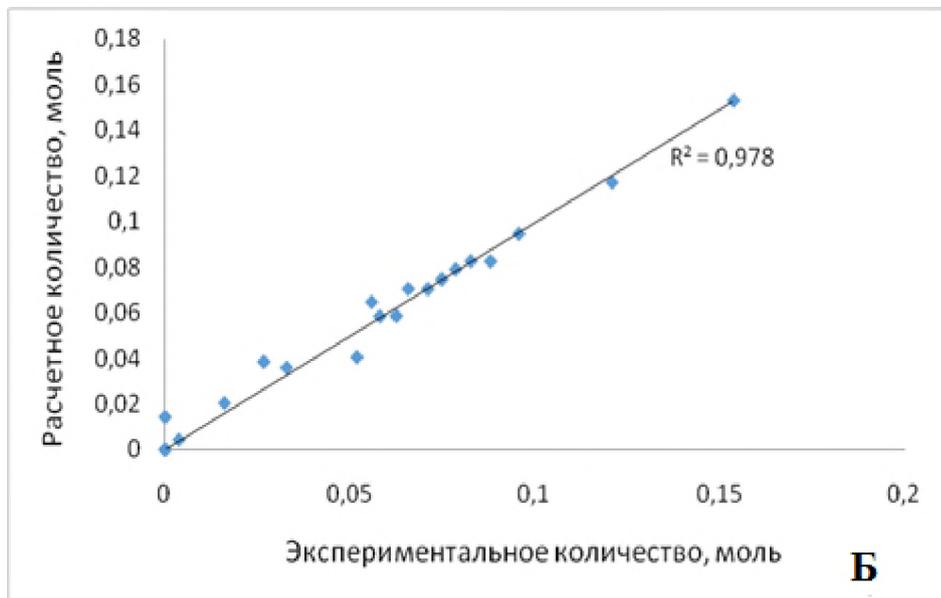
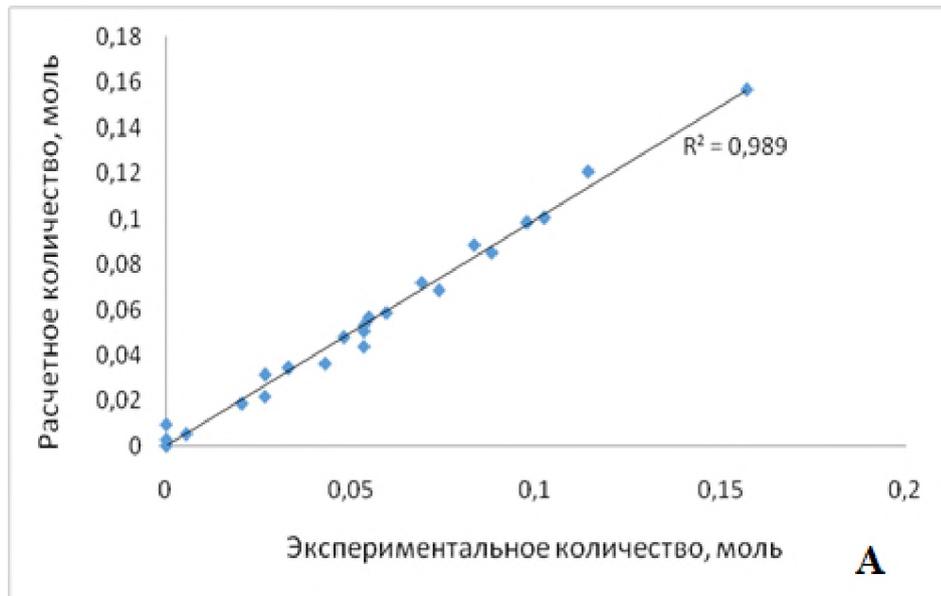
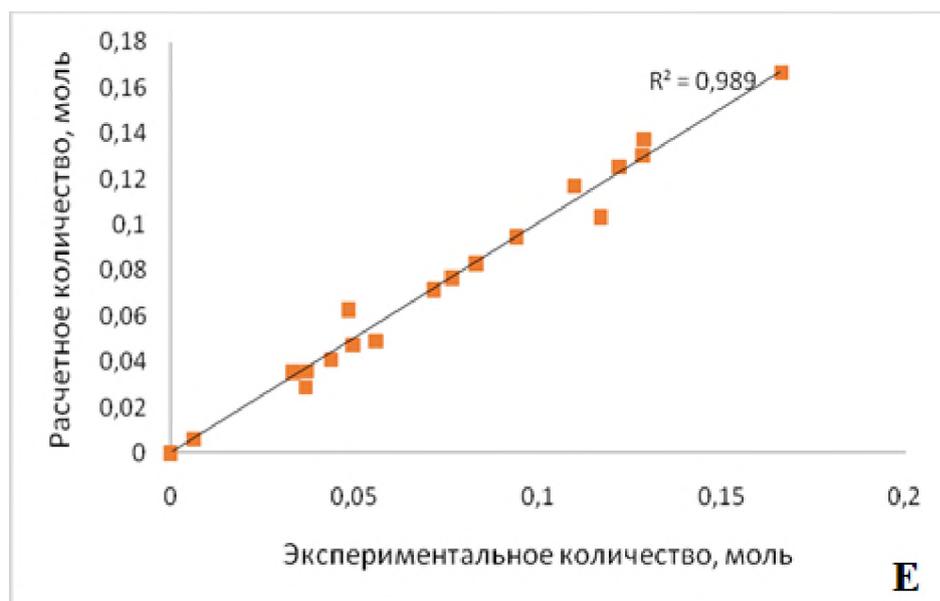
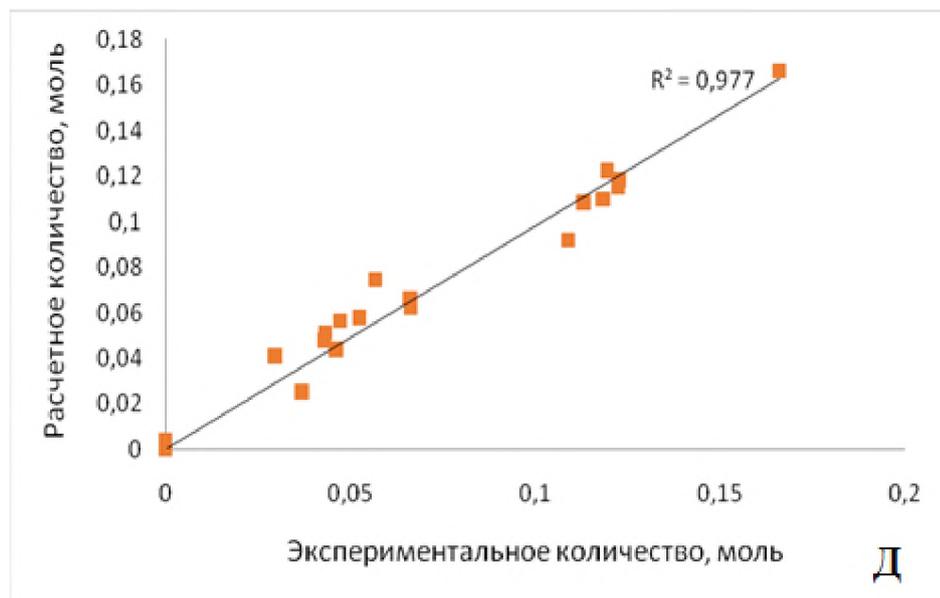
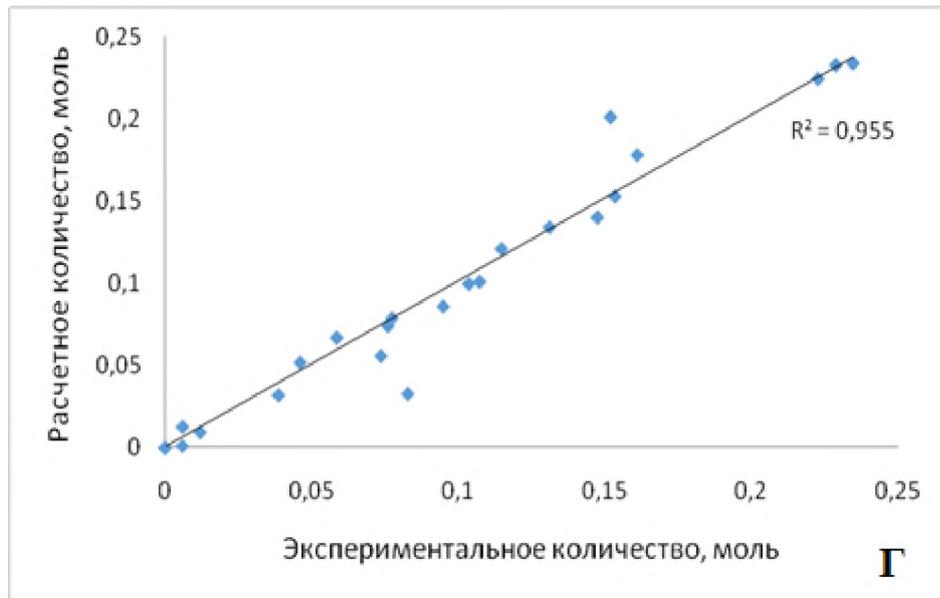


