



**Politechnika
Śląska**

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Zagospodarowanie odpadowego poli(tereftalanu etylenu) poprzez
otrzymywanie plastyfikatorów tworzyw sztucznych z wykorzystaniem
odpadowego PET jako surowca**

**Utilization of waste poly(ethylene terephthalate) for the production of
polymer plasticizers**

MARCIN MUSZYŃSKI

GLIWICE 2025

**Rozprawa doktorska wykonana w Katedrze Fizykochemii i Technologii
Polimerów Politechniki Śląskiej oraz w Sieci Badawczej Łukasiewicz –
Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" w ramach badań
współfinansowanych przez Ministerstwo Edukacji i Nauki, grant nr
DWD/5/0567/2021**

Promotor:

dr hab. inż. Gabriela Dudek / profesor uczelni
Wydział Chemiczny/ Katedra Fizykochemii
i Technologii Polimerów
Politechnika Śląska

Opiekun pomocniczy:

dr hab. inż. Janusz Nowicki
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej
Syntezy Organicznej "Błachownia"

Podziękowania

Pragnę wyrazić serdeczne podziękowania swoim Promotorom:

Pani dr hab. inż. Gabrieli Dudek za opiekę naukową, poświęcony czas, ogrom życzliwości oraz za zaraźliwy entuzjazm. Jestem bardzo wdzięczny za ogromne wsparcie merytoryczne, całą przekazaną wiedzę i godziny spędzone na wspólnych dyskusjach.

Panu dr hab. inż. Januszowi Nowickiemu za opiekę naukową, cenne uwagi i wsparcie merytoryczne. Jestem bardzo wdzięczny za przekazaną wiedzę, poświęcony mi czas oraz wiele ciekawych dyskusji.

Dziękuję także współautorom artykułów oraz pozostałych prac naukowych za możliwość współpracy i wsparcie merytoryczne.

Oświadczam, że rozprawa doktorska pt. „Zagospodarowanie odpadowego poli(tereftalanu etylenu) poprzez otrzymywanie plastyfikatorów tworzyw sztucznych z wykorzystaniem odpadowego PET jako surowca” jest wynikiem mojej działalności twórczej i powstała bez niedozwolonego udziału osób trzecich, wszystkie wykorzystane przeze mnie materiały źródłowe i opracowania zostały w niej wymienione a napisana przez mnie praca nie narusza praw autorskich osób trzecich

(podpis doktoranta)

Spis treści

1. Wprowadzenie i cel pracy.....	1
2. Część literaturowa.....	3
2.1. Poli(tereftalan etylenu).....	3
2.2. Plastyfikatory	6
2.3. Recykling PET	9
2.4. Recykling mechaniczny	10
2.4.1. Zbiórka i sortowanie	10
2.4.2. Rozdrabnianie i mielenie.....	11
2.4.3. Mycie i suszenie	11
2.5. Recykling chemiczny	13
2.5.1. Hydroliza	13
2.5.2. Alkoholiza	16
2.5.3. Metanoliza	17
2.5.4. Glikoliza	21
2.5.5. Etanoliza	31
2.5.6. Alkoholiza alkoholami $>C_2$	35
2.5.7. Alkoholiza wyższymi alkoholami	37
2.6. Metody oczyszczania	40
3. Aparatura i metody.....	41
3.1. Metody badawcze i stosowana aparatura laboratoryjna	41
3.1.1. Depolimeryzacja PET.....	41
3.1.1.1. Depolimeryzacja PET niższymi alkoholami	41
3.1.1.2. Depolimeryzacja PET wyższymi alkoholami	43
3.1.2. Wytwarzanie próbek aplikacyjnych plastyfikatorów	44
3.2. Metody analityczne.....	46
3.2.1. GC-FID	46

3.2.2. GC-MS	47
3.2.3. NMR	48
3.2.4. FT-IR	48
3.2.5. DSC/TSG	48
3.2.6. Analiza elementarna	48
3.2.7. UV-VIS	49
3.2.8. Badania sorpcji azotu	49
3.2.9. Właściwości fizykochemiczne próbek plastyfikatorów	49
3.2.10. Metody do aplikacji i właściwości fizykochemicznych	50
3.3. Odczynniki	52
4. Wyniki badań i ich omówienie	55
4.1. Charakterystyka zastosowanych katalizatorów	55
4.1.1. Katalizatory metaloorganiczne	55
4.1.2. Katalizatory superzasadowe i ciecze jonowe	57
4.1.3. Synteza cieczy jonowych	58
4.1.4. Charakterystyka zastosowanych katalizatorów superzasadowych	60
4.2. Alkoholiza odpadowego PET	76
4.2.1. Alkoholiza alkoholem izopropylowym oraz n-butyłowym	78
4.2.2. Alkoholiza alkoholami C ₈ – C ₁₀	101
4.3. Synteza próbek aplikacyjnych i badania aplikacyjne	139
4.4. Badania właściwości plastyfikacyjnych	146
4.5. Usuwanie zabarwienia	149
5. Podsumowanie i wnioski	161
6. Wykaz dorobku	164
7. Spis tabel	172
8. Spis rysunków	178
9. Literatura	181

1. Wprowadzenie i cel pracy

Tworzywa sztuczne należą obecnie do kluczowych grup materiałów wykorzystywanych zarówno w przemyśle, jak i w codziennym życiu, a ich globalna produkcja nieustannie rośnie. Wśród nich szczególne znaczenie ma poli(tereftalan etylenu) (PET), który dzięki takim właściwościom jak przejrzystość, wysoka wytrzymałość mechaniczna, odporność chemiczna oraz stosunkowo niski koszt wytwarzania znalazł szerokie zastosowanie w produkcji opakowań spożywczych, włókien i folii. Dynamiczny wzrost konsumpcji produktów opartych na PET wiąże się jednak z równoczesnym narastaniem ilości odpadów tego polimeru. Stanowią one poważne wyzwanie środowiskowe ze względu na wysoką trwałość materiału, jego ograniczoną podatność na naturalną degradację oraz niewystarczająco rozwinięte systemy recyklingu przemysłowego.

Klasyczne metody zagospodarowania odpadów PET obejmują przede wszystkim recykling mechaniczny oraz spalanie z odzyskiem energii. Oba podejścia mają jednak istotne ograniczenia. Recykling mechaniczny prowadzi do stopniowej degradacji polimeru, co negatywnie wpływa na jego właściwości użytkowe i ogranicza liczbę możliwych cykli przetwarzania. Z kolei spalanie, mimo odzysku energii, wiąże się z emisją gazów cieplarnianych oraz bezpowrotną utratą cennego surowca. Z tego powodu coraz większym zainteresowaniem cieszy się recykling chemiczny, który umożliwia rozkład PET na związki niskocząsteczkowe. Produkty te mogą zostać ponownie wykorzystane do syntezy polimerów lub znaleźć zastosowanie w innych procesach chemicznych. Wśród metod depolimeryzacji PET najczęściej opisywanych w literaturze naukowej wymienia się hydrolizę, glikolizę i metanolizę. Pozwalają one na uzyskanie monomerów, które mogą służyć do ponownej syntezy PET bądź innych materiałów polimerowych.

Podczas, gdy wymienione powyżej techniki recyklingu chemicznego są szeroko badane, szczegółowo opisane w literaturze i częściowo wdrażane w praktyce przemysłowej, alkoholiza z wykorzystaniem alkoholi o wyższej masie cząsteczkowej nie znalazła dotychczas szerszego zainteresowania – ani w środowisku naukowym, ani w zastosowaniach przemysłowych.

Zastosowanie alkoholi o wyższej masie cząsteczkowej w procesie depolimeryzacji PET umożliwia otrzymywanie estrów kwasu tereftalowego, które mogą pełnić rolę plastyfikatorów tworzyw sztucznych. Plastyfikatory tereftalowe stanowią atrakcyjną alternatywę dla tradycyjnie stosowanych plastyfikatorów ftalowych, w przypadku których wykazano niekorzystny wpływ na organizm ludzki. Wykorzystanie odpadowego PET jako surowca do syntezy estrów pozwala ograniczyć zapotrzebowanie na czysty kwas tereftalowy, będący standardowym substratem w procesach wytwarzania tereftalanów. Szczególne znaczenie mają takie związki, jak tereftalan di(2-etyloheksylu) (TFDO), tereftalan diizodecyłu (TFDID) czy tereftalan diizononylu (TFDIN), które znalazły szerokie zastosowanie w przetwórstwie polichlorku winylu (PVC) oraz innych tworzyw sztucznych.

Celem niniejszej pracy było opracowanie procesu chemicznego recyklingu odpadowego poli(tereftalanu etylenu) (PET) prowadzącego do syntezy estrów tereftalanowych z wykorzystaniem różnych alkoholi: alkoholu izopropylowego, n-butyłowego oraz wyższych alkoholi, takich jak alkohol 2-etyloheksylowy, izononyłowy i izodecyłowy. Zakres prac obejmował badania przesiewowe wytypowanych układów katalitycznych, opracowanie metod oczyszczania otrzymanych produktów, przeprowadzenie syntezy w skali wielkolaboratoryjnej oraz ocenę właściwości plastyfikacyjnych wybranych estrów tereftalowych.

Analiza literatury wykazała, że w dotychczasowych badaniach procesy alkoholizy prowadzono zazwyczaj z udziałem czystego PET lub surowca odpadowego poddanego wcześniejszym operacjom oczyszczania. Wykorzystanie rzeczywistego, nieoczyszczonego odpadu skutkowało znacznym obniżeniem aktywności stosowanych katalizatorów. Ponadto w większości opisanych badań stosowano duże nadmiary alkoholu, aby zapewnić wysoką wydajność estrów tereftalowych.

W ramach niniejszej pracy wytypowano katalizatory stabilne, odporne na obecność zanieczyszczeń w rzeczywistym surowcu odpadowym, które jednocześnie umożliwiały prowadzenie reakcji alkoholizy z zadowalającą wydajnością przy stosunkowo niskim nadmiarze alkoholu. Należy podkreślić, że dotychczas w literaturze nie opisywano kompleksowych badań obejmujących proces alkoholizy PET z udziałem wyższych alkoholi. Niniejsze badania stanowią pierwsze całościowe ujęcie tego zagadnienia – obejmowały

nie tylko testy aktywności katalizatorów, lecz także próby przeniesienia procesu do większej skali, syntezę próbek aplikacyjnych, dobór metod oczyszczania produktu oraz uzyskanie dwóch typów estrów tereftalanowych, mogących znaleźć praktyczne zastosowanie jako plastyfikatory tworzyw sztucznych.

Istotnym osiągnięciem było również wytypowanie nowych, dotychczas nieopisywanych w literaturze sorbentów węglowych, które wykazały wysoką skuteczność w usuwaniu zanieczyszczeń barwnych z produktów alkoholizy, przyczyniając się do poprawy jakości końcowego materiału.

2. Część literaturowa

2.1. Poli(tereftalan etylenu)

Poli(tereftalan etylenu) należy do związków z grupy poliestrów. Charakteryzują się one tym, że ich jednostki powtarzalne zawierają wiązania estrowe. Związki tego typu otrzymywane są zazwyczaj na drodze kondensacji alkoholi wielowodorotlenowych i kwasów polikarboksylowych lub ich pochodnych. Inną metodą otrzymywania poliestrów jest synteza na drodze kondensacji kwasów hydroksykarboksylowych a także polimeryzacja estrów cyklicznych.

Ze względu na szeroki wachlarz możliwych surowców, możliwe jest otrzymanie poliestrów o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Ogólny podział typów tych polimerów można przedstawić w następujący sposób:

- Poliestry o niskiej masie cząsteczkowej ($M_r \leq 10\ 000$) otrzymywane z nasyconych alifatycznych kwasów karboksylowych lub aromatycznych oraz dwu lub trzyfunkcyjnych alkoholi wielowodorotlenowych. Poliestry tego typu charakteryzują się niewielkim stopniem rozgałęzienia i znajdują zastosowanie jako półprodukty w procesie otrzymywania poliuretanów.
- Poliestry o niskiej masie cząsteczkowej ($M_r \leq 10\ 000$) otrzymywane z alkoholi wielowodorotlenowych oraz wielofunkcyjnych kwasów karboksylowych aromatycznych lub nienasyconych kwasów tłuszczowych
- Poliestry o wysokiej masie cząsteczkowej ($M_r \geq 10\ 000$) otrzymywane z wykorzystaniem alkoholi dwufunkcyjnych oraz kwasów dikarboksylowych

lub ich pochodnych takich jak estry lub chlorki kwasowe. Do tej grupy należą takie polimery jak poli(tereftalan etylenu) oraz poliwęglany.

Otrzymanie pierwszych poliestrów przypisuje się Gay-Lussacowi, który w 1883 roku przeprowadził reakcję polimeryzacji kwasu mlekowego [1,2] oraz Berzeliusowi, który zsyntezował poliestry na bazie kwasu winowego i gliceryny [3]. Badania nad tymi związkami kontynuowali w latach dwudziestych XX wieku Carothers i współpracownicy, wnosząc istotny wkład w rozwój chemii poliestrów. Obejmowało to m.in. syntezę nienasyconych poliestrów glikolu etylenowego i nienasyconych kwasów, takich jak kwas fumarowy i bezwodnik maleinowy [4,5]. Carothers opracował także liniowe poliestry alifatyczne [2,6,7], współpracując w tym zakresie z firmą DuPont [4,5].

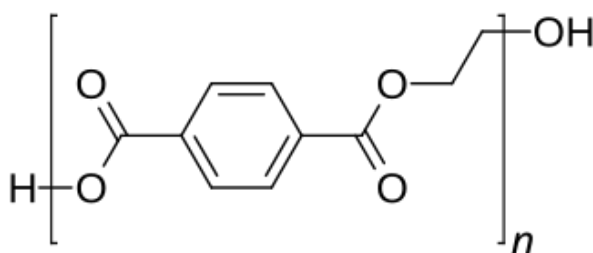
Kolejnym przełomem było otrzymanie poli(tereftalanu etylenu) w 1934 roku przez Spanagela podczas badań nad syntezą związków cyklicznych [1,2], a następnie w 1941 roku przez Whinfielda i Dicksona [7,8]. Ze względu na dynamiczny rozwój zastosowań poli(tereftalan etylenu) (PET) jest uznawany za jeden z najważniejszych polimerów inżynierskich ostatnich dwudziestu lat. Stosowany jest głównie w produkcji opakowań przeznaczonych do kontaktu z żywnością [9–11], włókien w przemyśle tekstylnym [10–12], a także w przemyśle elektronicznym i samochodowym [9,13,14]. Dzięki korzystnym właściwościom optycznym oraz wysokiej wytrzymałości mechanicznej znajduje również zastosowanie w produkcji ogniw fotowoltaicznych [15].

Poli(tereftalan etylenu) jest semi-krystalicznym, termoplastycznym polimerem, którego jednostki powtarzalne przedstawiono na Rysunku 1. Materiał ten cechuje się umiarkowaną stabilnością termiczną, dobrą przejrzystością, łatwością przetwarzania i barwienia, odpornością chemiczną oraz doskonałą wytrzymałością na rozciąganie i uderzenia [16]. Wykazuje temperaturę topnienia w zakresie od 252 do 265 °C [16–20] oraz temperaturę zeszklenia między 65 a 86 °C [21–24]. Jego gęstość wynosi od 1,28 do 1,40 g/cm³ [17–19,25]. PET charakteryzuje się ponadto dobrą odpornością mechaniczną, niską przepuszczalnością dla gazów i cieczy oraz stosunkowo małą reaktywnością chemiczną [26–28]. Średnia masa cząsteczkowa PET mieści się w przedziale od 30 000 do blisko 40 000 g/mol [29–31] jednak jej wartość zależy od przeznaczenia polimeru. PET stosowany jako surowiec do wytwarzania włókien charakteryzuje się niższą masą

cząsteczkową wynoszącą od 15 000 do 20 000 g/mol. Natomiast masa cząsteczkowa PET stosowanego do produkcji opakowań wynosi od 24 000 do 36 000 g/mol [28]. Właściwości poli(tereftalanu etylenu) przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne poli(tereftalanu etylenu).

Właściwość	Jednostka	Wartość	Lit.
Masa cząsteczkowa jednostki powtarzalnej	[g/mol]	192	
Masa cząsteczkowa polimeru	[g/mol]	30 000 – 40 000	[28–31]
Temperatura zeszklenia	[°C]	65 - 86	[21–24]
Temperatura topnienia	[°C]	252 - 265	[16–20]
Gęstość	[g/ cm ³]	1,28 – 1,4	[17–19,25]
Adsorpcja wody	[%]	0,4	[28]
Wytrzymałość na rozciąganie	[MPa]	47	[32]
Wydłużenie przy zerwaniu	[%]	175	[32]



Rys 1. Jednostka powtarzalna PET

Jak każdy inny poliester, poli(tereftalan etylenu) (PET) może być otrzymywany różnymi metodami. Najczęściej stosowane procesy to: (i) metoda z użyciem tereftalanu dimetylu (DMT) oraz (ii) metoda z wykorzystaniem oczyszczonego kwasu tereftalowego (TPA). Czystość surowców odgrywa kluczową rolę w czystości końcowego polimeru. Z tego względu, we wczesnych technologiach wykorzystywano głównie proces z użyciem DMT, ponieważ dostępność czystego kwasu tereftalowego była ograniczona. Obecnie dominuje synteza prowadzona drogą estryfikacji TPA, która posiada szereg zalet, takich jak:

- nawet o 15% wyższa wydajność kwasu tereftalowego,
- niższy koszt inwestycyjny,
- konieczność stosowania mniejszego nadmiaru glikolu etylenowego,

- zużycie mniejszych ilości katalizatora, co wpływa korzystnie na właściwości mechaniczne otrzymanego polimeru,
- otrzymywanie polimeru o wyższej masie cząsteczkowej,

Metoda TPA ma jednak pewne ograniczenia. Kwas tereftalowy charakteryzuje się niską rozpuszczalnością w większości rozpuszczalników stosowanych przemysłowo oraz posiada wysoką temperaturę topnienia. Dodatkowo w procesie powstają większe ilości glikolu dietylenowego (DEG), produktu reakcji ubocznej.

Synteza PET prowadzona jest w nadmiarze glikolu etylenowego i przebiega dwuetapowo. W pierwszym etapie powstaje prepolimer zawierający tereftalan *bis*(hydroksyetylu) (BHET) oraz krótkie oligomery i produkty uboczne – wodę lub metanol – w zależności od użytego surowca (PTA lub DMT). W przypadku zastosowania PTA proces prowadzony jest w temperaturze 240–265°C, i pod ciśnieniem 0,4 MPa. Jako katalizatory stosowane są związki antymonu[33–36], germanu[37,38], oraz tytanu[39,40].

Dominującą metodą syntezy poliestrów w skali przemysłowej jest estryfikacja kwasu tereftalowego. Ponieważ reakcja ta ma charakter równowagowy, do uzyskania produktów o wysokiej masie cząsteczkowej niezbędne jest ciągłe usuwanie wody ze środowiska reakcji. W tym celu proces prowadzi się pod obniżonym ciśnieniem, przy użyciu gazu inertnego wspomagającego destylację lub z zastosowaniem destylacji azeotropowej.

2.2. Plastyfikatory

Plastyfikatory to związki, które po dodaniu do materiałów modyfikują ich właściwości fizyczne, takie jak twardość czy elastyczność. Termin ten może odnosić się do wielu różnych produktów, jednak w praktyce najczęściej stosowany jest w odniesieniu do dodatków do tworzyw sztucznych. Zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) z 1951 roku, plastyfikator to materiał lub substancja, która po dodaniu do tworzywa (zazwyczaj polimeru lub elastomeru) zwiększa jego elastyczność, urabialność lub rozciągliwość [41]. Plastyfikatory w tworzywach sztucznych pełnią wiele funkcji, m.in.:

- obniżają temperaturę zeszklenia polimeru,
- zwiększają elastyczność tworzywa oraz odporność na uderzenia,
- poprawiają właściwości w niskich temperaturach,
- modyfikują lepkość oraz właściwości reologiczne tworzywa,
- wpływają na zmianę reaktywności chemicznej polimeru,
- obniżają temperaturę fuzji, żelowania i topnienia,
- umożliwiają zastosowanie szerszego zakresu technik przetwórstwa,
- wpływają na szybkość degradacji polimeru, a ich dodatek pozwala na przetwarzanie przy zastosowaniu niższych ciśnień wytłaczania.
- modyfikują oddziaływania z wodą: hydrofobowe plastyfikatory ograniczają przepuszczalność wody, natomiast hydrofilowe plastyfikatory zwiększają jej absorpcję, co ułatwia proces utwardzania w układach reagujących w środowisku wodnym,
- wspomagają dyspersję dodatków ciekłych i stałych, zwłaszcza w przypadku stosowania dodatków rozpuszczalnych w plastyfikatorach lub tworzących z nimi dyspersje jak np.: pigmenty, barwniki, napelniacze itp.
- zmieniają przewodnictwo elektryczne materiału, co ma szczególne znaczenie w przypadku zastosowania plastyfikatorów w materiałach izolacyjnych.
- poprawiają przejrzystość optyczną poprzez homogenizację składników układu,
- zwiększają kompatybilność pomiędzy dodatkami, polimerem z dodatkami oraz polimerami w mieszankach,

Plastyfikatory zazwyczaj klasyfikowane są według budowy chemicznej, która decyduje o ich zastosowaniu w konkretnych rodzajach polimerów. Struktura chemiczna plastyfikatora determinuje także, na które właściwości fizykochemiczne polimeru wywiera on największy wpływ.

Najczęściej stosowaną grupą przemysłowych plastyfikatorów są plastyfikatory ftalowe, które w 2021 roku stanowiły 80,6% ogólnej produkcji światowej. Najczęściej wytwarzanym przedstawicielem tej grupy był ftalan diizononylu, odpowiadający za 28,6%

udziału [42]. Ze względu na udokumentowane, szkodliwe oddziaływania plastifikatorów ftalowych ich udział w ogólnej produkcji ulega stopniowemu zmniejszaniu i w 2024 roku udział tej grupy spadł do wartości 58,3% [43]. Plastyfikatory ftalowe znajdują zastosowanie głównie w przetwarzaniu polichlorku winylu (PVC), jednak coraz częściej zastępowane są przez związki uznawane za bezpieczniejsze dla zdrowia człowieka np. plastyfikatory tereftalowe [42,43], estry kwasu cykloheksano dikarboksylowego [44–47], adypiniany, cytryniany i bursztyniany [46–48] oraz plastyfikatory trimelitowe [47,48]. Ponadto w zastosowaniach przemysłowych wykorzystuje się również inne grupy związków, takie jak amidy i aminy, sulfoniany alkilowe, azealiniany, benzoesany i dibenzoesany, chlorowane parafiny, plastyfikatory biodegradowalne i inne [49].

Plastyfikacja stanowi kluczowy etap w procesie przetwarzania polimerów, szczególnie w przypadku poli(chlorku winylu) (PVC), który charakteryzuje się wysoką sztywnością oraz wymaga stosowania plastifikatorów w celu nadania mu elastyczności niezbędnej dla aplikacji w szerokiej gamie produktów. Na przestrzeni dekad opracowano wiele teorii mających na celu wyjaśnienie mechanizmu plastyfikacji polimerów takich jak: teorię żelową, teorię smarności, teorię wolnej objętości oraz teorie kinetyczne. Każda z nich była szeroko dyskutowana i adaptowana w kontekście PVC, przy czym ich potwierdzenie eksperymentalne ma zróżnicowany charakter [50,51].

Teoria smarności, opisana przez Kilpatricka, Clarka i Houwinka [50,52] zakłada, że plastifikator pełni funkcję środka smarnego, ułatwiając przemieszczanie się łańcuchów polimerów względem siebie. Bez dodatku plastifikatora ruch ten jest znacząco ograniczony. Model zakłada, że jedna z części cząsteczki plastifikatora wykazuje silne powinowactwo do polimeru natomiast druga pełni rolę środka smarnego.

Z kolei teoria żelowania, opracowana przez Aikena i innych [53] zakłada, że cząsteczki polimeru są luźno powiązane ze sobą w nieregularnych odstępach. Dodatek plastifikatora zwiększa mobilność łańcuchów polimerowych w obszarach niepowiązanych silnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Według tej koncepcji struktura żelowa może być stabilizowana zarówno przez trwałe wiązania międzycząsteczkowe, jak i przez wiązania, które powstają i zanikają w sposób dynamiczny, gdy plastifikator ulega okresowej solwatacji i desolvatacji. Teoria ta dobrze tłumaczy różnice między układami

plastyfikowanymi zewnętrznie i wewnętrznie - w przypadku plastyfikacji zewnętrznej PVC mięknie silniej wraz ze wzrostem temperatury, gdyż plastifikator może swobodnie solwować i desolwować w różnych miejscach łańcucha. W systemach plastyfikowanych wewnętrznie taka swoboda nie występuje [50,51].