Рисунок 62 - Изменение количества ПЭТ и соединений калия при проведении деполимеризации в глицерине-сырце при различных условиях: А - 170°C ПЭТ/К⁺ = 0,3; Б-170°C ПЭТ/К⁺ = 0,5; В-170°C ПЭТ/К⁺ = 1,0; Г-170°C ПЭТ/К⁺ = 1,5; Д-190°C ПЭТ/К⁺ = 0,4; Е-190°C ПЭТ/К⁺ = 0,5; Ж-190°C ПЭТ/К⁺ = 1,0; З-190°C ПЭТ/К⁺ = 1,5, где PET, K⁺ - оставшееся количество ПЭТ и суммарных ионов калия соответственно; PET_{реакт}, K⁺_{реакт} - количество растворенного ПЭТ и прореагировавших ионов калия соответственно





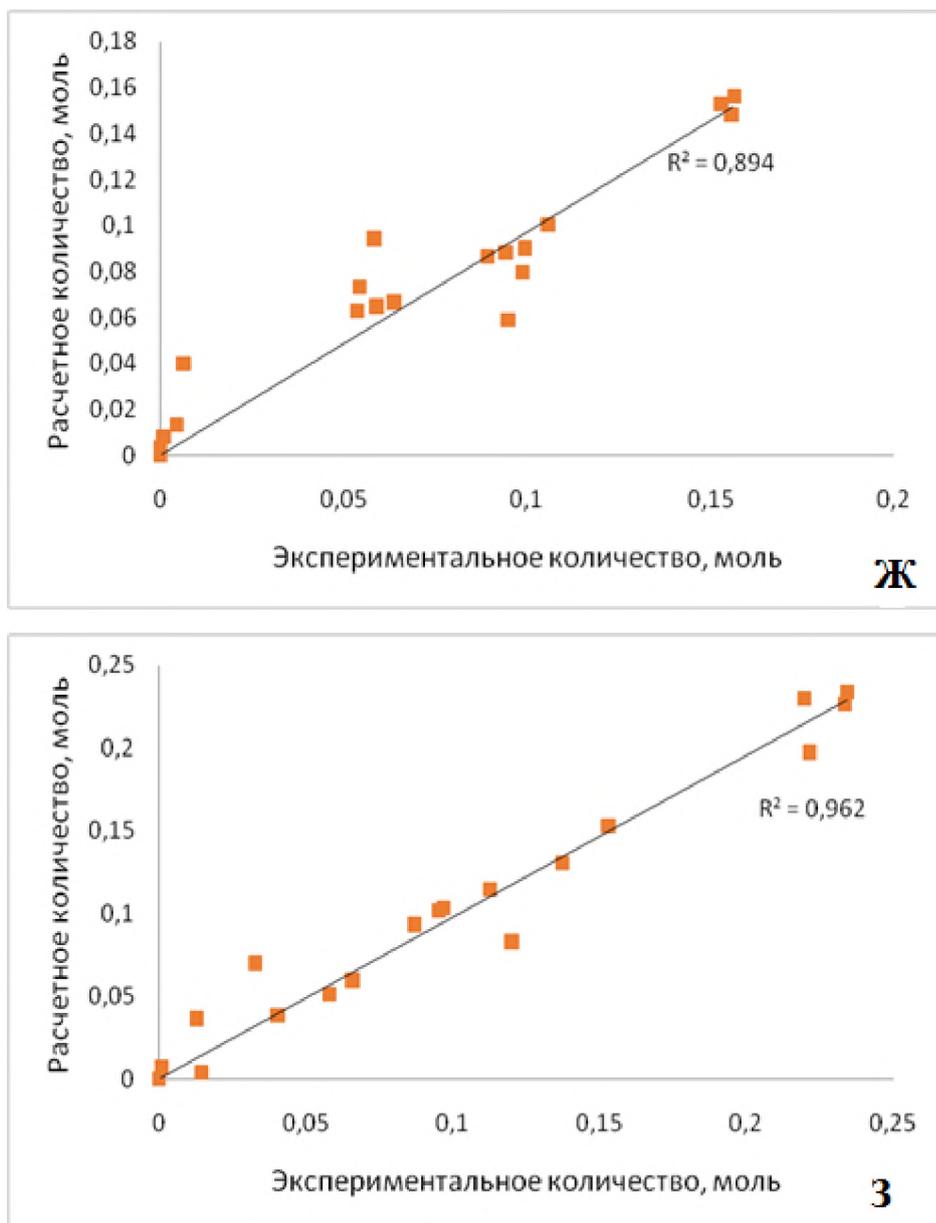


Рисунок 63 - Корреляция расчетных и экспериментальных величин количеств ПЭТ и K^+ при различных условиях: А - $170^{\circ}C$ ПЭТ/ K^+ = 0,3; Б- $170^{\circ}C$ ПЭТ/ K^+ = 0,5; В- $170^{\circ}C$ ПЭТ/ K^+ = 1,0; Г- $170^{\circ}C$ ПЭТ/ K^+ = 1,5; Д- $190^{\circ}C$ ПЭТ/ K^+ = 0,4; Е- $190^{\circ}C$ ПЭТ/ K^+ = 0,5; Ж- $190^{\circ}C$ ПЭТ/ K^+ = 1,0; З- $190^{\circ}C$ ПЭТ/ K^+ = 1,5

Из представленных данных видно, что при повышении мольного соотношения ПЭТ/ K^+ уменьшаются наблюдаемые константы скоростей реакций, в ходе которых образуется дикалийтерефталат, и при соотношении, равном 1,0, данное соединение уже не образуется и основными продуктами являются олигомеры различной молекулярной массы. Данный вывод согласуется с результатами исследования молекулярных масс твердых продуктов (см. раздел

3.1.5). При увеличении температуры процесса со 170°C до 190°C наблюдаемые константы скоростей образования низкомолекулярных олигомеров (Oligo1 и Oligo3) из промежуточных соединений (интеркалатов и высокомолекулярных олигомеров (Oligo2)) увеличиваются в 2 раза и не зависят от начального количества полиэфира. В то же время, при подобном увеличении температуры наблюдаемые константы скоростей разложения ПЭТ (k_1 и k_2) вырастают только в 3 и 5 раз соответственно и уменьшаются при увеличении количества ПЭТ. Данная тенденция характерна также и для констант скоростей реакций переэтерификации (k_3) и гликолиза (k_4). Скорее всего данный факт связан с поверхностным характером разрушения структуры ПЭТ, в результате чего скорость реакций взаимодействия ПЭТ и его олигомеров с соединениями калия лимитируется поверхностью контакта твердой и жидкой фаз, в то время как распад высокомолекулярных олигомеров до низкомолекулярных происходит внутри структуры ПЭТ без участия солей калия, и, следовательно, в меньшей степени зависит от доступной для протекания реакции поверхности.

Для подтверждения данной теории были проведены дополнительные серии опытов при различном содержании ионов калия. Полученные значения всех наблюдаемых констант скоростей системы уравнений (4) - (16), представлены в таблице 14.

Таблица 14 - Параметры уравнений (4) – (16) при различном количестве соединений калия

№	t, °C	[PET] ₀	[KOH] ₀ моль	[KSt] ₀ моль	k_1 моль *мин ⁻¹	k_{11} мин ⁻¹	k_{12} моль *мин ⁻¹	k_2 моль*м ин ⁻¹	k_{21} мин ⁻¹	k_{22} моль *мин ⁻¹	k_3 моль* мин ⁻¹	k_4 моль* мин ⁻¹
1	170	0,156	0,119	0,11	0,317	0,03	0,016	0,12	0,035	0,011	0,0065	0,58
2			0,047	0,11	0,114	0,03	0,006	0,12	0,035	0,005	0,0065	0,36
3			0,029	0,073	0,076	0,03	0,011	0,08	0,035	0,007	0,0043	0,05

Данные значения хорошо описывают экспериментальные данные (рисунок 64 А,Б; рисунок 64 А,Б).

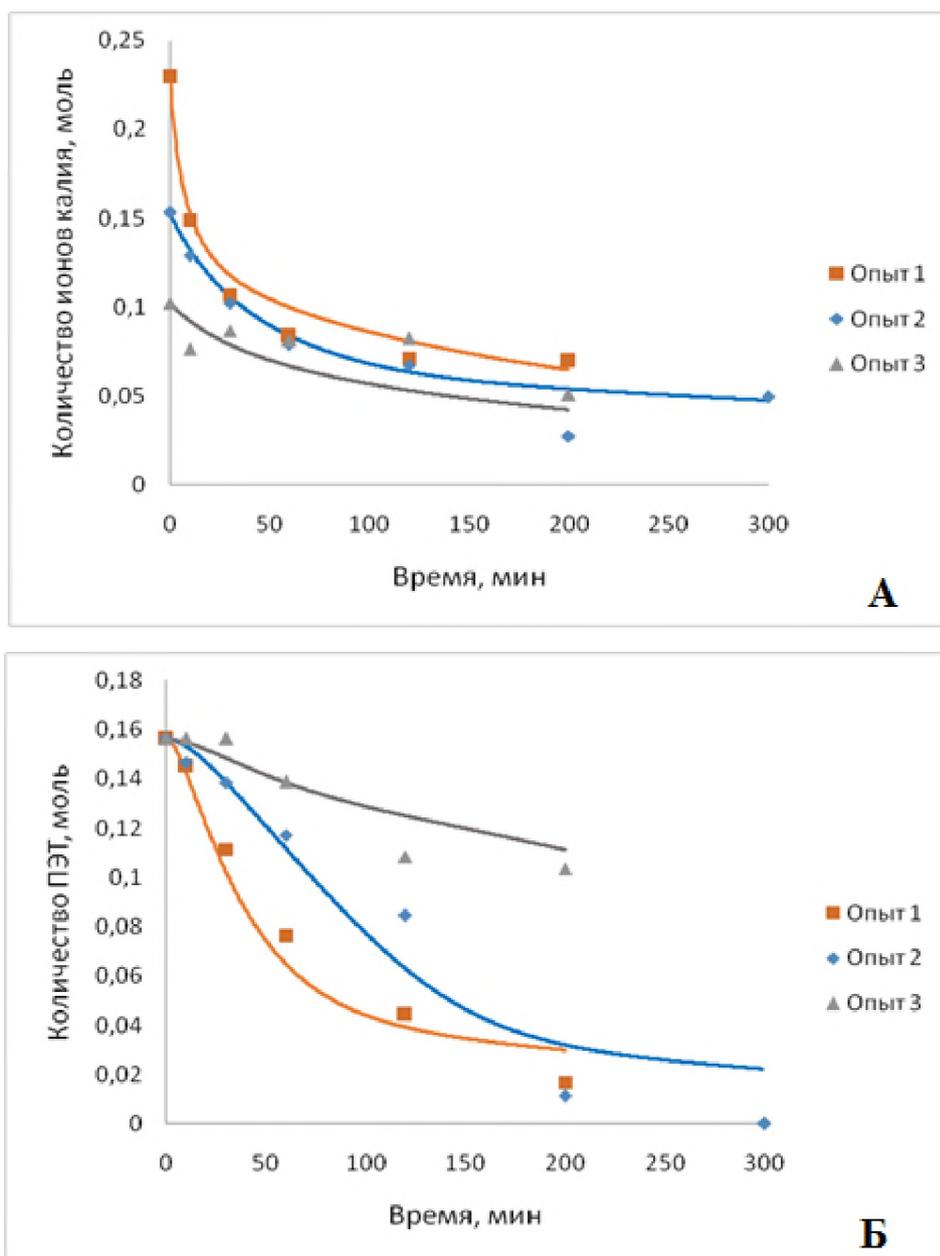


Рисунок 64 -Изменение количества K^+ (А) и ПЭТ (Б) при $170^{\circ}C$ и начальном количестве ПЭТ 0,156 моль: Опыт 1 – с добавлением КОН; Опыт 2 – стандартный опыт с глицерином сырцом; Опыт 3 – с добавлением чистого глицерина

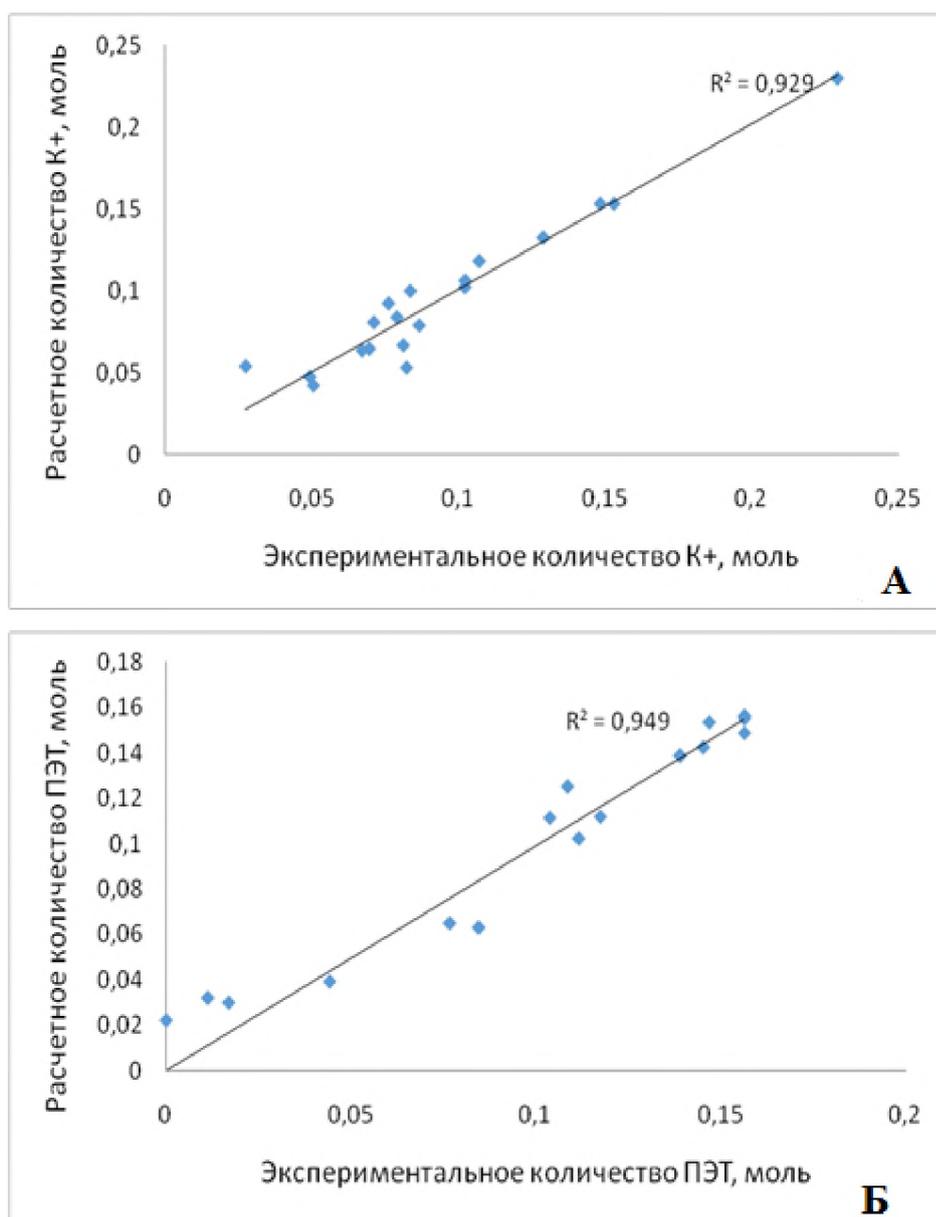


Рисунок 65 -Корреляция расчетных и экспериментальных величин количеств K⁺ (А) и ПЭТ (Б)

Из представленных данных видно, что независимо от начального количества соединений калия, их полная конверсия не может быть достигнута. В то же время скорость деполимеризации ПЭТ значительно увеличивается при повышении содержания ионов калия. Это может быть связано с тем, что при недостатке ПЭТ происходит его полное разложение до дикалийтерефталата (ТФКа) и избыточное количество калиевых мыл остается в растворе, В то же время при высоких соотношениях ПЭТ/KSt в силу кинетических особенностей протекания реакций основными продуктами являются олигомеры с большой молекулярной массой (димеры и т.д.), которые плохо растворимы в реакционной

среде. В результате этого в ходе деполимеризации они выпадают в осадок и становятся недоступны для растворенных в глицерине-сырце соединений калия. Кроме того, следует отметить, что константа образования интеркалата значительно увеличивается при добавлении в реакционную массу гидроксида калия, в то время как остальные константы практически не меняются.

Исходя из полученных данных, для каждого соотношения ПЭТ/К+можно найти значения констант скоростей по формулам (17) - (23):

$$k_1' = \frac{k_1}{[K_{KOH}]_c} \quad (17)$$

$$k_{11}' = k_{11} \quad (18)$$

$$k_{12}' = \frac{k_{12}}{[KSt]_0} \quad (19)$$

$$k_2' = \frac{k_2}{[KSt]_0} \quad (20)$$

$$k_{21}' = k_{21} \quad (21)$$

$$k_{22}' = \frac{k_{22}}{[KSt]_0} \quad (22)$$

$$k_3' = \frac{k_3}{[KSt]_0} \quad (23)$$

Найденные величины представлены в таблице 15.

Таблица 15 - Значения констант скоростей при различном количестве соединений калия

№	t, °C	[PET] ₀	[KOH] ₀ моль	[KSt] ₀ моль	k'_1 моль*м мин ⁻¹	k'_{11} мин ⁻¹	k'_{12} моль *мин ⁻¹	k'_2 моль* мин ⁻¹	k'_{21} мин ⁻¹	k'_{22} моль *мин ⁻¹	k'_3 моль* мин ⁻¹	k_4 моль* мин ⁻¹
1	170	0,156	0,119	0,11	2,646	0,030	0,150	1,089	0,035	0,101	0,059	2,646
2			0,047	0,11	2,654	0,030	0,145	1,091	0,035	0,100	0,059	2,654
3			0,029	0,073	2,651	0,030	0,055	1,091	0,035	0,045	0,059	2,651

Представленные данные подтверждают, что константы реакций разложения высокомолекулярных промежуточных соединений до низкомолекулярных (k_{11} и k_{22}) не зависят от начальной концентрации соединений калия. В то же время, константа реакции образования интеркалатов (k_1) сильно зависит от количества активных ионов калия, к которым и относится щелочь. Кроме того, константы остальных реакций разложения ПЭТ и высокомолекулярных олигомеров до низкомолекулярных и мономеров (k_2 , k_{12} , k_{22}), а также константа переэтерификации (k_3) зависят от начального содержания менее активных калиевых мыл. Также следует отметить, что постоянность констант при различном соотношении ПЭТ/ K^+ и неизменном начальном количестве пластика подтверждает теорию о том, что скорость реакций лимитируется поверхностью контакта фаз. Решить эту проблему теоретически может проведение деполимеризации при температуре, выше температуры плавления ПЭТ (~245°C), однако проводить подобный процесс в глицерине-сырце не представляется возможным, поскольку при температурах выше 200°C начинает протекать поликонденсация глицерина, катализируемая соединениями калия, входящими в его состав [146].

Таким образом, с учетом уравнений (17) - (23) параметры системы уравнений (4) - (16), описывающих процесс деполимеризации глицерином-

сырцом при различном количестве ПЭТ будут иметь значения, представленные в таблице 16.