Teoria wolnej objętości [54] wyjaśnia zjawisko obniżenia temperatury zeszklenia polimeru pod wpływem działania plastifikatora. W temperaturze zeszklenia następuje zmiana takich właściwości polimeru jak objętość właściwa, pojemność cieplna i współczynnik rozszerzalności cieplnej. Obserwuje się, że objętość właściwa polimerów maleje liniowo wraz ze spadkiem temperatury aż do temperatury zeszklenia, a następnie szybkość jej zmiany wyraźnie spowalnia. Przyjęto, że zwiększona objętość właściwa powyżej temperatury przejścia szklistego jest wynikiem obecności tzw. „wolnej objętości”, czyli przestrzeni pomiędzy cząsteczkami. Współcześnie definiuje się ją jako różnicę pomiędzy objętością właściwą w danej temperaturze a objętością odniesienia, zwykle w temperaturze zera bezwzględnego. Źródłem wolnej objętości w polimerach mogą być ruchy grup końcowych łańcuchów, ruchy bocznych grup polimeru oraz wewnętrzne ruchy segmentów polimerowych. Poniżej temperatury przejścia szklistego w polimerach zachodzą one jedynie w ograniczonym zakresie. Z tego powodu PVC bez dodatku plastifikatora charakteryzuje się wysoką twardością i sztywnością. Dodanie plastifikatora do polimeru powoduje, że ruchy cząsteczki plastifikatora – podobnie jak ruchy w samym polimerze – generują dodatkową wolną objętość [55].

2.3. Recykling PET

Nagromadzenie odpadów polimerowych oraz wprowadzenie regulacji prawnych przyczyniły się do wzrostu zainteresowania różnymi strategiami recyklingu tworzyw sztucznych. Na przestrzeni lat opracowano szereg metod ich przetwarzania, spośród których wyróżnia się recykling energetyczny (termochemiczny), mechaniczny i chemiczny. Recykling energetyczny stosowany jest głównie w przypadku materiałów, które nie nadają się do przetwarzania innymi metodami [56]. Wykorzystuje się go m.in. dla zdegradowanych tworzyw sztucznych, które nie mogą być już przetwarzane, polimerów usieciowanych i kompozytów w przypadku których recykling chemiczny lub mechaniczny nie jest możliwy lub jest nieekonomiczny.

Recykling mechaniczny znajduje zastosowanie przede wszystkim w przetwarzaniu termoplastów, które można łatwo przetwarzać w podwyższonej temperaturze i ponownie stosować jako pełnowartościowy produkt.

Recykling chemiczny polega na prowadzeniu reakcji chemicznych, prowadzących do uzyskania monomerów lub innych wartościowych związków chemicznych. Możliwość jego zastosowania zależy od podatności polimeru na reakcję depolimeryzacji, jego dostępności oraz opłacalności procesu. Spośród szeroko stosowanych polimerów, tylko niektóre mogą być poddawane recyklingowi chemicznemu. Materiałem najczęściej poddawany procesowi chemicznej depolimeryzacji jest poli(tereftalan etylenu) (PET). Znane są jednak również metody depolimeryzacji innych materiałów, takich jak inne poliestry [57], poliwęglany [58] i poliuretany [59]. Poli(tereftalan etylenu) jest chemicznie przetwarzany z wykorzystaniem takich metod, jak hydroliza [60], glikoliza [61] oraz alkoholiza [62].

2.4. Recykling mechaniczny

W ostatnich dekadach mechaniczny recykling odpadów pokonsumenckich, takich jak PET, uległ znacznemu rozwojowi, głównie w związku ze wzrostem dostępności tworzyw sztucznych oraz rosnącym popytem na surowce odpadowe. Proces ten obejmuje cztery główne etapy: zbiórkę odpadów i sortowanie, rozdrabnianie, mycie oraz ponowne przetwarzanie [63]. Często uzupełnia się je dodatkowymi krokami w celu poprawy efektywności procesu i jakości otrzymywanego produktu.

2.4.1. Zbiórka i sortowanie

Odpady PET pochodzą z gospodarstw domowych, firm i miejsc publicznych. Obejmują one opakowania po żywności, napojach, środkach higieny oraz odpady z restauracji, punktów handlowych czy biur. W sortowniach stosuje się zróżnicowane techniki rozdziału, mające na celu oddzielenia tworzyw oraz usunięcia zanieczyszczeń utrudniających dalszy proces recyklingu mechanicznego [64–67].

Sortowanie odbywa się w wyspecjalizowanych zakładach i może być przeprowadzane ręcznie lub automatycznie. Ręczne sortowanie polega na segregacji

odpadów prowadzonej przez pracowników, usuwających w trakcie procesu duże zanieczyszczenia. Metoda ta jest pracochłonna, podatna na błędy ludzkie oraz czasochłonna [68,69].

Automatyczne sortowanie odpadowych tworzyw sztucznych wykorzystuje metody bezpośrednie oraz pośrednie. Metody bezpośrednie bazują na różnych właściwościach fizycznych tworzyw sztucznych takich jak rozmiar, kształt czy gęstość lub ciężar właściwy [65,68,70,71]. Ich wadą jest ograniczona zdolność do rozdzielania materiałów o zbliżonych właściwościach fizycznych, co w efekcie prowadzi do zanieczyszczenia recyklatu. Metody pośrednie pozwalają na uzyskanie znacznie większej dokładności rozdziału tworzyw sztucznych i opierają się między innymi na wykorzystaniu metod optycznych lub spektroskopowych, wykorzystujących promieniowanie Rentgenowskie (XRF) lub fluorescencyjne [72,73] oraz w podczerwieni (NIR, MIR) [74,75] pozwalające na analizę składu tworzyw sztucznych.

2.4.2. Rozdrabnianie i mielenie

Rozdrabnianie i mielenie odpadów ma na celu ich ujednolnienie pod kątem rozmiaru, a także pozwala na usunięcie zanieczyszczeń takich jak folie czy nakrętki. Dzięki temu możliwe jest sprawniejsze prowadzenie dalszych operacji przetwarzania i ograniczenie konieczności stosowania kosztownych zabiegów dodatkowych. Mielenie odpadowego poli(tereftalanu etylenu) pozwala na skuteczne rozwinięcie powierzchni, co wpływa na efektywność dalszych procesów przerobu takich jak mycie, separacja, topienie oraz wyłaczanie, a zwłaszcza w przypadku recyklingu chemicznego [76–78]. Podstawową jednak wadą tych procesów jest stopniowa degradacja tworzywa, prowadząca do obniżenia parametrów jakościowych recyklatu [79,80].

2.4.3. Mycie i suszenie

Etap mycia i płukania odpadowego PET ma na celu usunięcie zanieczyszczeń, takich jak etykiety, kleje, resztki żywności czy detergenty [63,65,70]. Oczyszczony materiał poddawany jest następnie suszeniu, co jest niezbędne do zapobiegania degradacji hydrolitycznej podczas dalszych procesów przetwarzania w podwyższonej temperaturze,

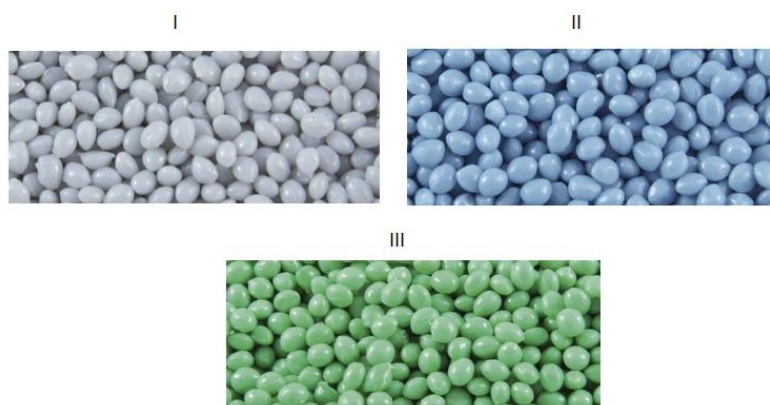
takich jak ekstruzja[81,82]. Do osuszania wykorzystuje się wirówki odwadniające, a w razie potrzeby suszenie gorącym powietrzem, próżniowe lub z użyciem osuszaczy [83].

Oczyszczony poli(tereftalan etylenu) jest zazwyczaj dostępny w formie płatków lub granulatu, po przetopieniu i granulacji. Dodatkowo PET uzyskiwany z opakowań sortowany jest pod względem barwy na frakcję bezbarwną, niebieską, zieloną oraz w przypadku płatków frakcję „mix” czyli frakcję składającą się z mieszaniny płatków o różnych, często niestandardowych kolorach. Przetworzony poli(tereftalan etylenu) może również posiadać atest do kontaktu z żywnością



Rys 2. rPET w postaci płatków. I – bezbarwne, II – niebieskie, III – zielone, IV – MIX

<https://petrecyclingteam.com/pl/produkty>



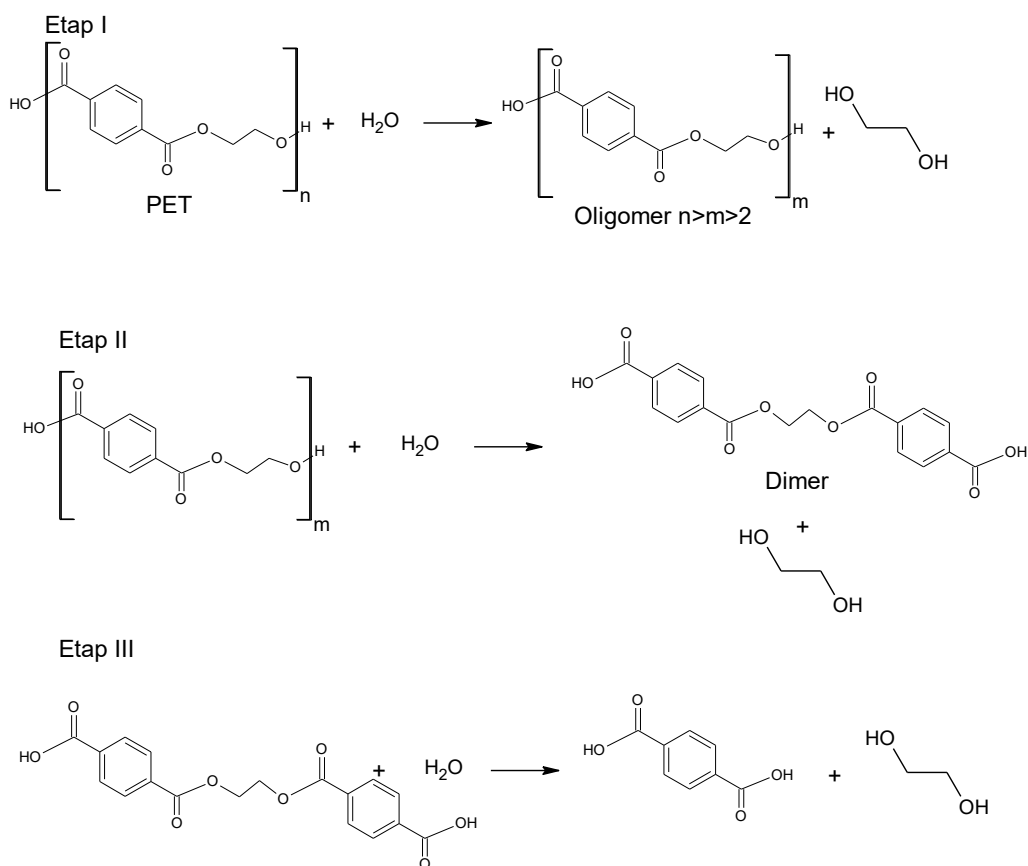
Rys 3. rPET granulowany I – bezbarwne, II – niebieskie, III – zielone,

<https://petrecyclingteam.com/pl/produkty>

2.5. Recykling chemiczny

2.5.1. Hydroliza

Hydrolityczny rozkład polimerów, prowadzący do otrzymania monomerów nadających się do ponownego wykorzystania w procesach polimeryzacji, stanowi jedną z najważniejszych metod chemicznego recyklingu odpadowych tworzyw sztucznych [84]. Nie wszystkie polimery mogą być poddane tej metodzie, jednak poli(tereftalan etylenu), dzięki stosunkowo wysokiej reaktywności wiązań estrowych, należy do materiałów szczególnie podatnych na recykling chemiczny. Ogólny schemat reakcji hydrolizy PET przedstawiono na Rysunku 4.



Rys 4. Hydroliza poli(tereftalanu etylenu)

Hydroliza poli(tereftalanu etylenu) w kierunku uzyskania monomerów wyjściowych była jedną z pierwszych metod recyklingu chemicznego PET. Proces ten może być prowadzony w środowisku neutralnym, zasadowym lub kwaśnym [85,86]. Główną

wadą hydrolizy są jednak stosunkowo wysokie koszty oczyszczania kwasu tereftalowego (TPA) z produktów ubocznych oraz zanieczyszczeń powstających w trakcie reakcji [86] .

Hydroliza PET w środowisku neutralnym prowadzona jest bez udziału katalizatora, zazwyczaj w temperaturze 250–300 °C i pod ciśnieniem 1,5–4,0 MPa, przy stosunku masowym PET/H₂O wynoszącym od 1:2 do 1:12. Prowadzi ona do uzyskania monomerów, które po oczyszczeniu można ponownie wykorzystać w syntezie poliestrów. Hydroliza neutralna może być prowadzona zarówno w sposób okresowy jak i ciągły, a liczne jej przykłady zastosowania opisano w literaturze. Stanica-Ezeanu i Matei przedstawili metodę bezkatalitycznej hydrolizy odpadowego PET, z wykorzystaniem wody morskiej [87]. Proces prowadzony w temperaturze 215 °C i przy ciśnieniu 4 MPa pozwolił uzyskać jedynie 85–87% konwersji, a wydajność TPA wyniosła 76–84%.