Таблица 16 - Значения констант скоростей реакций для различных соотношений ПЭТ к стеарату калия при постоянном количестве соединений калия

№	t, °C	[PET] ₀ / [K ⁺] ₀	[KOH] ₀ моль	[KSt] ₀ моль	k_1 моль*м ин ⁻¹	k_{11} мин ⁻¹	k_{12} моль* мин ⁻¹	k_2 моль *мин ⁻¹	k_{21} мин ⁻¹	k_{22} моль *мин ⁻¹	k_3 моль* мин ⁻¹	k_4 моль* мин ⁻¹
1	170	0,3	0,047	0,11	3,953	0,03	0,025	1,229	0,035	0,049	0,095	3,953
2		0,5	0,047	0,11	2,558	0,03	0,010	0,255	0,035	0,010	0,077	2,558
3		1,0	0,047	0,11	2,651	0,03	0,008	0,169	0,035	0,007	0,059	2,651
4		1,5	0,047	0,11	0,349	0,03	0,000	0,065	0,035	0,000	0,041	0,349
5	190	0,4	0,049	0,117	30,612	0,06	2,236	8,825	0,07	1,765	8,120	30,612
6		0,5	0,049	0,117	27,551	0,06	0,602	3,734	0,07	0,663	4,701	27,551
7		1,0	0,043	0,11	4,302	0,06	0,000	0,634	0,07	0,000	0,773	4,302
8		1,5	0,043	0,11	1,581	0,06	0,000	0,185	0,07	0,000	0,095	1,581

3.2.4 Сравнение глицерина-сырца с чистыми полиолами

Ввиду того, что при исследовании процессов деполимеризации в глицерине-сырце и чистых полиолах использовалось различное количество соединений калия (0,159 и 0,089 моль соответственно), то для оценки эффективности использования глицерина-сырца в качестве деполимеризующего агента полученные экспериментальные данные были пропорционально пересчитаны таким образом, чтобы начальное количество соединений калия составляло 0,089 моль. Как следствие, в той же степени было уменьшено количество исходного полиэфира. Исходя из полученных данных (рисунок 66 А-В) можно сделать вывод, что проведение процесса в глицерине-сырце является более эффективным, чем в чистом глицерине, но менее эффективным, чем в чистом этиленгликоле. При этом следует отметить, что на начальном этапе протекания деполимеризации растворение ПЭТ в чистом глицерине и глицерине-сырце протекает с одинаковой скоростью, а затем (после 30 минут деполимеризации) наблюдается существенное увеличение количества растворенного ПЭТ в глицерине-сырце. Причиной этого, скорее всего является содержание в отходе биодизельного производства значительного количества МЭЖК, которые способствуют физическому растворению пластика, т.е. перехода частиц ПЭТ из твердой фазы в жидкую. Данное предположение подтверждается тем, что добавление дополнительного количества МЭЖК в глицерин-сырец приводит к ускорению растворения ПЭТ в начальные моменты времени (до 60 минут), после протекания деполимеризации перестает зависеть от количества МЭЖК (рисунок 67).

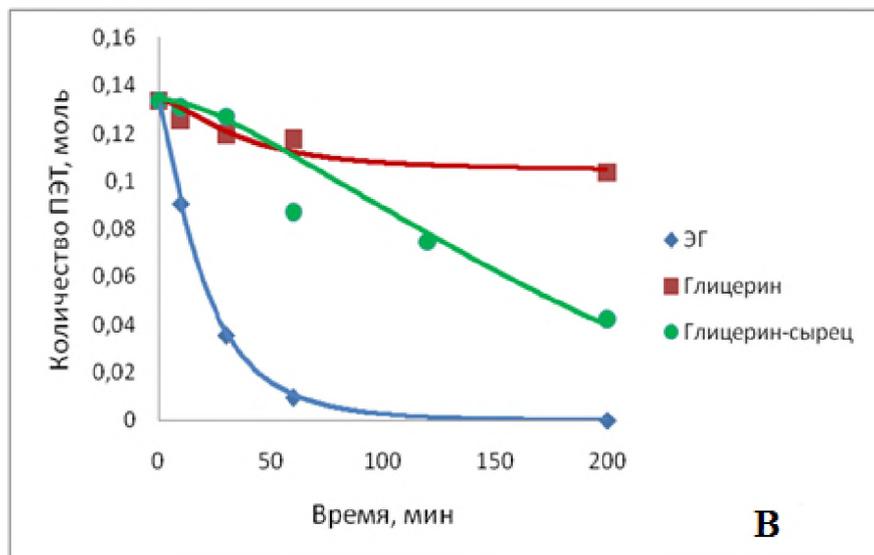
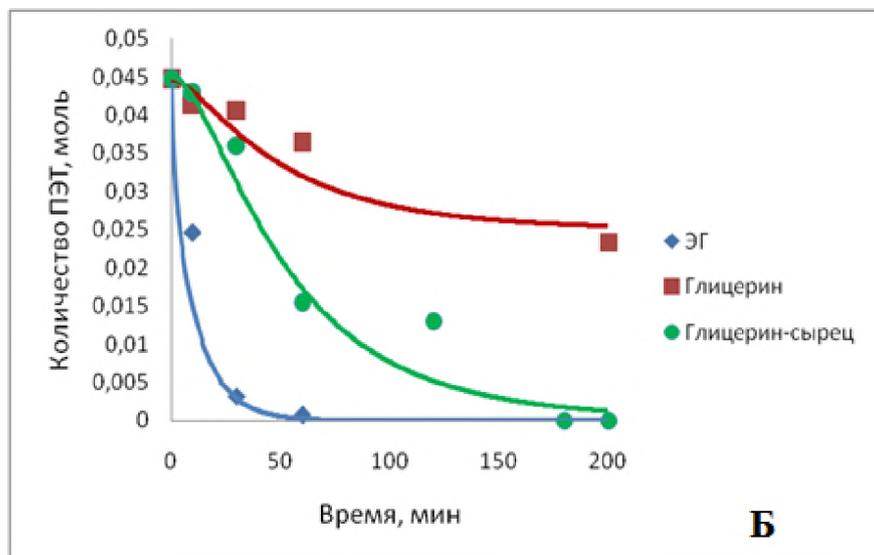
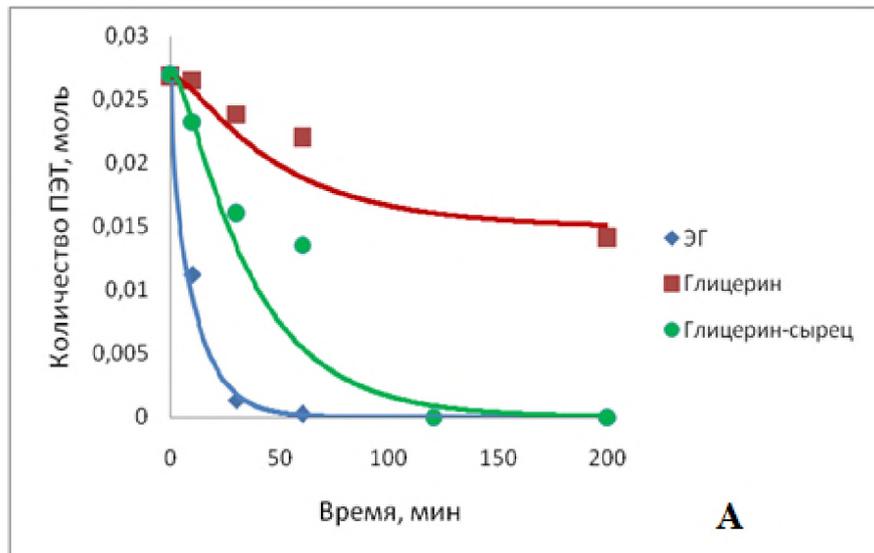


Рисунок 66 - Изменение количества ПЭТ в среде чистых полиолов и глицерина сырца при 170°C и различном начальном соотношении реагентов: а - ПЭТ/КSt = 0,3; б- ПЭТ/КSt = 0,5; в- ПЭТ/КSt = 1,5

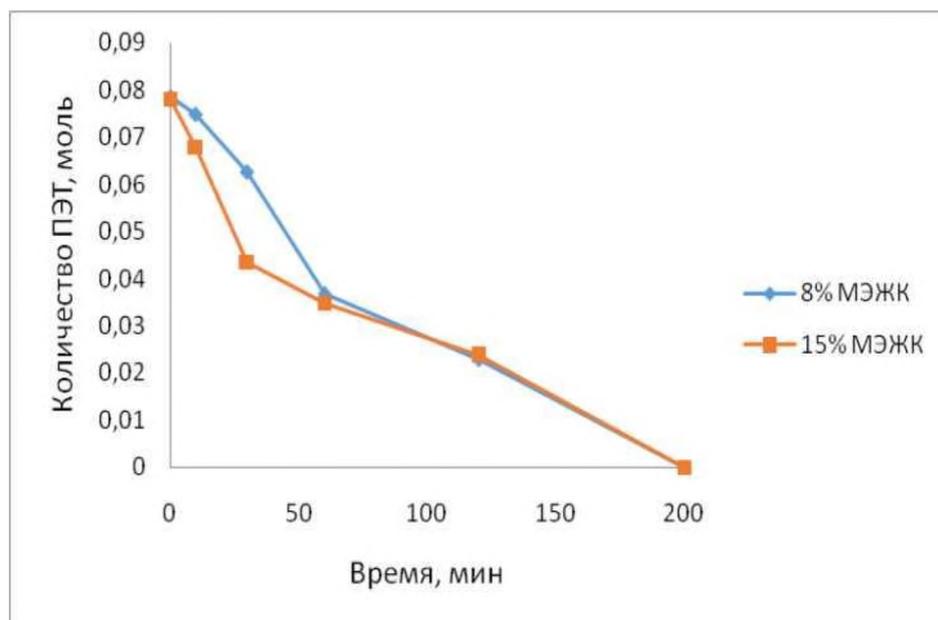


Рисунок 67 – Влияние содержания МЭЖК на скорость растворения ПЭТ в глицерине-сырце при 170°C, мольном соотношении ПЭТ/ K^+ - 0,5, начальном количестве K^+ - 0,153 моль