Zazwyczaj w procesie hydrolizy bezkatalitycznej prowadzonej w umiarkowanych warunkach (250 °C, 39–40 bar, 30 minut) możliwe jest osiągnięcie 90–92% konwersji PET, przy czym konieczne jest stosowanie dobrze oczyszczonego oraz bezbarwnego surowca [88,89]. W przypadku polimerów barwionych efektywność procesu jest niższa – konwersja może wynosić jedynie około 85% [89]. Hydroliza PET może być również prowadzona w reaktorach mikrofalowych [90,91]. Wymaga to jednak stosowania wyższych temperatur i ciśnień, a także wydłużonego czasu reakcji, sięgającego nawet 5 godzin.

Zgodnie z literaturą naukową, zasadowa hydroliza PET przeprowadzana jest najczęściej z wykorzystaniem wodorotlenków nieorganicznych jako katalizatorów [92–96]. Zarówno konwersja PET, jak i uzyskiwana wydajność TPA przekraczają w tym przypadku 90%. W literaturze opisano także warianty procesu prowadzone w mieszaninach zawierających dodatkowo rozpuszczalnik, taki jak metanol, etanol czy izopropanol [97,98] lub γ -walerolakton, mający za zadanie wstępną poprawę rozpuszczalności surowca [99]. Wysoką efektywność reakcji wykazano również przy zastosowaniu katalizatorów przeniesienia fazowego, zarówno w postaci soli amoniowych, jak i wysoce specyficznych fosfowolframianów amoniowych. [100–102]. Ich wykorzystanie pozwoliło na osiągnięcie wydajności kwasu tereftalowego sięgającej 99%, przy jednoczesnym prowadzeniu procesu w łagodniejszych warunkach (Tabela 2).

Tabela 2. Hydroliza PET w środowisku alkalicznym.

Wydajność TPA [%]	Temperatura [°C]	Czas [min]	Ciśnienie [bar]	Katalizator	Rozpuszczalnik	Lit.
97	120–200	60	b.d.	NaOH	Woda	[84]
92	200	25	b.d.	NaOH	Woda	[92]
95	220	n/a	26	NaOH	Woda	[95]
95	80	20	1	NaOH	Woda/Etanol	[97]
99	80	20	1	NaOH	Woda	[99]
95	n/a ¹	60	1	NaOH + TBAJ	Woda	[100] ¹
99	110	300	b.d.	NaOH + [CTA] ₃ PW	Woda	[101] ²
93	145	120	b.d.	NaOH + [CTA] ₃ PW	Woda	[102] ²

¹ reaktor mikrofalowy, ² fosforowolframian cetylootrimetyloammonioowy, b.d. – brak danych

Główną wadą zasadowej hydrolizy poli(tereftalanu etylenu) jest znaczna ilość powstających produktów ubocznych. Wynika to z faktu, że w trakcie reakcji otrzymywany kwas tereftalowy ulega neutralizacji przez obecny w środowisku katalizator zasadowy, prowadząc do powstania soli oraz dezaktywacji katalizatora. Konsekwencją tego jest konieczność stosowania jego dużych ilości, a następnie prowadzenia dodatkowego etapu rozkładu soli z użyciem kwasów, co generuje znaczne ilości odpadowych soli nieorganicznych i wymaga dodatkowego oczyszczania surowego produktu głównego. Wspomniane problemy nie występują w procesach hydrolizy prowadzonych w środowisku kwaśnym. Jako katalizatory w tego typu procesach powszechnie stosowane były między innymi silne kwasy sulfonowe, takie jak H₂SO₄ [102] czy kwas p-toluenosulfonowy [103], a także katalizatory heterogeniczne takie jak heteropolikwasy [102] oraz „superkwasy” SO₄²⁻/TiO₂ [104] i WO₃/SiO₂ [105].

W przypadku zastosowania kwasu siarkowego uzyskano konwersję PET na poziomie 83% oraz wydajność TPA wynoszącą około 75%. Porównywalne rezultaty otrzymano stosując heteropolikwasy. Znacznie lepsze efekty osiągnięto jednak przy użyciu katalizatorów przeniesienia fazowego, takich jak czwartorzędowe fosfowolframiany amoniowe, dla których konwersja PET osiągnęła 100% [102]. Yang i współpracownicy opisali interesujący proces hydrolizy PET katalizowany kwasem tereftalowym [106]. Zaletą tej metody jest brak konieczności wprowadzania do środowiska reakcji katalizatora

wymagającego usunięcia z mieszaniny poreakcyjnej. W tym przypadku uzyskano niemal całkowitą konwersję PET oraz wysoką wydajność TPA wynoszącą 95,5% (Tabela 3).

Tabela 3. Hydroliza PET w środowisku kwaśnym.

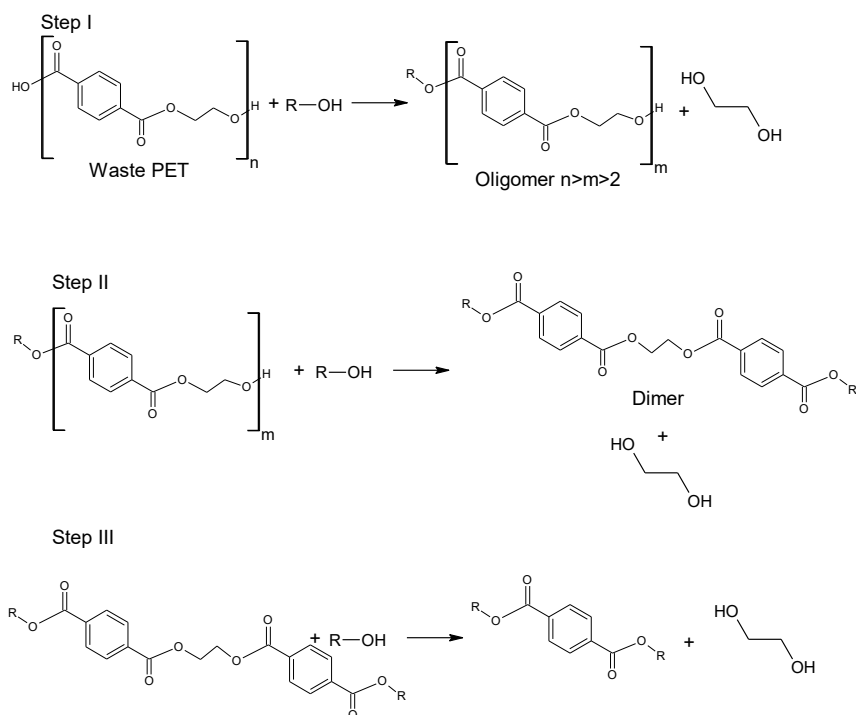
Wydajność TPA [%]	Temperatura [°C]	Czas [min]	Ciśnienie [bar]	Katalizator	Rozpuszczalnik	Lit.
75	180	180	b.d.	H ₂ SO ₄	Woda	[102]
73	180	180	b.d.	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Woda	[102]
93	180	180	b.d.	[CTA] ₃ PW	Woda	[102]
96,2	150	90	b.d.	PTSA	Woda	[103]
99,2	160	12 h	150	SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	Woda	[104] ¹
99,5	160	15 h	150	WO ₃ /SiO ₂	Woda	[105] ¹
95,5	220	180	b.d.	TPA	Woda	[106]

1 warunki nadkrytyczne CO₂, b.d.– brak danych

2.5.2. Alkoholiza

Alkoholiza poli(tereftalanu etylenu) (Rysunek 5) stanowi, obok hydrolizy, jedną z podstawowych metod chemicznej depolimeryzacji odpadowego PET. Proces ten polega na reakcji PET z wybranym alkoholem w obecności katalizatora. Parametry reakcji, takie jak temperatura i ciśnienie, zależą przede wszystkim od rodzaju zastosowanego alkoholu. W przypadku alkoholi o niskiej temperaturze wrzenia konieczne jest zazwyczaj prowadzenie procesu pod zwiększonym ciśnieniem, w celu osiągnięcia wymaganej temperatury reakcji. Alkoholiza uważana jest za jedną z bardziej niezawodnych i skutecznych metod recyklingu odpadowego PET [107,108]. Najczęściej wykorzystywanymi alkoholami są metanol oraz glikol etylenowy, natomiast etanol, butanol czy wyższe alkohole, takie jak 2-etyloheksanol są znacznie rzadziej opisywane w literaturze naukowej. Wynika to z faktu, że tereftalan dimetylu otrzymywany w wyniku metanolizy PET stanowi surowiec stosowany na skalę przemysłową do syntezy

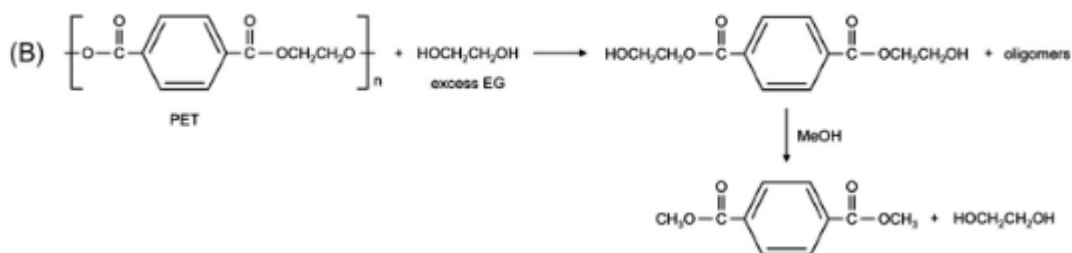
poli(tereftalanu etylenu). Z kolei tereftalan bis(hidroksyetylu), uzyskiwany w wyniku glikolizy PET, jest postrzegany jako potencjalny surowiec w syntezie PET.



Rys 5. Alkoholiza poli(tereftalanu etylenu)

2.5.3. Metanoliza

Reakcja metanolizy, w której poli(tereftalan etylenu) poddawany jest transestryfikacji z metanolem, prowadząc do powstania tereftalanu dimetylu (DMT), należy do najszerszej opisanych w literaturze naukowej procesów alkoholizy PET. Otrzymany w wyniku metanolizy tereftalan dimetylu może znaleźć zastosowanie jako surowiec w ponownej produkcji poli(tereftalanu etylenu), a także jako komponent w formulacjach farb, klejów, tuszy i powłok [109]. Ponadto wykorzystywany jest w syntezie poliestrów [110] oraz materiałów konstrukcyjnych [109]. Proces metanolizy prowadzony jest zazwyczaj w podwyższonej temperaturze, sięgającej nawet 300 °C, oraz pod zwiększonym ciśnieniem. Reakcja przebiega w obecności różnych typów katalizatorów, takich jak kwasy Bronsteda i Lewisa, zasady nieorganiczne i organiczne, tlenki metali czy ciecze jonowe. Najczęściej stosowana jest metanoliza w fazie ciekłej, jednak w literaturze naukowej opisywane są również warianty prowadzone w fazie gazowej [111] oraz w warunkach nadkrytycznych [112–114].



Rys 6. Alkoholiza poli(tereftalanu etylenu)

Pierwsze doniesienia dotyczące depolimeryzacji poliestrów z wykorzystaniem metanolizy pochodzą z lat pięćdziesiątych XX wieku. Muench i współpracownicy [115] opisali proces prowadzony dwuetapowo: w pierwszym etapie poliester reagował z glikolem etylenowym lub oktanołem, a następnie poddawany był metanolizie, co pozwalało uzyskać wydajność na poziomie 98%. Lotz i współpracownicy [116] opracowali z kolei ciągły proces metanolizy odpadowych poliestrów. W ich rozwiązaniu odpadowy PET poddawany był działaniu przegrzanej pary w celu usunięcia zanieczyszczeń barwnych, a następnie rozdrabniany, mieszany z metanolem i wprowadzany w formie aerozolu do reaktora przepływowego z dodatkiem gazowego HCL pełniącego rolę katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze sięgającej 300 °C, a otrzymany produkt mógł zostać ponownie wykorzystany bezpośrednio w polimeryzacji.

Szeroko stosowaną grupą katalizatorów w reakcjach transestryfikacji estrów tereftalowych są octany metali, takie jak octan kobaltu, magnezu czy ołowiu [117], jednak najwyższą aktywnością charakteryzuje się octan cynku. Hofmann i współpracownicy [118] badali metanolizę odpadowego PET właśnie z wykorzystaniem octanu cynku jako katalizatora. Proces prowadzono w obecności dichlorometanu, pełniącego rolę rozpuszczalnika. Uzyskano wysokie wydajności tereftalanu dimetylu, sięgające 98% już po 20 minutach reakcji w temperaturze 160°C. W procesie zastosowano duży nadmiar metanolu wynoszący od 46,2 do 92,5 w stosunku do masy PET. Obniżenie temperatury do 140 °C powodowało znaczący spadek wydajności. W tym przypadku po 20 minutach wydajność reakcji wynosiła poniżej 1%, a po 60 minutach osiągnęła 92%. Zastosowanie odpadowego, barwionego surowca, prowadziło do uzyskania znacznie niższej wydajności reakcji wynoszącej 38%.