3.3 Обоснование технологической схемы процесса

3.3.1 Технологическая схема деполимеризации отходов ПЭТ глицирином-сырцом

Для деполимеризации несортированных отходов ПЭТ глицирином-сырцом была предложена принципиальная технологическая схема процесса, представленная на рисунке 68. Предварительно нагретый до 70°C в теплообменнике 1 глицирин-сырец поступает в колонну 2, где из него удаляются легкокипящие примеси (метанол + вода). Отпаренный сырец через теплообменник-рекуператор 3 подается в реактор с мешалкой 4, обогреваемый водяным паром. В этот же реактор подается измельченная полимерная смесь, содержащая ПЭТ и полипропилен (ПП) (в составе крышек от тары), причем исходное мольное соотношение ПЭТ/К⁺ составляет 1,0. Деполимеризацию ПЭТ проводят при 190°C в течение 200 минут. Горячая реакционная масса охлаждается в теплообменнике-рекуператоре 3 и поступает в емкость 5, где происходит ее смешение с двукратным массовым избытком метанолом. Образовавшаяся суспензия разделяется в фильтре 6. Полученная смесь низкомолекулярных олигомеров с ПП проходит дополнительную отмывку метанолом в емкости 7, а затем выделяются в фильтре 8. Фильтраты, полученные после выделения олигомеров и представляющие собой спиртовой раствор калиевых мыл, глицерина, этиленгликоля и их эфиров, поступают в колонну 9, где происходит отгонка метанола, отправляющегося на рецикл. Для компенсации потерь происходит подпитка растворителя свежим метанолом. Кубовая жидкость колонны 9 через теплообменник 22 поступает в вакуумную ректификационную колонну 21, где происходит выделение этиленгликоля. Кубовая жидкость колонны 21 поступает в сепаратор 13, где происходит разделение сложноэфирной фракции и очищенного глицерина, имеющего чистоту 75-85% масс. Фракция, содержащая сложные эфиры этиленгликоля/глицерина и жирных кислот, смешивается с гидроксидом калия и поступает в реактор алкоголиза 14, куда также и подается полученный в колонне 2 метанол. Для поддержания требуемого расхода спирта, происходит его подпитка свежим метанолом (на схеме не

3.3.2 Расчет материального баланса деполимеризации отходов ПЭТ глицерином-сырцом

В таблицах 17-19 представлен материальный баланс переработки 1 килограмма ПЭТ тары из-под пищевых напитков. Состав очищенного глицерина приведен в таблице 20.

Таблица 17 - Материальный баланс деполимеризации ПЭТ глицерином-сырцом

№	Наименование вещества	Приход, г	Расход, г
1	Глицерин	2383	1976
2	Метанол	644	644
3	Калиевые мыла	1677	419
4	МЭЖК	409	409
5	ПЭТ	1000	0
6	ПП	100	100
7	Монокалиевые олигомеры ПЭТ	0	850
8	Этиленгликоль	0	274
9	Сложные эфиры стеариновой кислоты	0	1395
10	Потери	0	150
	Итого:	6213	6213

Таблица 18 - Материальный баланс получения МЭЖК из продуктов деполимеризации ПЭТ

№	Наименование вещества	Приход, г	Расход, г
1	Глицерин	242	649
2	Калиевые мыла	197	323
3	МЭЖК	389	1212
4	Сложные эфиры стеариновой кислоты	1325	159
5	Метанол	372	144
6	КОН	22	0
7	Потери	0	40
	Итого:	2547	2567

Таблица 19 - Материальный баланс нейтрализации монокалийевых олигомеров ПЭТ

№	Наименование вещества	Приход, г	Расход, г
1	Монокалийевые олигомеры ПЭТ	850	0
2	Вода	1700	1700
3	H ₃ PO ₄	416	15
4	Фосфаты калия	0	498
5	Олигомеры ПЭТ	0	703
6	Потери	0	50
	Итого:	2966	2966

Таблица 20 - Состав глицерина, выделенного после деполимеризации 1кг ПЭТ

№	Наименование вещества	Масса, г	ω, % масс.
1	Глицерин	1734	84,8
2	Калиевые мыла	222	10,9
3	МЭЖК	20	0,9
4	Сложные эфиры стеариновой кислоты	70	3,4
	Итого:	2046	100

Таким образом, из 1 кг отходов ПЭТ и 5113 г глицерина-сырца образуется 703 г олигомерных продуктов, 498 г фосфатов калия, 823 г МЭЖК, 274 г этиленгликоля и может быть выделено 2046 г очищенного глицерина, соответствующего ГОСТ 6823-2017.

Заключение

1. Установлено, что процесс деполимеризации ПЭТ в олигомеры и мономеры (дикалиевые соли терефталевой кислоты) различными соединениями калия происходит последовательно через образование высокомолекулярных (твердых) и низкомолекулярных (жидких) олигомеров, как на внешней поверхности контакта жидкой и твердой фаз, так и внутри слоистой структуры пластика;

2. Показано, что образование внутренних структур через промежуточные интеркалаты существенно зависит от способности соединений калия проникать внутрь структуры ПЭТ, т.е. скорость образования интеркалатов увеличивается с уменьшением размера молекулы соединения калия (при переходе от стерата к гидроксиду);

3. Общие закономерности омыления отходов ПЭТ в среде полиолов обусловлены поверхностным характером протекания процесса. Так, на первом этапе происходит механическое разрушение поверхности полиэфира и растворение его аморфной части, что ведет к увеличению поверхности контакта жидкой и твердой фаз, в результате при увеличении времени реакции наблюдается резкое ускорение расщепления полимерной цепи;

4. Установлено, что этиленгликоль является более реакционноспособным к взаимодействию с ПЭТ, чем глицерин. При использовании в качестве омыляющего агента калиевых мыл жирных кислот за счет реакций переэтерификации образующихся в качестве сопутствующего продукта сложных эфиров этиленгликоля и жирных кислот и глицерина происходит образование этиленгликоля *in situ*, который ускоряет разрушение полиэфирной цепи и увеличивает количество олигомерных продуктов с концевыми гидроксильными группами;

5. Показано, что молекулярная масса и структура образующихся низкомолекулярных продуктов зависит не только от типа омыляющего агента и полиола, но и от начального мольного соотношения ПЭТ / K⁺

6. Доказано, что сопутствующий продукт производства биодизельного топлива - глицерин-сырец является более эффективным при использовании в качестве деполимеризующего агента, чем стеарат калия в среде чистого глицерина.

7. Процесс деполимеризации ПЭТ глицерином-сырцом является нечувствительным к наличию в исходном полиэфирном сырье посторонних примесей (красителей и других полимеров), благодаря чему данный метод может использоваться как совместный метод разделения пластикового сырья и переработки отходов ПЭТ.

Представленные в работе результаты служат основой для дальнейшего более детального исследования механизма деполимеризации ПЭТ, особенно в присутствии метиловых эфиров жирных кислот с целью получения новых мономеров для разработки новых композиционных материалов.

Список аббревиатур и сокращений

ПЭТ - полиэтилентерефталат;

БГЭТ - бис(гидроксиэтилтерефталат)

ЭГ - этиленгликоль

Н.д. - нет данных

ГМА - глицидолметакрилат

ДЭГ - диэтиленгликоль

ПГ - пропиленгликоль

ПНГ - неопентилгликоль

Гл - глицерин

[Bmim]Cl - хлорид 1-метил-3-бутилимидазола (1-methyl-3-butylimidazoliumchloride)

НДС - углерод, полученный из конопляных волокон

СМОК - структурированные металл-органические катализаторы (Metal Organic Framework Catalysts)

МИА - 2-метилимидазол

АБЭН - N,N-бис(2-аминобензил)-1,2-диаминоэтан цинк (II)

ТЭГ - триэтиленгликоль

ИС - изосорбид

[Ch]₃[PO₄] - холинфосфат (choliniumphosphate)

ТБАХ - хлорид тетрабутиламмония

ТФК - терефталевая кислота

ТФНа - терефталат натрия

ПВХ - поливинилхлорид

ТГФ - тетрагидрофуран

ДБУ - 1,8-диазобикакло [5,4,0] ундец-7-ен (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene)

[Bmim]Ac - ацетат 1-метил-3-бутилимидазола

ДБДПЭ - дибромдифениловый эфир

ДОФ - ди-н-октилфталат

ДМТ - диметилтерефталат

ДОТФ - диоктилтерефталат

[Bmim][BF₄] - тетраборат 1-бутил-3-метилимидазола

ТБД - 1,5,7 - триазобикакло [4.4.0] -дец-7-ен (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]-dec-5-ene)