Badania termodynamiki i kinetyki metanolizy odpadowego PET zostały przeprowadzone przez Mishrę i współpracowników [119] z użyciem octanów cynku i ołowiu jako katalizatorów. Analizowano wpływ wielkości cząstek PET na kinetykę reakcji oraz zoptymalizowano warunki procesu. Optymalny czas reakcji określono na 120 minut w temperaturze 130-140 °C przy wielkości cząstek PET wynoszącej 127,5 µm. Octan cynku zastosowano również jako katalizator w chemicznym recyklingu mieszaniny odpadowego PET i polilaktydu (PLA) [120], z użyciem metanolu oraz innych rozpuszczalników, takich jak etanol i glikol etylenowy. Po 15 godzinach reakcji w temperaturze wrzenia metanolu nie zaobserwowano konwersji PET, podczas gdy cały PLA uległ depolimeryzacji. Wynik ten przypisano różnicom w rozpuszczalności badanych polimerów w metanolu. Metanoliza PET prowadzona z wykorzystaniem reaktora mikrofalowego charakteryzuje się bardzo krótkim czasem reakcji [121]. W ciągu 10 minut procesu, przy udziale katalizatora równym 1% m/m. w odniesieniu do masy PET, możliwe jest uzyskanie konwersji wynoszące 88%.

Skuteczne katalizatory metanolizy w niskich temperaturach stanowią m.in. węgiel potasu (K_2CO_3), 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dekan-5-en (TBD) oraz metanolan potasu (CH_3OK) [122]. Reakcja przeprowadzona w temperaturze 25 °C przez 24 godziny z użyciem K_2CO_3 pozwoliła na uzyskanie wydajności DMT wynoszącej 93,1%. Aby uzyskać tak wysoką wydajność, zastosowano znaczny nadmiar metanolu i wysoki udział dichlorometanu oraz znaczną ilość katalizatora. Wykorzystanie TBD i CH_3OK skutkowało uzyskaniem niższych wydajności produktu, odpowiednio 89,3% i 85,5%. Co ciekawe, K_2CO_3 wykazuje najwyższą aktywność katalityczną, mimo że nie rozpuszcza się całkowicie w zastosowanym rozpuszczalniku. Inne katalizatory, takie jak $KHCO_3$, KOAc, Na_2CO_3 i CaO, dawały znacznie gorsze rezultaty.

Alternatywne układy katalityczne obejmują m.in. krzemian sodu (Na_2SiO_3) otrzymywany w procesie kalcynacji [123]. Katalizator ten wykazuje dobre właściwości katalityczne przy stosunkowo małych dawkach. Przykładowo, przy zastosowaniu 5% katalizatora, osiągnięto wydajność 63% i 74% stopnia konwersji. W optymalnych warunkach (3 do 7% m/m. katalizatora, 160-200 °C, stosunek metanol/PET 3–7) wydajność DMT wynosiła 95% a konwersja PET - 100% . Katalizator można było zawracać do procesu czterokrotnie, przy czym odnotowano pewną utratę aktywności przypisywaną adsorpcji wody. Podobnie, fosforan magnezu (MgP) otrzymany w obecności pektyny

pozwalał na wysoką aktywność dzięki rozwiniętej powierzchni ($19,51 \text{ m}^2/\text{g}$) i średniej wielkości porów równej $26,01 \text{ nm}$. Wartości te były znacznie większe w porównaniu z katalizatorem uzyskanym bez użycia pektyny. Proces prowadzono w temperaturze 180°C przez 150 minut z użyciem $3\% \text{ m/m}$ katalizatora, osiągając wydajność $74\% \text{ m/m}$. Katalizator MgP okazał się stabilny w ponownym użyciu; po czterokrotnym użyciu zaobserwowano jedynie niewielką utratę wydajności konwersji PET. Jednak stosunek masy metanolu do PET wynosił 200, co ostatecznie miało negatywny wpływ na ogólną ilość uzyskanego DMT w pojedynczej syntezie.

Do metanolizy PET z powodzeniem stosowano również heterogeniczne katalizatory pozyskiwane z odpadowej biomasy. Przykładowo, [123] pozwalał uzyskać wydajność DMT wynoszącą 78% w ciągu dwóch godzin, przy stosunkowo niskim nadmiarze metanolu wynoszącym 7,5. Otrzymany katalizator składał się głównie z SiO_2 oraz mieszaniny różnych tlenków innych metali, takich jak wapń, potas, żelazo, mangan, magnez itp. Testy ponownego użycia katalizatora wykazały jednak spadek jego aktywności. Po czterech cyklach wydajność DMT zmniejszyła się z $78\% \text{ m/m}$ do $67\% \text{ m/m}$. Bardzo dobre efekty uzyskano z katalizatorem na bazie tlenków glinu i magnezu [110]. Zhang i współpracownicy opracowali katalizator, którego zastosowanie pozwoliło na uzyskanie wydajności DMT sięgającej 99% w temperaturze 180°C w czasie 120 minut. Wysoka aktywność zastosowanego układu wskazuje, że jest on obiecującym katalizatorem mogącym znaleźć zastosowanie praktyczne w tego typu reakcjach. Nanodyspersje tlenku cynku (ZnO) również wykazały aktywność w metanolizie poli(tereftalanu etylenu) [124]. Warunki procesu depolimeryzacji zostały zoptymalizowane pod względem czasu reakcji, stosunku metanolu do PET oraz stężenia katalizatora. Testowany katalizator wykazywał aktywność, osiągając wydajność DMT na poziomie $97\% \text{ m/m}$ w ciągu 15 minut reakcji w temperaturze 170°C . Próby jednak oceniające możliwość ponownego użycia katalizatora wykazały spadek aktywności o około 20% . Ogólnie rzecz biorąc, dyspersja ZnO okazała się aktywnym układem katalitycznym, pozwalającym na uzyskanie wysokich wydajności w bardzo krótkim czasie.

Interesującym rozwiązaniem jest zastosowanie heterogenicznych katalizatorów (Mg-Al) w połączeniu z dimetylosulfotlenkiem (DMSO) [125]. Proces alkoholizy zachodził w ciągu 10 minut, prowadząc do uzyskania oligomerów tereftalowych. Otrzymany produkt

poddawano następnie reakcji z metanolem w obecności wodorotlenku sodu (NaOH) w temperaturze 35 °C przez 60 minut.

Ciecze jonowe również znalazły zastosowanie jako katalizatory metanolizy w depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) (PET). Liu i współpracownicy [126] przebadali serię cieczy jonowych w reakcji metanolizy różnych polimerów, w tym poli(tereftalanu etylenu), poliwęglanu, polihydroksymaślanu (PHB) oraz polilaktydu (PLA). Jako katalizatory zastosowano [HDBU][Im] oraz [Bmim]₂[CoCl₄]. Reakcję prowadzono w temperaturze 170 °C przez cztery godziny dla [Bmim]₂[CoCl₄] oraz w temperaturze 140 °C przez trzy godziny dla [HDBU][Im]. Reakcje dały odpowiednio wydajności wynoszące 78 i 75%.

Metanoliza odpadowego poli(tereftalanu etylenu) w warunkach nadkrytycznych może być z powodzeniem stosowana w depolimeryzacji PET w stosunkowo łagodnych warunkach w porównaniu do hydrolizy PET w warunkach nadkrytycznych. Sako i współpracownicy [114,127] przeprowadzili metanolizę PET do DMT i glikolu etylenowego w temperaturach od 180 do 350°C. Prowadzone przez nich badania wykazały, że możliwe jest przeprowadzenie depolimeryzacji z wydajnością sięgającą 100% w czasie 30 minut bez udziału katalizatora. Yang i współpracownicy [113] przeprowadzili badania nad wpływem parametrów reakcji metanolizy PET w warunkach nadkrytycznych. Wykazano, że znaczący wpływ na wydajność reakcji i stopień depolimeryzacji mają temperatura, stosunek masowy metanolu do PET oraz czas reakcji, podczas gdy ciśnienie procesu nie miało istotnego wpływu, dopóki było wyższe od ciśnienia krytycznego metanolu. Optymalny czas reakcji został wyznaczony w przedziale 40 – 60 minut, temperaturze 533 – 543 K, przy ciśnieniu 9 – 11 MPa, i stosunku masowym metanol/PET wynoszącym 6-8.

2.5.4. Glikoliza

Z perspektywy zastosowania praktycznego glikoliza posiada istotną przewagę nad innymi metodami recyklingu chemicznego. Proces ten generuje bowiem mniejszą ilość produktów ubocznych, co znacząco ułatwia operacje oczyszczania oraz ogranicza negatywny wpływ na środowisko. W glikolizie stosuje się glikole w połączeniu z katalizatorem transestryfikacji, co umożliwia efektywne rozerwanie wiązań estrowych w

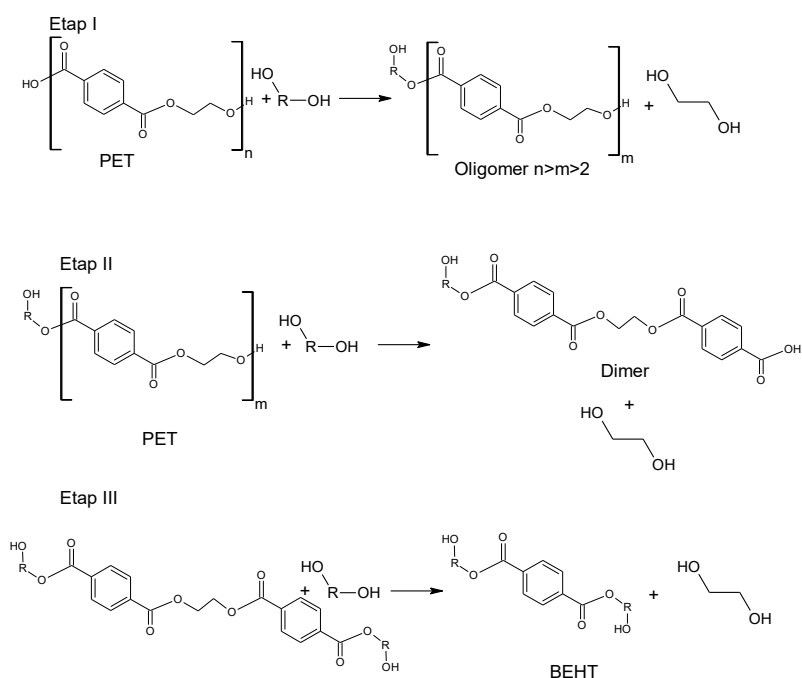
strukturze polimeru. W rezultacie uzyskuje się związki niskocząsteczkowe, zawierające grupy hydroksylowe [79].

Najczęściej stosowanym glikolem w procesie glikolizy PET jest glikol etylenowy (EG) [128,129], pełniący funkcję zarówno substratu, jak i reaktywnego rozpuszczalnika. Głównym produktem reakcji jest tereftalan bis(2-hydroksyetylowy) (BHET), który stanowi ważny półprodukt w syntezie różnych materiałów poliestrowych. Oprócz EG stosuje się także glikol dietylenowy (DEG) [86,130–132], trietylenowy [133,134], propylenowy [135], dipropylenowy i butylenowy [136], glikol neopentylowy [137] oraz trimetyloopropanol [138]. Glikol dietylenowy i trietylenowy często stosowane są w mieszaninach z innymi glikolami w celu intensyfikacji procesu, natomiast glikol propylenowy i dipropylenowy zapewniają dodatkową elastyczność w prowadzeniu procesu. Glikol butylenowy ułatwia rozkład łańcucha polimerowego, zaś trimetyloopropan oraz glikol neopentylowy są stosowane w celu otrzymania produktów finalnych o wyższej wartości dodanej.