ChCl - холин хлорид

БАЭТ - бис(2-аминоэтил) терефталамид

БГЭТА - Бис(2-гидроксиэтил)терефталамид

ТФГ - терефталогидразин

Список использованной литературы

1. Nayak A., Pujari A., Sharma S. Polyethylene terephthalate (PET) solid state resins - Chemical Economics Handbook. IHS Markit, 2020. 132 p.
2. Chitkara P. et al. 2021 World Analysis - Polyester - Report. IHS Markit, 2021. 146 p.
3. Волкова А.В. Рынки крупнотоннажных полимеров // НИУ ВШЭ. 2016. P. 56.
4. Петухов Б.В. Полиэфирные волокна. Химия, 1976. 101–111 p.
5. Tremblay R. PET Beverage Packaging Barrier Technologies, Packaging Strategies // Plastex Solutions, LLC: Fort Worth. TX, USA, 2007. P. 1–14, 46–96, 108–128.
6. Mohsin M.A. et al. Improvements in barrier properties of poly(ethylene terephthalate) films using commercially available high barrier masterbatch additives via melt blend technique // J. Plast. Film Sheeting. 2013. Vol. 29, № 1. P. 21–38.
7. Nakaya M., Uedono A., Hotta A. Recent progress in gas barrier thin film coatings on PET bottles in food and beverage applications // Coatings. 2015. Vol. 5, № 4. P. 987–1001.
8. Ишалина О.В. и др. Анализ Методов Переработки Отходов Полиэтилентерефталата // Промышленное Производство И Использование Эластомеров. 2015. Vol. 3. С. 33–48.
9. Ragaert K., Delva L., Van Geem K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste // Waste Manag. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 69. P. 24–58.
10. Masmoudi F. et al. Design and Characterization of a New Food Packaging Material by Recycling Blends Virgin and Recovered polyethylene terephthalate // Polym. Eng. Sci. 2020. Vol. 60, № 2. P. 250–256.
11. Nait-Ali K.L. et al. Chain branching detection by Cole-Cole modeling of rheological properties changes during PET mechanical recycling // Polym. Test. Elsevier Ltd, 2012. Vol. 31, № 3. P. 500–504.
12. Wu H. et al. The study of the thermomechanical degradation and mechanical properties of PET recycled by industrial-scale elongational processing // Polym.

- Test. Elsevier, 2019. Vol. 77, № April.
13. Duarte I.S. et al. Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate): Effect of processing conditions and reprocessing // *Polym. Degrad. Stab.* Elsevier Ltd, 2016. Vol. 124. P. 26–34.
 14. Raffa P. et al. Chain extension and branching of poly(ethylene terephthalate) (PET) with di- and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study // *React. Funct. Polym.* Elsevier Ltd, 2012. Vol. 72, № 1. P. 50–60.
 15. Saron C., Bimestre B. Mechanical Recycling of PET Waste from Non-Woven Fabrics by Reactive Extrusion with Chain Extenders // *J. Res. Updat. Polym. Sci.* 2014. Vol. 3, № 3. P. 170–177.
 16. Tavares A.A. et al. Chain extension of virgin and recycled polyethylene terephthalate // *Polym. Test.* 2016. Vol. 50. P. 26–32.
 17. Nascimento C.R. et al. Chain extension reaction in solid-state polymerization of recycled PET: The influence of 2,2'-bis-2-oxazoline and pyromellitic anhydride // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 115, № 6. P. 3177–3188.
 18. Zhang Y. et al. Influence of chain extension on the compatibilization and properties of recycled poly(ethylene terephthalate)/linear low density polyethylene blends // *Polym. Degrad. Stab.* Elsevier Ltd, 2009. Vol. 94, № 7. P. 1135–1141.
 19. Gao Q. et al. Modelling of solid state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) // *Chem. Eng. Sci.* 1997. Vol. 52, № 3. P. 371–376.
 20. Xi Z. et al. High-efficiency acetaldehyde removal during solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) assisted by supercritical carbon dioxide // *Chinese J. Chem. Eng.* Elsevier B.V., 2018. Vol. 26, № 6. P. 1285–1291.
 21. Molnar B., Ronkay F. Effect of solid-state polycondensation on crystalline structure and mechanical properties of recycled polyethylene-terephthalate // *Polym. Bull.* 2018.
 22. Karayannidis G.P., Kokkalas D.E., Bikiaris D.N. Solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. // *J.*

- Appl. Polym. Sci. 1993. Vol. 50, № 12. P. 2135–2142.
23. Zhong H. et al. Integrated process of supercritical CO₂-assisted melt polycondensation modification and foaming of poly(ethylene terephthalate) // J. Supercrit. Fluids. 2013. Vol. 74. P. 70–79.
 24. Cheong S.I., Choi K.Y. Melt polycondensation of poly(ethylene terephthalate) in a rotating disk reactor // J. Appl. Polym. Sci. 1995. Vol. 58, № 9. P. 1473–1483.
 25. Chen J.-W., Chen L.-W., Cheng W.-H. Kinetics of glycolysis of polyethylene terephthalate with zinc catalyst // Polym. Int. 1999. Vol. 48. P. 885–888.
 26. Stoski A. et al. Oligomer production through glycolysis of poly(ethylene terephthalate): effects of temperature and water content on reaction extent // Polym. Int. 2016. Vol. 65, № 9. P. 1024–1030.
 27. Colomines G. et al. 38. Study of Polyurethane Formulations Containing Diols Obtained via Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) (PET) by Oligoesters Diols through a Reactive Extrusion Process // Macromol. Mater. Eng. 2005. Vol. 290. P. 710–720.
 28. Frigo R., Viola I. Polyester polyols, particularly for the production of rigid polyurethane foams: pat. EP 0743334 A1 USA. 1996.
 29. Penczek P., Ostrysz R., Milunski P. Method for manufacturing carboxy-terminated oligomeric PET: pat. PL 153365 B1 USA. Poland, 1991.
 30. Ostrysz R. et al. Preparation of unsaturated terephthalic polyester resins: pat. PL 150126 B1 USA. Poland, 1990.
 31. Kizilcan N. et al. Block copolymers of styrene containing oligomeric esters of terephthalic acids // J. Appl. Polym. Sci. 2000. Vol. 76, № 5. P. 648–653.
 32. Farahat M.S., Nikles D.E. On the UV curability and mechanical properties of novel binder systems derived from poly(ethyleneterephthalate) (PET) waste for solventless magnetic tape manufacturing, 2 methacrylated oligoesters // Macromol. Mater. Eng. 2002. Vol. 287, № 5. P. 353–362.
 33. Todorov N.S., Radenkov M.F., Todorova D.D. Utilization of crude glycerol and waste polyethylene terephthalate for production of alkyd resins // J. Chem. Technol. Metall. 2015. Vol. 50, № 3. P. 240–248.

34. Auvergne R. et al. Synthesis and characterization of UV-curable resins from the glycolysis of PET: Vinyl ether/ maleate UV-curing system // *Macromol. Chem. Phys.* 2007. Vol. 208, № 7. P. 690–701.
35. Gle P. et al. One step sonochemical synthesis of a graphene oxide manganese oxide nanocomposite for catalytic glycolysis of poly(ethylene terephthalate) // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4, № 13. P. 3879–3885.
36. Veregue F.R. et al. Ultrasmall Cobalt Nanoparticles as a Catalyst for PET Glycolysis: A Green Protocol for Pure Hydroxyethyl Terephthalate Precipitation without Water // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. Vol. 6, № 9. P. 12017–12024.
37. Yang M. et al. Synthesis of vertical MnO₂ wire arrays on hemp-derived carbon for efficient and robust green catalysts // *Appl. Surf. Sci.* 2017. № 407. P. 540–545.
38. Al-Sabagh A.M. et al. Fe₃O₄-boosted MWCNT as an efficient sustainable catalyst for PET glycolysis // *Green Chem.* 2016. Vol. 18, № 14. P. 3997–4003.
39. Lee K.G. et al. Bio-inspired Hierarchical Nanowebs for Green Catalysis // *Small*. 2015. Vol. 11, № 34. P. 4292–4297.
40. Bartolome L. et al. Superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles as an easily recoverable catalyst for the chemical recycling of PET // *Green Chem.* 2014. Vol. 16, № 1. P. 279–286.
41. Yue Q.F. et al. The glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste: Lewis acidic ionic liquids as high efficient catalysts // *Polymers (Basel)*. 2013. Vol. 5, № 4. P. 1258–1271.
42. Al-Sabagh A.M. et al. Ionic Liquid-Coordinated Ferrous Acetate Complex Immobilized on Bentonite As a Novel Separable Catalyst for PET Glycolysis // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. Vol. 54, № 50. P. 12474–12481.
43. Sun J. et al. Solubilization and Upgrading of High Polyethylene Terephthalate Loadings in a Low-Costing Bifunctional Ionic Liquid // *ChemSusChem*. 2018. Vol. 11, № 4. P. 781–792.
44. Willard G.F., Uffman E.W., Lee A.C. Functionalized polyethylene terephthalate polymers, functionalized derivative polymers of polyethylene terephthalate,

- methods of making and using same: pat. WO 2012/047360 USA. 2012.
45. Krehula L.K. et al. Evaluation of Poly(ethylene-terephthalate) Products of Chemical Recycling by Differential Scanning Calorimetry // *J. Polym. Environ.* 2009. Vol. 17. P. 20–27.
 46. Chen J.-W., Chen L.-W. The glycolysis of poly(ethylene terephthalate) // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. Vol. 73, № 1. P. 35–40.
 47. Baliga S., Wong W.T. Depolymerization of Poly(ethylene Terephthalate) Recycled from Post-Consumer Soft-Drink Bottles // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1989. Vol. 27. P. 2071–2082.
 48. López-Fonseca R. et al. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts // *Polym. Degrad. Stab.* 2010. Vol. 95, № 6. P. 1022–1028.
 49. Zahedi A.R., Radizadeh M., Ghafarian S.R. Unsaturated polyester resin via chemical recycling of off-grade poly(ethylene terephthalate) // *Polym. Int.* 2009. Vol. 58, № 9. P. 1084–1091.
 50. Carné Sánchez A., Collinson S.R. The selective recycling of mixed plastic waste of polylactic acid and polyethylene terephthalate by control of process conditions // *Eur. Polym. J.* 2011. Vol. 47, № 10. P. 1970–1976.
 51. Viante M.F. et al. Magnetic microspheres composite from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste: Synthesis and characterization // *J. Clean. Prod.* 2018. Vol. 198. P. 979–986.
 52. Duque-Ingunza I. et al. Process optimization for catalytic glycolysis of post-consumer PET wastes // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2014. Vol. 89, № 1. P. 97–103.
 53. Zanela T.M.P., Muniz E.C., Almeida C.A.P. Chemical recycling of poly(Ethylene terephthalate) (PET) by alkaline hydrolysis and catalyzed glycolysis // *Orbital.* 2018. Vol. 10, № 3. P. 226–233.
 54. Katoch S. et al. Optimization of PET Glycolysis Process by Response Surface Methodological Approach: A Two-Component Modelling Using Glycolysis Time and Temperature // *ISRN Polym. Sci.* 2012. Vol. 2012. P. 1–9.