Pierwsze systematyczne badania nad glikolizą PET przeprowadzili w 1988 roku Vaidya i współpracownicy [128]. Przeprowadzili oni badania z zastosowaniem trzech różnych stosunków wagowych PET do glikolu etylenowego: 37,5%, 50% i 62,5% masowych EG, wykorzystując octan cynku (0,5% masy PET) jako katalizator. Wykazali, że wzrost stężenia glikolu etylenowego prowadził do zwiększonego stopnia depolimeryzacji PET, a zależność ta była proporcjonalna do kwadratu stężenia glikolu, przy stałej temperaturze i ciśnieniu. Z kolei Baliga i Wong [139] przeprowadzili badania nad glikolizą PET przy użyciu glikolu etylenowego oraz czterech różnych katalizatorów: octanu cynku, ołowiu, manganu i kobaltu. Reakcję prowadzono w temperaturze 190 °C przez 8 godzin, uzyskując mieszaninę BHET oraz oligomery. Skład produktów reakcji był podobny we wszystkich przypadkach, jednak zaobserwowano różnice w początkowej szybkości depolimeryzacji, w kolejności: octan cynku > octan ołowiu > octan manganu > octan kobaltu. Praca ta dostarczyła cennych danych na temat optymalizacji warunków prowadzenia glikolizy PET. W kolejnych latach liczne zespoły badawcze podejmowały próby optymalizacji procesu glikolizy PET, zmieniając takie parametry jak: stosunek PET do glikolu etylenowego,

temperaturę, ciśnienie oraz rodzaj zastosowanego katalizatora. Testowano szeroką gamę katalizatorów, w tym: sole metali [139–146], katalizatory nieorganiczne [142,144,147,148], zeolity [145], nanokatalizatory [149] czy ciecze jonowe [150–155]. Jednym z najwcześniejszych patentów dotyczących tego procesu był patent z 1964 roku autorstwa Ostrysza i współpracowników, opisujący otrzymywanie nienasyconych żywic poliestrowych.

Reakcja glikolizy przebiega w kilku etapach (Rysunek 7). W pierwszym etapie PET ulega degradacji chemicznej do oligomerów kwasu tereftalowego, a następnie do dimerów. W końcowym etapie otrzymywany jest tereftalan bis(hidroksyetylu) BHET. Ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę wrzenia glikolu etylenowego proces ten odbywa się głównie w łagodnych warunkach, pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze 180–240 °C [156,157]. Wydajność uzyskiwanego BHET zależy przede wszystkim od stężenia katalizatora, a w dalszej kolejności od temperatury oraz czasu reakcji [158,159]. Glikoliza może być realizowana również bez katalizatora, jednak wówczas jej wydajność jest ograniczona. Dlatego w celu uzyskania wysokiej wydajności i konwersji niezbędne jest zastosowanie katalizatorów [56,160]. Najczęściej omawianą w literaturze grupą katalizatorów są sole metali grup przejściowych jak np. octan cynku ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$). W ostatnich latach uwagę poświęca się także innym katalizatorom, takim jak sole oraz kompleksy metali przejściowych, a także ciecze jonowe oraz tlenki metali [56,142].



Rys 7. Glikoliza poli(tereftalanu etylenu)

Hu i współpracownicy [161] przeprowadzili glikolizę włókien PET przy użyciu glikolu etylenowego (EG) w stosunku masowym 1:3 oraz $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ jako katalizatora. Reakcję prowadzono w temperaturze 196 °C w atmosferze azotu pod ciśnieniem atmosferycznym w czasie 30 minut, stosując różne stężenia katalizatora w zakresie od 0 do 0,8% w stosunku do masy PET. W warunkach bezkatalitycznych konwersja PET wynosiła jedynie 2,79%. Przy stężeniu katalizatora równym 0,2% mas. konwersja PET znacząco wzrosła i przekroczyła 93%. Najwyższą wydajność BHET osiągnięto w temperaturze 196 °C przy stężeniu $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ wynoszącym 0,2% oraz stosunku PET/EG 1:3 w czasie 2 godzin, osiągając 100% konwersji PET i 81,8% wydajności BHET.

Deng i współpracownicy [162] badali proces glikolizy PET, stosując jako katalizatory tropinę, kompleks tropiny i $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. Proces prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w zakresie temperatur 150°C - 190°C. Optymalne warunki obejmowały temperaturę 170 °C, stężenie katalizatora 5% m/m w odniesieniu do PET oraz czas reakcji 2 godziny. Uzyskano wydajności BHET wynoszące 91% i 82% dla tropiny i kompleksu tropina- $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. Były one znaczące w porównaniu do $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, dla którego osiągnięto jedynie 15%.

Moncada i współpracownicy [163] analizowali postępowanie reakcji glikolizy PET w temperaturach 165 °C, 175 °C i 185 °C, stosując jako katalizator $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ w stężeniu 1 i 0,5% m/m. Postępowanie reakcji oceniano na podstawie pomiaru frakcji masy nierozpuszczalnej w wodzie depolimeryzowanego PET w ciągu 80 minut, z próbkowaniem co 10 minut. Stwierdzono, że najszybszy postęp depolimeryzacji występuje w pierwszych 30 minutach reakcji, osiągając redukcję masy PET do około 13% masy początkowej. Z kolei w temperaturze 165 °C uzyskano redukcję do około 35%.

Esquer i współpracownicy [164] przeprowadzili badania przesiewowe katalizatorów obejmujących sole metali i związki kompleksowe. Uzyskali 100% konwersję PET przy maksymalnej wydajności BEHT wynoszącej 82%. Wyniki ich pracy przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Wyniki glikolizy PET [164]

Katalizator	Stężenie katalizatora	Temperatura	Czas reakcji [h]	Konwersja PET [%]	Wydajność BHET [%]
-	-	-	-	0	0
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 [%m/m.]	190 °C	3	13	4
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1 [%m/m.]	190 °C	3	44	12
$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 [%m/m.]	190 °C	3	49	17
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 [%m/m.]	190 °C	3	53	19
$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 [%m/m.]	190 °C	3	55	23
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 [%m/m.]	190 °C	3	57	42
AlCl_3	1 [%m/m.]	190 °C	3	59	44
ZnCl_2	1 [%m/m.]	190 °C	3	60	45
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1 [%m/m.]	190 °C	3	62	48
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1 [%m/m.]	190 °C	3	100	55
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 [%m/m.]	190 °C	3	100	55
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1 [%m/m.]	190 °C	3	100	57
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 [%m/m.]	190 °C	3	100	65
ZrCl_4	1 [%m/m.]	190 °C	3	100	69
BEt_3	1 [%m/m.]	190 °C	3	100	56
CoCl_2 1:3 dcype	1.5 [mol % of CoCl_2]	190 °C	3	-	10
CoCl_2 1:1 dcype	1.5 [mol % of CoCl_2]	190 °C	1	-	58
$[\text{Co}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$	1.5 [mol % of CoCl_2]	170 °C	3	-	10
$[\text{Co}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$	1.5 [mol % of CoCl_2]	190 °C	1	-	58
$[\text{Co}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$	1.5 [mol % of CoCl_2]	190 °C	2	-	75
$[\text{Co}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$	1.5 [mol % of CoCl_2]	190 °C	3	-	75
$[\text{Co}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$	3 [mol % of CoCl_2]	190 °C	3	-	82
$\text{Ni}(\text{COD})_2$	1 [%m/m. of $\text{Ni}(\text{COD})_2$]	190 °C		100	55

[Ni(COD) ₂] 1:4 PPh ₃	1 [%m/m. of Ni(COD) ₂]	190 °C	3	27	13
[Ni(COD) ₂] 1:4 P(OiPr) ₃	1 [%m/m. of Ni(COD) ₂]	190 °C	3	0	0
[Ni(COD) ₂] 1:2 dcype	1 [%m/m. of Ni(COD) ₂]	190 °C	3	100	59
[Ni(COD) ₂] 1:2 dppe	1 [%m/m. of Ni(COD) ₂]	190 °C	3	100	67
[Ni(COD) ₂] 1:2 dppf	1 [%m/m. of Ni(COD) ₂]	190 °C	3	30	15
[(COD)Ni(dppe)]	1 [%m/m. of Ni(COD) ₂]	190 °C	3	-	44
[Ni(COD) ₂] 1:1 dppe	1 [%m/m. of Ni(COD) ₂]	190 °C	3	-	48
[Ni(COD) ₂] 1:2 dppe	1 [%m/m. of Ni(COD) ₂]	190 °C	1	-	30
[Ni(COD) ₂] 1:2 dppe	1 [%m/m. of Ni(COD) ₂]	190 °C	2	-	57
[Ni(COD) ₂] 1:2 dppe	1 [%m/m. of Ni(COD) ₂]	190 °C	3	-	67
[Ni(COD) ₂] 1:2 dppe	1 [%m/m. of Ni(COD) ₂]	190 °C	5	-	59
[Ni(COD) ₂] 1:2 dppe	1 [%m/m. of Ni(COD) ₂]	200 °C	3	-	71

Najskuteczniejszym katalizatorem w procesie glikolizy PET okazał się kompleks dichlorku kobaltu i 1,2-Bis(dicykloheksylofosfino)etanu ([Co(dcype)Cl₂]). Autorzy podkreślili również istnienie odwrotnej korelacji pomiędzy wielkością udziału ligandu a wydajnością reakcji. Wraz ze wzrostem ilości ligandu wydajność reakcji malała. Wskazano także, że efektywność procesu jest silnie uzależniona od zastosowanego ligandu. Najlepsze wyniki uzyskano dla ligandów dwupodstawionych.

Liu i współpracownicy [165] przeprowadzili badania nad glikolizą PET z wykorzystaniem dimetylosulfotlenku (DMSO) jako rozpuszczalnika. Reakcję prowadzono zarówno przy udziale rozpuszczalnika jak i bezrozpuszczalnikowo. W pierwszym wariancie 5 g proszku PET mieszano z 30 g EG i ogrzewano w temperaturze od 160 °C do 190 °C przez okres od 5 do 300 minut. W drugim wariancie 5 g proszku PET mieszano z 10 g EG i 20 g rozpuszczalnika, a następnie ogrzewano w zakresie temperatur od 155 °C do 190 °C przez 1 do 20 minut. W obu przypadkach katalizator dodawano po osiągnięciu założonej temperatury. Wyniki ich eksperymentów, uzyskane na podstawie analizy HPLC, przedstawiono w Tabeli 5.

Zastosowanie DMSO umożliwiło istotne zwiększenie wydajności BHET w porównaniu do reakcji prowadzonej bez rozpuszczalnika. Zastosowanie DMSO w reakcji katalizowanej octanem cynku oraz manganu pozwoliło na uzyskanie wydajności BHET przekraczającej 80% po 5 minutach reakcji zwiększając jej wartość blisko dwukrotnie. Z

kolei zastosowanie korozpuszczalnika w reakcji katalizowanej siarczanem cynku poskutkowało wzrostem wydajności z 1,27% do ponad 57%.

Tabela 5. Wyniki glikolizy PET z wykorzystaniem DMSO jako korozpuszczalnika [165]

Katalizator	Czas [min]	Wydajność BHET (rozpuszczalnik) [%]	Wydajność BHET (bez rozpuszczalnika) [%]
Zn(OAc) ₂ *2H ₂ O	5	83.88 ± 1.12	42,98 ± 1,76
Zn(OAc) ₂ *2H ₂ O	1	82.97 ± 2.44	20,11 ± 2,01
Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	5	78.64 ± 2.60	25,69 ± 2,37
Zn(NO ₃) ₂ *2H ₂ O	1	53.48 ± 2.46	7,32 ± 2,33
ZnSO ₄ *7H ₂ O	5	57.21 ± 2.14	1,27 ± 0,29
Co(OAc) ₂ *4H ₂ O	5	78.69 ± 1.87	24,73 ± 1,88
Ni(OAc) ₂ *4H ₂ O	5	21.65 ± 1.82	1,22 ± 0,20
Cu(OAc) ₂ *H ₂ O	5	14.68 ± 1.01	1,16 ± 0,32
Mn(OAc) ₂ *4H ₂ O	5	80.77 ± 1.70	42,15 ± 2,37
Urea/Zn(OAc) ₂	5	77.90 ± 2.28	48,17 ± 1,51
K ₆ SiW ₁₁ ZnO ₃₉ (H ₂ O)	5	65.94 ± 2.86	38,77 ± 2,62
[Bmim] Zn(OAc) ₃	5	72.44 ± 2.29	38,40 ± 2,53

Najwyższą wydajność uzyskano w temperaturze 220 °C po 90 minutach reakcji osiągając 92,5% konwersji PET oraz 70,4% wydajności produktu. Dla porównania, w procesie jednostopniowym wartości te wynosiły odpowiednio 28% i 14,4%. Autorzy wyjaśnili to zjawisko wyższą krystalicznością włókien PET, która utrudnia penetrację środka degradującego. Zauważyli również, że reakcja zachodzi głównie na granicy faz stałej i ciekłej pomiędzy PET a DEG. Stopniowe dodawanie PET sprzyja jednak szybszemu pęcznieniu i rozpuszczaniu cząstek stałych, co istotnie wpływa na wydajność procesu i tłumaczy różnicę pomiędzy procesem jednostopniowym a wieloetapowym.

Shuangjun i wsp. [166] przeprowadzili próby z wykorzystaniem cieczy jonowych jako potencjalnie aktywnych katalizatorów reakcji glikolizy PET. W tym celu przygotowano ciecze jonowe na bazie 1-heksylo-3-metyloimidazolu oraz chlorków cynku, kobaltu, żelaza i miedzi w różnych stosunkach molowych. Wyniki ich badań przedstawiono w Tabeli 6.