55. Krzan A. Poly(ethylene terephthalate) glycolysis under microwave irradiation // *Polym. Adv. Technol.* 1999. Vol. 10, № 10. P. 603–606.
56. Abdel-Azim A.-A.A., Atta A.M. Recycled flexible resins in concrete // *Polym. J.* 1997. Vol. 29, № 1. P. 21–24.
57. Nikles D.E., Farahat M.S. New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Waste: a Review // *Macromol. Mater. Eng.* 2004.
58. Kathalewar M. et al. Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetics and preparation of polyurethane coatings // *Prog. Org. Coatings.* Elsevier B.V., 2013. Vol. 76, № 1. P. 147–156.
59. Beneš H. et al. Recycling of waste poly(ethylene terephthalate) with castor oil using microwave heating // *Polym. Degrad. Stab.* 2013. Vol. 98, № 11. P. 2232–2243.
60. Hoang C.N., Le T.T.N., Hoang Q.D. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste with diethyleneglycol under microwave irradiation and $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ catalyst // *Polym. Bull.* Springer Berlin Heidelberg, 2019. Vol. 76, № 1. P. 23–34.
61. Czub P. Synthesis and modification of epoxy resins using recycled poly(ethylene terephthalate) // *Polym. Adv. Technol.* 2009. Vol. 20, № 3. P. 183–193.
62. Geng Y. et al. Fast and effective glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by polyoxometalate // *Polym. Degrad. Stab.* Elsevier Ltd, 2015. Vol. 117. P. 30–36.
63. Pardal F., Tersac G. Comparative reactivity of glycols in PET glycolysis // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. Vol. 91, № 11. P. 2567–2578.
64. Wang Q. et al. Urea as an efficient and reusable catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes and the role of hydrogen bond in this process // *Green Chem.* 2012. Vol. 14. P. 2559–2566.
65. Fang P. et al. High-efficiency glycolysis of poly(ethylene terephthalate) by sandwich-structure polyoxometalate catalyst with two active sites // *Polym. Degrad. Stab.* 2018. Vol. 156. P. 22–31.
66. Imran M. et al. Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel

- catalysts for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis // *Polym. Degrad. Stab.* Elsevier Ltd, 2013. Vol. 98, № 4. P. 904–915.
67. Suo Q. et al. The Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Promoted by Metal Organic Framework (MOF) Catalysts // *Catal. Letters.* Springer US, 2017. Vol. 147, № 1. P. 240–252.
 68. Ovalle-Sánchez A. et al. Degradation of poly(ethyleneterephthalate) waste to obtain oligomers using a zinc complex as catalyst // *J. Chil. Chem. Soc.* 2017. Vol. 62, № 4. P. 3741–3745.
 69. Wesley Bell P., Karroonnirun O., Kollengodu Subramanian S. Purification of monomer from recycle polyesters: pat. WO 2016/010587 A1 USA. 2016.
 70. Bartha E. et al. Glycolysis of PET wastes with isosorbide identification and characterization of hydroxy oligoesters // *Rev. Chim.* 2011. Vol. 62, № 4. P. 401–408.
 71. Pardal F., Tersac G. Kinetics of poly(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. Part II: Effect of temperature, catalyst and polymer morphology // *Polym. Degrad. Stab.* 2007. Vol. 92, № 4. P. 611–616.
 72. Rosmaninho M.G. et al. Surface hydrolysis of postconsumer polyethylene terephthalate to produce adsorbents for cationic contaminants // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. Vol. 102, № 6. P. 5284–5291.
 73. Goje A.S. et al. Hydrolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste at high temperature under autogenous pressure // *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 2004. Vol. 43, № 4. P. 1093–1113.
 74. Zope V.S., Mishra S. Kinetics of neutral hydrolytic depolymerization of PET waste at higher temperature // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 110, № 4. P. 2179–2183.
 75. Kao C.Y., Wan B.Z., Cheng W.H. Kinetics of Hydrolytic Depolymerization of Melt Poly(ethylene terephthalate) // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. Vol. 37, № 4. P. 1228–1234.
 76. Mancini S.D., Zanin M. Optimization of neutral hydrolysis reaction of post-consumer PET for chemical recycling // *Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol.*

2004. Vol. 20, № 2. P. 117–132.
77. Zhong L. et al. Determination of EG Content in the Liquid Products of PET Hydrolysis under Microwave Irradiation // *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 1004–1005. P. 1133–1136.
78. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. *Химия*, 1974. 224 p.
79. Wang Y. et al. Zinc-catalyzed ester bond cleavage: Chemical degradation of polyethylene terephthalate // *J. Clean. Prod.* Elsevier Ltd, 2019. Vol. 208. P. 1469–1475.
80. Zhang L. Kinetics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes catalyzed by dual functional phase transfer catalyst: A mechanism of chain-end scission // *Eur. J. Pharmacol.* Elsevier Ltd, 2014. Vol. 742, № 1. P. 1–5.
81. Michalski A. et al. Method of obtaining terephthalic acid and ethylene glycol from PETP wastes: pat. PL185810B1 USA. Poland, 1998.
82. Güçlü G. et al. Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry // *Thermochim. Acta.* 2003. Vol. 404, № 1–2. P. 193–205.
83. Jacques B. et al. Method for recovery of alkali metal or alkaline-earth metal terephthalate and of ethylene glycol from polyethylene terephthalates: pat. US 5545746 USA. USA, 1996.
84. Fregoso-Infante A., Vega-Rangel R., Figueroa-Gomez-Crespo M. Chemical Process For Recycling Polyethylene Terephthalate (Pet) Waste: pat. US 7893122 USA. USA, 2011.
85. England R.J. Alkaline saponification of polyethylene terephthalate at high temperatures using controlled amount of sodium hydroxide: pat. US 3544622 USA. USA, 1979.
86. Singh S. et al. Recycling of Waste Poly(ethylene terephthalate) Bottles by Alkaline Hydrolysis and Recovery of Pure Nanospindle-Shaped Terephthalic Acid // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2018. Vol. 18, № 8. P. 5804–5809.
87. Sun C. hao et al. Recycling and depolymerization of waste polyethylene terephthalate bottles by alcohol alkali hydrolysis // *J. Cent. South Univ.* 2018. Vol.

- 25, № 3. P. 543–549.
88. Smuda H. Method of recovery of terephthalic acid and ethylene glycol from poly(ethylene terephthalate)/wastes: pat. US 6239310 USA. USA, 2001.
 89. Bhogle C.S., Pandit A.B. Ultrasound-Assisted Alkaline Hydrolysis of Waste Poly(Ethylene Terephthalate) in Aqueous and Non-aqueous Media at Low Temperature // *Indian Chem. Eng.* 2018. Vol. 60, № 2. P. 122–140.
 90. López-Fonseca R., González-Velasco J.R., Gutiérrez-Ortiz J.I. A shrinking core model for the alkaline hydrolysis of PET assisted by tributylhexadecylphosphonium bromide // *Chem. Eng. J.* 2009. Vol. 146, № 2. P. 287–294.
 91. Kumagai S. et al. Alkaline hydrolysis of PVC-coated PET fibers for simultaneous recycling of PET and PVC // *J. Mater. Cycles Waste Manag.* Springer Japan, 2018. Vol. 20, № 1. P. 439–449.
 92. Ravens D.A.S. The chemical reactivity of poly(ethylene terephthalate): Heterogeneous hydrolysis by hydrochloric acid // *Polymer (Guildf)*. 1960. Vol. 1, № C. P. 375–383.
 93. Ikenaga K., Inoue T., Kusakabe K. Hydrolysis of PET by Combining Direct Microwave Heating with High Pressure // *Procedia Eng.* The Author(s), 2016. Vol. 148. P. 314–318.
 94. Yoshioka T., Motoki T., Okuwaki A. Kinetics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) powder in sulfuric acid by a modified shrinking-core model // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. Vol. 40, № 1. P. 75–79.
 95. Mishra S., Goje A.S., Zope V.S. Chemical recycling, kinetics, and thermodynamics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) waste in sulfuric acid in presence of phosphoric acid // *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 2003. Vol. 42, № 4. P. 581–603.
 96. Corma A. Solid acid catalysts. Current Opinion in Solid State and Materials Science // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1997. Vol. 2, № 1. P. 63–75.
 97. Li X.-K. et al. Reaction kinetics and mechanism of catalyzed hydrolysis of waste PET using solid acid catalyst in supercritical CO₂ // *AIChE J.* 2014. Vol. 61, № 1.

- P. 200–214.
98. Guo W.Z. et al. Tungsten-promoted titania as solid acid for catalytic hydrolysis of waste bottle PET in supercritical CO₂ // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 6, № 49. P. 43171–43184.
 99. Carta D., Cao G., D'Angeli C. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) (PET) by Hydrolysis and Glycolysis // Environ. Sci. Pollut. Res. 2003. Vol. 10, № 6. P. 390–394.
 100. Sato O., Arai K., Shirai M. Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) using water at high temperature: Effect of proton on low ethylene glycol yield // Catal. Today. 2006. Vol. 111, № 3–4. P. 297–301.
 101. Goto M. Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids // J. Supercrit. Fluids. 2009. Vol. 47, № 3. P. 500–507.
 102. Bai B. et al. Experimental investigation on liquefaction of plastic waste to oil in supercritical water // Waste Manag. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 89. P. 247–253.
 103. Han M. Depolymerization of PET Bottle via Methanolysis and Hydrolysis. // Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles. Elsevier, 2019. P. 85–108.
 104. Sako T. et al. Kinetic Study on Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) with Methanol at High Temperature and Pressure // KOBUNSHI RONBUNSHU. 1998. Vol. 55, № 11. P. 685–690.
 105. Kurokawa H. et al. Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminium triisopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol // Polym. Degrad. Stab. 2003. Vol. 79, № 3. P. 529–533.
 106. Siddiqui M.N., Redhwi H.H., Achilias D.S. Recycling of poly(ethylene terephthalate) waste through methanolic pyrolysis in a microwave reactor // J. Anal. Appl. Pyrolysis. Elsevier B.V., 2012. Vol. 98. P. 214–220.
 107. Liu Q., Li R., Fang T. Investigating and modeling PET methanolysis under supercritical conditions by response surface methodology approach // Chem. Eng. J. Elsevier B.V., 2015. Vol. 270. P. 535–541.
 108. Andanson J.M., Kazarian S.G. In situ ATR-FTIR spectroscopy of poly(ethylene

- terephthalate) subjected to high-temperature methanol // *Macromol. Symp.* 2008. Vol. 265, № 1. P. 195–204.
109. Yang Y. et al. Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling // *Polym. Degrad. Stab.* 2002. Vol. 75, № 1. P. 185–191.
 110. Genta M., Goto M., Sasaki M. Heterogeneous continuous kinetics modeling of PET depolymerization in supercritical methanol // *J. Supercrit. Fluids.* Elsevier B.V., 2010. Vol. 52, № 3. P. 266–275.
 111. Goto M. et al. Depolymerization of polyethylene terephthalate in supercritical methanol // *J. Phys. Condens. Matter.* 2002. Vol. 14, № 44 SPEC ISS. P. 11427–11430.
 112. Şimşek B. et al. Analysis of the effects of dioctyl terephthalate obtained from polyethylene terephthalate wastes on concrete mortar: A response surface methodology based desirability function approach application // *J. Clean. Prod.* Elsevier Ltd, 2018. Vol. 170. P. 437–445.
 113. Ding J. et al. Kinetics of alcoholysis of poly(ethylene terephthalate) in sub- and super-critical isooctyl alcohol to produce dioctyl terephthalate // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 106. P. 99–103.
 114. Liu F. et al. Alcoholysis of poly(ethylene terephthalate) to produce dioctyl terephthalate with sub- and super-critical isooctyl alcohol // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* Elsevier B.V., 2013. Vol. 99. P. 16–22.
 115. Chen J. et al. Alcoholysis of PET to produce dioctyl terephthalate by isooctyl alcohol with ionic liquid as cosolvent // *Polym. Degrad. Stab.* Elsevier Ltd, 2014. Vol. 107. P. 178–183.
 116. Anderson R.L., Sikkenga D.L. Ethanolysis of PET to form DET and Oxidation thereof: pat. WO2007076384A2 USA. 2007.
 117. Nunes C.S. et al. PET depolymerisation in supercritical ethanol catalysed by [Bmim][BF₄] // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, № 39. P. 20308–20316.
 118. Gupta P., Bhandari S. Chemical Depolymerization of PET Bottles via Ammonolysis and Aminolysis // *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles.*

- Elsevier Inc., 2019. 109–134 p.
119. Hoang C.N., Dang Y.H. Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) waste with ethylenediamine and characterization of α,ω -diamine products // *Polym. Degrad. Stab.* Elsevier Ltd, 2013. Vol. 98, № 3. P. 697–708.
 120. More A.P. et al. Studies of different techniques of aminolysis of poly(ethylene terephthalate) with ethylenediamine // *Polym. Bull.* Springer Berlin Heidelberg, 2017. Vol. 74, № 8. P. 3269–3282.
 121. Zhang L.N. et al. From aminolysis product of PET waste to value-added products of polymer and assistants // *Polym. Polym. Compos.* 2014. Vol. 22, № 1. P. 13–16.
 122. Shukla S.R., Harad A.M. Aminolysis of polyethylene terephthalate waste // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. Vol. 91, № 8. P. 1850–1854.
 123. Pingale N.D., Shukla S.R. Microwave-assisted aminolytic depolymerization of PET waste // *Eur. Polym. J.* Elsevier Ltd, 2009. Vol. 45, № 9. P. 2695–2700.
 124. Goje A.S. et al. Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) waste for recovery of value added comonomeric product // *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 2004. Vol. 43, № 2. P. 407–426.
 125. Goje A.S. et al. Glycolytic Aminolysis of Poly(ethylene terephthalate) Waste for Recovery of Value-Added Comonomer at Atmospheric Pressure // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 90, № 12. P. 3437–3444.
 126. Holmes S.A. Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) in aqueous amine and amine vapor // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. Vol. 61, № 2. P. 255–260.
 127. Yang P. et al. Facile preparation of a patterned, aminated polymer surface by UV-light-induced surface aminolysis // *Adv. Funct. Mater.* 2005. Vol. 15, № 9. P. 1415–1425.
 128. Poortavasoly H., Montazer M., Harifi T. Aminolysis of polyethylene terephthalate surface along with in situ synthesis and stabilizing ZnO nanoparticles using triethanolamine optimized with response surface methodology // *Mater. Sci. Eng. C.* 2016. Vol. 58. P. 495–503.
 129. Zhou J. et al. Aminolysis of polyethylene terephthalate fabric by a method

- involving the gradual concentration of dilute ethylenediamine // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 513. P. 146–152.
130. Maaz M. et al. Surface initiated supplemental activator and reducing agent atom transfer radical polymerization (SI-SARA-ATRP) of 4-vinylpyridine on poly(ethylene terephthalate) // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. Vol. 500. P. 69–78.
131. Salmi-Mani H. et al. Poly(ethylene terephthalate) films modified by UV-induced surface graft polymerization of vanillin derived monomer for antibacterial activity // *Eur. Polym. J.* 2018. Vol. 103. P. 51–58.
132. Sarker A. et al. A review of microplastics pollution in the soil and terrestrial ecosystems: A global and Bangladesh perspective // *Sci. Total Environ.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 733. P. 139296.
133. Kirstein I. V., Gomiero A., Vollertsen J. Microplastic pollution in drinking water // *Curr. Opin. Toxicol.* Elsevier Ltd, 2021. Vol. 28. P. 70–75.
134. Unal N.I. et al. Comparison of the fuel properties and the combustion behavior of PET bottle caps with lignite // *Energy Procedia.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 136. P. 22–26.
135. Snegirev A.Y. et al. Pyrolysis and combustion of polymer mixtures: Exploring additivity of the heat release rate // *Polym. Degrad. Stab.* Elsevier Ltd, 2019. Vol. 161. P. 245–259.
136. Niksiar A., Faramarzi A.H., Sohrabi M. Kinetic study of polyethylene terephthalate (PET) pyrolysis in a spouted bed reactor // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* Elsevier B.V., 2015. Vol. 113. P. 419–425.
137. Honus S. et al. Pyrolysis gases produced from individual and mixed PE, PP, PS, PVC, and PET—Part I: Production and physical properties // *Fuel.* Elsevier, 2018. Vol. 221, № January. P. 346–360.
138. Kumagai S. et al. Aromatic hydrocarbon selectivity as a function of CaO basicity and aging during CaO-catalyzed PET pyrolysis using tandem μ -reactor-GC/MS // *Chem. Eng. J.* 2018. Vol. 332. P. 169–173.
139. Diaz-Silvarrey L.S., McMahon A., Phan A.N. Benzoic acid recovery via waste poly(ethylene terephthalate) (PET) catalytic pyrolysis using sulphated zirconia

- catalyst // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. Elsevier, 2018. Vol. 134, № August. P. 621–631.
140. Grause G. et al. Effect of temperature management on the hydrolytic degradation of PET in a calcium oxide filled tube reactor // *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 166, № 523–528.
141. Kim J.H. et al. Alkaline depolymerization of poly(trimethylene terephthalate) // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. Vol. 82, № 1. P. 99–107.
142. Torres N., Robin J.J., Boutevin B. Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding // *Eur. Polym. J.* 2000. Vol. 36, № 10. P. 2075–2080.
143. Arenas J.F., Marcos J.I. Infrared and Raman spectra of phthalate, isophthalate and terephthalate ions // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 1979. Vol. 35, № 4. P. 355–363.
144. Panasyuk G.P. et al. Preparation and Properties of Sodium, Potassium, Magnesium, Calcium, and Aluminum Terephthalates // *Inorg. Mater.* 2003. Vol. 39, № 12.
145. Lee W.D. et al. Preparation and properties of layered double hydroxide/poly(ethyleneterephthalate) nanocomposites by direct melt compounding // *Polymer (Guildf)*. 2006. № 47. P. 1364–1371.
146. Din N.S.M.N.M. et al. Preparation of polyglycerol from palm-biodiesel crude glycerin // *J. Oil Palm Res.* 2013. Vol. 25. P. 289–297.