Tabela 6. Wyniki glikolizy PET z wykorzystaniem cieczy jonowych [166]

Stosunek molowy [Hmim]Cl:ZnCl ₂ :CoCl ₂ :FeCl ₃ :CuCl ₂	Konwersja PET [%]	Wydajność BHET [%]
1:1:0:0:0	100	76,8
1:0:1:0:0	85,8	38,1
1:0.25:0.75:0:0	100	75,2
1:0.5:0.5:0:0	100	87,1
1:0.75:0.25:0:0	100	79,6
1:0:0:1:0	99,5	51,5
1:0.25:0:0.75:0	100	60,8
1:0.5:0:0.5:0	98	55,1
1:0.75:0:0.25:0	99,8	37,5
1:0:0:0:1	4,8	–
1:0.25:0:0:0.75	14,5	–
1:0.5:0:0:0.5	99	73,0
1:0.75:0:0:0.25	100	76,8

Spośród badanych układów katalitycznych najaktywniejszy okazał się katalizator ([Hmim]ZnCl₃: [Hmim]CoCl₃), który zapewnił 87,1% wydajności BHET przy 100% konwersji PET. Jednoskładnikowe układy, takie jak [Hmim]Cl charakteryzowały się znacznie niższymi wydajnościami BHET w porównaniu z ich mieszaninami. Autorzy zaproponowali następującą sekwencję aktywności anionów metali: [ZnCl₃] ≥ [CoCl₃] ≥ [FeCl₄] ≥ [CuCl₃].

Cano i współpracownicy [167] zastosowali magnetyczny nanokatalizator otrzymany poprzez pokrycie cząstek Fe₃O₄ tlenkiem krzemu SiO₂, na którego powierzchnię naniesiono ciecz jonową. Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze 160 °C lub 180 °C. Po jej zakończeniu katalizator odzyskiwano za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego, a następnie stosowano w kolejnych procesach. W temperaturze 160 °C wydajność BHET była stosunkowo niska i wynosiła poniżej 60% przy konwersji PET wynoszącej około 64%. Dodatkowo, wydajność znacząco spadła po 15 cyklach do około 20%. Podwyższenie temperatury do 180 °C pozwoliło na osiągnięcie 100% wydajności po pierwszym cyklu. W kolejnych dziesięciu powtórzeniach wydajność utrzymywała się na poziomie powyżej 90%. Nawet po dwunastym cyklu osiągnano 84% wydajności przy 100% konwersji PET.

Najafi-Shoa i współpracownicy [168] zastosowali ciecz jonową związaną z grafenem. W tym celu chlorek 1-(triethoksylilo)propylu-3-metyloimidazoliowy ([TESPMI]Cl) naniesiono na tlenek grafenu, zredukowano hydrazyną, a następnie dokonano wymiany anionu na chlorek kobaltu. Reakcję glikolizy prowadzono przy nadmiarze EG wynoszącym od 8 do 14 i udziale katalizatora wynoszącym od 5 do 25% m/m w stosunku do masy PET przez 1 do 4 godzin w temperaturze od 150 °C do 190 °C. Najlepsze wyniki uzyskano dla 14-krotnego nadmiaru glikolu etylenowego, prowadząc reakcję przez 3 godziny w temperaturze 190 °C z 0,15 % m/m katalizatora, co pozwoliło osiągnąć 95,22% wydajność BHET przy 100% konwersji PET. Zbadano również możliwość ponownego wykorzystania katalizatora. Po pięciu cyklach katalizator wciąż wykazywał wysoką aktywność - wydajność BHET utrzymywała się na poziomie 90%, podczas gdy konwersja PET pozostawała na niezmiennym poziomie 100%.

Le i współpracownicy [169] zastosowali anizol jako rozpuszczalnik w reakcji glikolizy PET. Zbadano wpływ serii katalizatorów, takich jak: $Zn(OAc)_2$, NaOAc, KOAc, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $NaHCO_3$, $KHCO_3$, $MgCO_3$, CH_3OK , 1,1-dimetylomocznik (1,1-DMU), 1,3-dimetylomocznik (1,3-DMU) oraz 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dekan-5-en (TBD). Porównując reakcje prowadzone w temperaturze 197 °C bez rozpuszczalnika oraz w 153 °C z anizolem, przy stosunku molowym EG:anizol:katalizator:PET równym 12:4:0,04:1, najwyższą wydajność BHET uzyskano stosując KOAc jako katalizator. W reakcji z rozpuszczalnikiem osiągnięto około 87% wydajności BHET przy 100% konwersji PET. Natomiast w reakcji prowadzonej w 197 °C bez rozpuszczalnika uzyskano 84% wydajności BHET przy tej samej konwersji PET.

Veregue i współpracownicy [170] badali aktywność nanocząstek kobaltu (CoNP) otrzymanych w wyniku reakcji redukcji chlorku kobaltu (II) borowodorkiem sodu. Reakcję prowadzono przy 25-krotnym nadmiarze EG i udziale katalizatora wynoszącym 6% m/m w odniesieniu do masy PET w temperaturze 180 °C przez 2-4 godzin. Najwyższą wydajność BHET, wynoszącą 77% osiągnięto po 3 godzinach prowadzenia procesu. Katalizator odzyskiwano i stosowano ponownie czterokrotnie, zachowując jego aktywność we wszystkich pięciu cyklach.

Wang i współpracownicy [171] przeprowadzili badania nad depolimeryzacją PET z zastosowaniem cyjanamidu. Próby prowadzono przy 10-krotnym nadmiarze EG w stosunku do PET w temperaturach 160 - 200 °C przez 0,5-3 godziny, stosując katalizator w stężeniu 2,5%- 15% m/m. Optymalne warunki reakcji uzyskano w temperaturze 190 °C w czasie 2,5 godziny przy 5% mas. katalizatora. W tych warunkach uzyskano 100% konwersję PET oraz około 95% wydajności BHET. Dalszy wzrost parametrów spowodował obniżenie wydajności BHET przy konwersji PET utrzymującej się na poziomie 100%.

Proces glikolizy PET prowadzony z wykorzystaniem pozostałych glikoli został szeroko opisany w literaturze. W tych przypadkach stosuje się katalizatory analogiczne do tych używanych w solwolizie PET, m.in. chlorek cyny (SnCl_2) [172], octan cynku [173], magnezu [133] i ołowiu [174].

Lei i współpracownicy [175] badali proces glikolizy PET z zastosowaniem chlorku cyny (II) (SnCl_2) jako katalizatora, w obecności glikolu dietylenowego (DEG). W celu poprawy efektywności procesu stosowano stopniowe dodawanie PET. Proces prowadzono w temperaturze 200-220 °C, przez 150 minut przy stosunku masowy PET:DEG od 1:1 do 1:2 oraz 0,3% m/m katalizatora. Stopniowe dozowanie PET umożliwiało lepsze pęcznienie i rozpuszczanie, co przekładało się na wyższą wydajność niż w procesach jednostopniowych.

Abdelaal i współpracownicy [133] przeprowadzili badania nad glikolizą PET z wykorzystaniem takich glikoli jak glikol propylenowy, dietylenowy, trietylenowy, a także ich mieszanin. Spośród zastosowanych alkoholi glikol propylenowy wykazał najwyższą reaktywność w reakcji glikolizy, prowadząc do produktów o najwyższej zawartości oligomerów PET zakończonych grupami hydroksylowymi. Produkty te wykorzystano do syntezy nienasyconych żywic poliestrowych, które następnie sieciowano styrenem.

El-Sherbiny i współpracownicy [176] opisali otrzymywanie kationowych związków powierzchniowo w wyniku glikolizy PET w obecności di- i trietanolaminy w temperaturze 200°C, przy udziale octanu cynku jako katalizatora. Uzyskany produkt poddano reakcji z kwasem bromooctowym oraz czwartorzędowaniu pirydyną. Otrzymane związki pełniły funkcję środków powierzchniowo czynnych. Z kolei produkty glikolizy PET z udziałem PEG wykorzystano do otrzymania niejonowych środków powierzchniowo czynnych [177] oraz

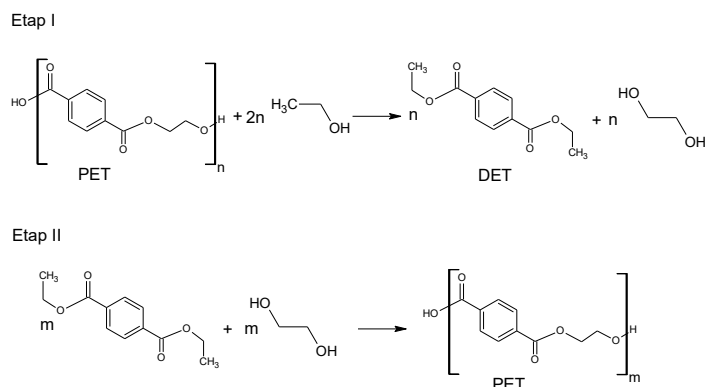
jako dodatki modyfikujące w żywicach formaldehydowych, ograniczając emisję formaldehydu i poprawiając odporność mechaniczną oraz wodoodporność materiałów meblowych [174]. Bhattacharyya i współpracownicy [178] w 2014 roku przeprowadzili syntezę poliuretanów (PU) z wykorzystaniem BHET i glikolu polietylenowego oraz diizocyjanianu heksametylenowego (HMDI). Proces prowadzono w temperaturze 110 °C przez 1 godzinę. Otrzymany prepolimer zakończony grupami izocyjanianowymi, reagował następnie z glikolem polietylenowym w temperaturze 180 °C. Produkt końcowy wykazywał działanie ochronne przeciw hemolizie, co sugeruje jego potencjalne zastosowanie w doustnym podawaniu białek i leków.

Cevher i Sürdem [179] opracowali kleje poliuretanowe wykorzystując BHET uzyskany z glikolizy odpadowego PET w reakcji z 4,4'-metyleno *bis*(fenylo izocyjanianem) (MDI) w obecności dilaurynianu dibutylocyny. Uzyskane kleje charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami adhezyjnymi.

Zastosowanie alkoholi wielowodorotlenowych takich jak glikol neopentylowy [137] oraz trimetylopropanol [138] w obecności octanu cynku i magnezu w temperaturze sięgającej 210 °C pozwala na uzyskanie produktów znajdujących zastosowanie jako powłoki.

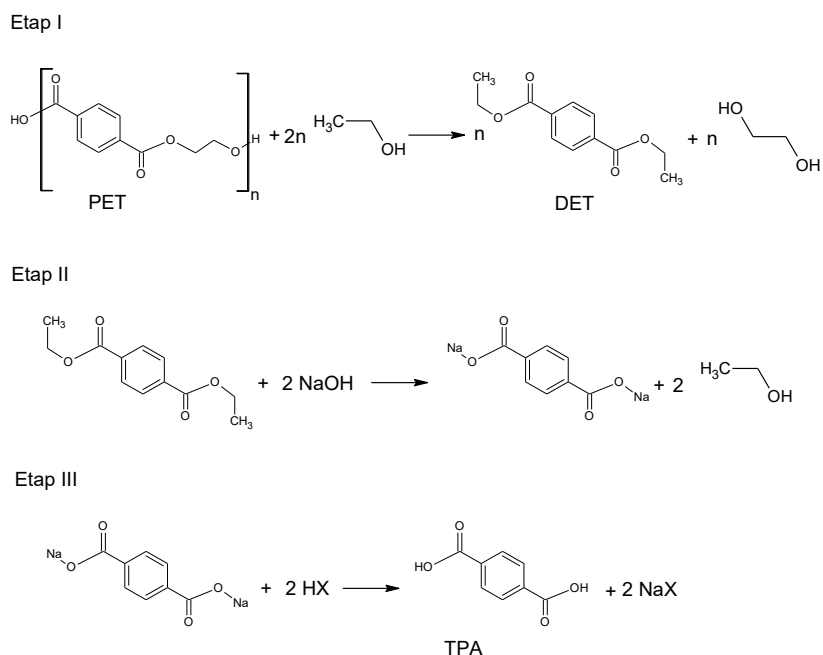
2.5.5. Etanoliza

Etanoliza poli(tereftalanu etylenu) (PET) jest powszechnie uznawana za przyjazną środowisku alternatywę dla metanolizy, głównie ze względu na możliwość zastąpienia szkodliwego metanolu bezpieczniejszym etanolem [180]. Produktem depolimeryzacji jest tereftalan dietylu (DET), który może być ponownie zastosowany w syntezie poli(tereftalanu etylenu) (Rysunek 8).



Rys 8. Etanoliza PET

Proces etanolizy należy rozpatrywać szerzej niż jedynie jako metodę otrzymywania DET. Mówiąc o procesie etanolizy poli(tereftalanu etylenu) (PET), należy również uwzględnić proces, którego końcowym produktem jest kwas tereftalowy (TPA). W środowisku woda-etanol, pod wpływem katalizy alkalicznej (NaOH), zachodzą trzy reakcje: depolimeryzacja PET do mieszaniny zawierającej tereftalan dietylu (Etap I, Rysunek 9), jego hydroliza do soli sodowej TPA (Krok II) oraz wytrącanie wolnego kwasu tereftalowego (Etap III). Etanol odzyskuje się i może być ponownie użyty (proces recyklingu w zamkniętym obiegu), co czyni ten proces bardzo konkurencyjnym w porównaniu z konwencjonalnymi procesami alkalicznej hydrolizy [97,181,182].



Rys 9. Trzystopniowy proces recyklingu odpadów PET do kwasu tereftalowego

Proces można prowadzić w stosunkowo łagodnych warunkach (temperatura reakcji 50–80 °C, stosunek etanol/woda 20–100% obj., ilość NaOH 5–15% mas.) [183]. W optymalnych warunkach wydajność TPA osiąga 95%. W opisanej metodzie (Rysunek 9), powstający w pierwszym etapie tereftalan dietylu nie jest izolowany, lecz ulega hydrolizie do kwasu tereftalowego.

DET można również otrzymać w wyniku bezpośredniej etanolizy PET. Proces ten wymaga jednak zastosowania temperatur powyżej 200 °C i zazwyczaj dodatku katalizatora. Li i współpracownicy [184] opisali metodę bezpośredniej etanolizy PET przeprowadzonej pod ciśnieniem i w temperaturze 180–200 °C, bez udziału katalizatora. Autorzy donieśli, że w założonych warunkach reakcji można uzyskać niemal 100% konwersji PET uzyskując wydajność DET sięgającą 97%. Jednym z najskuteczniejszych katalizatorów w tym procesie jest octan cynku, pozwalającym na osiągnięcie wydajności DET na poziomie 96–97% [185,186]. Z technologicznego punktu widzenia metoda ta jest bardzo wygodna. Ze względu na różnice w rozpuszczalności, produkty reakcji rozdzielają się na dwie niemieszalne fazy: dolną (glikol etylenowy) oraz górną (tereftalan dietylu). Katalizatorami etanolizy mogą być również związki zawierające kwasowe grupy sulfonowe, takie jak sulfonowe ciecze jonowe [187]. Prowadząc proces przez 14 godzin w temperaturze 80 °C w obecności sulfonowej cieczy jonowej, uzyskuje się tereftalan dietylu z wydajnością 96%.

Wśród technik depolimeryzacji odpadów PET prowadzących do produkcji użytecznych monomerów tereftalanowych (estrów kwasu tereftalowego) dominują procesy solwolizy przeprowadzane w warunkach nadkrytycznych. Koncepcja ta została opracowana w Japonii w ubiegłym wieku, gdzie opracowano metodę depolimeryzacji PET z użyciem wody i metanolu w warunkach nadkrytycznych [180]. Rozpuszczalniki nadkrytyczne są bardzo atrakcyjnymi mediami do prowadzenia wielu procesów chemicznych, głównie ze względu na możliwość znaczącej i ciągłej zmiany właściwości rozpuszczalnika przy stosunkowo niewielkich zmianach temperatury lub ciśnienia. Zmiana gęstości cieczy nadkrytycznej wpływa również na potencjał chemiczny substancji rozpuszczonych, szybkość reakcji i stałą równowagi [113].

Depolimeryzacja odpadów PET w nadkrytycznym metanolu jest przedmiotem intensywnych badań [113]. W ostatnich latach pojawia się jednak coraz więcej doniesień na temat solwolizy odpadów poliestrów w nadkrytycznym etanolu [188,189]. Castro i współpracownicy [180] prowadzili proces etanolizy w środowisku nadkrytycznego etanolu w temperaturze 255 °C, pod ciśnieniem 115–165 bar, przez 5,0–6,5 godziny, bez dodatku katalizatora. W tych warunkach procesowych PET uległ praktycznie całkowitej depolimeryzacji, a głównym produktem reakcji, oprócz glikolu etylenowego i etanolu, był tereftalan dietylu. Kolejne prace wykazały, że dodatki katalizatorów, takich jak tlenki metali [189,190] czy cieczy jonowych [191,192] nie ma większego wpływu na stopień konwersji, ale zdecydowanie skracają czas reakcji. Podniesienie temperatury do 275–350 °C eliminuje konieczność stosowania katalizatorów przy jednoczesnym utrzymaniu wysokich wskaźników konwersji PET i wydajności DET [193,194]. Ostatnie badania wykazały również wysoką efektywność procesu etanolizy PET w warunkach nadkrytycznych oraz możliwość zastosowania tej metody na skalę przemysłową (Tabela 7).

Tabela 7. Etanoliza PET.

Wydajność DET [%]	Temperatura	Czas [min]	Ciśnienie [bar]	Katalizator	Rozpuszczalnik	Lit.
	reakcji [°C]					
97,3	200	210	n/d	Zn(OAc) ₂	Etanol	[184]
92	220	120	n/d	Zn(OAc) ₂	Etanol	[185]
97	180	60	n/d	Zn(OAc) ₂ + Al(OH) ₃	Etanol	[186]
95,8	80	20	1	Sulphonic IL	Etanol	[187]
98,5	240	300	115–165 ¹	-	Etanol	[194]
>99	255	90	115 ¹	Co ₃ O ₄ or NiO	Etanol	[189]
92,2	270	60	n/d ¹	ZnO/Al ₂ O ₃	Etanol	[190]
98	255	45	115	[bmim]BF ₄	Etanol	[191,192]
95	275–300	90	n/d ¹	-	Etanol	[193]
98	310	60	n/d ¹	-	Etanol	[194]

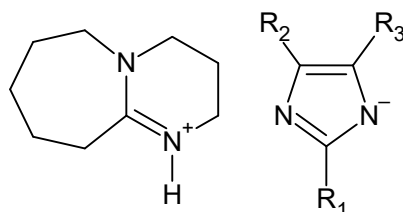
¹ warunki nadkrytyczne, n/d-nie dotyczy

2.5.6. Alkoholiza alkoholami >C₂

Tereftalan dietylu znajduje zastosowanie jako bezpieczniejsza alternatywa dla tereftalanu dimetylu w syntezie poliestrów. Tereftalany wyższych alkoholi nie są wykorzystywane w tej aplikacji, jednak mają duże znaczenie ze względu na swoje właściwości plastyfikujące. Przykładem jest tereftalan dibutyłu, produkowany na skalę przemysłową. Charakteryzuje się on niską temperaturą topnienia, skłonnością do migracji oraz zapewnia dobrą elastyczność gotowych produktów. Dzięki tym cechom stosowany jest m.in. w produkcji elastycznych wykładzin podłogowych na bazie PVC, klejów i uszczelnaczy oraz w produkcji farb drukarskich [195].

Tereftalan dibutyłu najczęściej otrzymuje się w wyniku estryfikacji kwasu tereftalowego, jednak wykorzystanie odpadów PET jako surowca stanowi bardziej ekologiczną alternatywę. Depolimeryzacja odpadów PET poprzez alkoholizę butanolową wymaga zupełnie innego procesu niż w przypadku alkoholi takich jak metanol czy etanol. Proces ten wymaga również dodatku katalizatora. Zgodnie z opisem zawartym w patencie CN102603532, proces depolimeryzacji PET w obecności 1-butanolu i sulfonowej cieczy jonowej pozwala na uzyskanie tereftalanu dibutyłu z wydajnością 93,9%. Proces alkoholizy przeprowadzono w temperaturze 190 °C przez 9 godzin [187]. Liu i współpracownicy [196] zastosowali sulfonową ciecz jonową w syntezie rozpuszczalników eutektycznych (DES) otrzymując katalizator zawierający centra kwasowe Brönsteda i Lewisa. Autorzy wykazali efekt synergii między dwoma centrami kwasowymi w reakcji PET z n-butanolem, prowadzonej w temperaturze 205 °C przez 8 godzin, w której osiągnięto 100% konwersji i 95,9% wydajności tereftalanu bis(n-butyłu). W reakcji zastosowano znaczny udział katalizatora wynoszący 20% mas. w stosunku do masy zastosowanego PET. Katalizator użyto ponownie w siedmiu kolejnych reakcjach bez znaczącego spadku w jego aktywności. Z kolei w opisie patentowym WO2022112715 przedstawiono ogólną metodę syntezy estrów kwasu tereftalowego, w tym estru dibutyłowego [197]. W metodzie tej odpady PET reagują z nadmiarem butanolu w temperaturze 50–70 °C przez 1,5–3 godziny w obecności katalizatora będącego odpowiednio dobraną mieszaniną cyklicznych pochodnych guanidyny (TBD) lub amidyny (DBU) oraz metanolanu sodu. W tej metodzie tereftalan dibutyłu można uzyskać z wydajnością na poziomie 80–85%.

Oryginalną metodę depolimeryzacji odpadów poliestrów, w tym PET, opracował Liu i współpracownicy [126]. Polega ona na wykorzystaniu cieczy jonowych opartych na DBU i różnych pochodnych imidazolu jako katalizatorów (Rysunek 10). Proces prowadzono w stosunkowo łagodnych warunkach (70 °C) przez 2 godziny. Dla butanolu uzyskano konwersję PET na poziomie 91% i wydajność DBT wynoszącą 73%. Jednak dla alkoholi C5–C6 wydajność odpowiednich estrów kwasu tereftalowego uległa obniżeniu.



Rys 10. Ciecz jonowa DBU jako katalizator do alkoholizy odpadów poliestrów (PC, PLA, PHB i PET) [126].

W przypadku alkoholi o dłuższych łańcuchach wyższe wskaźniki wydajności odpowiednich diestrów kwasu tereftalowego uzyskuje się tylko w bardziej konwencjonalnych warunkach, tj. przy wyższej temperaturze i ciśnieniu. Zgodnie z opisem patentowym CN102234227, proces depolimeryzacji PET w obecności wyższych alkoholi może być przeprowadzany w temperaturze 180–200 °C przez 4–9 godzin [198]. Octan cynku jest skutecznym katalizatorem w tej reakcji, jednak opisana metoda nie zawiera szczegółowych informacji na temat konwersji PET i wydajności odpowiednich estrów kwasu tereftalowego.

Z kolei patenty, CN105503605 i CN106986326, opisują metodę depolimeryzacji PET z wykorzystaniem alkoholi monowodorotlenowych C4–C8, katalizowanych przez tetrabutylotytanian [199,200]. Proces prowadzono w temperaturze 200–230 °C. Jednak autorzy obu rozwiązań również nie podają wskaźników konwersji PET ani wydajności odpowiednich estrów (Tabela 8).

Tabela 8. Alkoholiza PET z alkoholami C₃–C₇

Wydajność tereftalanu [%]	Alkohol	Temperatura [°C]	Czas [min]	Katalizator	Lit.
92,3	1-Butanol	190	300	Sulphonic IL	[187]

95,3	1-Hexanol	190	600	Sulphonic IL	[187]
80–85	1-Butanol	50–70	90–180	TBD(DBU) + CH ₃ ONa	[126]
78	1-Propanol	70	120	[HDBU][Im]	[126]
73	1-Butanol	70	120	[HDBU][Im]	[126]
n/a	C4–C8	180–200	240–540	Zn(OAc) ₂	[198]
n/a	C4–C8	200–230	120–600	TBT	[199]
n/a	C4–C8	200–230	120–600	TBT	[200]

2.5.7. Alkoholiza wyższymi alkoholami

Depolimeryzacja poli(tereftalanu etylenu) (PET) może być przeprowadzana z użyciem wyższych alkoholi, takich jak 2-etyloheksanol, alkohol izononylowy czy alkohol izodecyłowy. Produkty uzyskane w ten sposób stanowią wartościowe związki chemiczne, które znajdują zastosowanie jako plastyfikatory do polichlorku winylu (PVC). Proces ten może być katalizowany m.in. przez katalizatory organometaliczne, ciecze jonowe oraz superzasady. Jedno z pierwszych badań nad alkoholizą PET przedstawili Gupta i współpracownicy [201]. Autorzy zastosowali katalizator cynoorganiczny w depolimeryzacji odpadów PET pochodzących z różnych źródeł, takich jak butelki po napojach i żywności, folie opakowaniowe, tkaniny, części samochodowe oraz filmy fotograficzne i rentgenowskie. Dodatkowo katalizator ten testowano w reakcjach depolimeryzacji PET modyfikowanego glikolem oraz PBT. Produkty w postaci di(2-etyloheksylu) tereftalanu (DOTP) przebadano w mieszkankach z PVC w celu określenia ich właściwości plastykujących. Wykazano, że wszystkie uzyskane próbki charakteryzowały się właściwościami zbliżonymi do komercyjnego DOTP, uzyskanego z kwasu tereftalowego. Jediną różnicą był kolor produktu, zależny od barwy zastosowanego surowca. Twardość, punkt kruchości, wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu były na podobnym poziomie, niezależnie od pochodzenia zastosowanego plastyfikatora.

Ciecze jonowe

Ciecze jonowe stanowią obiecującą grupę katalizatorów w procesie alkoholizy odpadów PET. Seria cieczy jonowych $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{NEt}_3]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ uzyskanych z różnymi frakcjami molowymi FeCl_3 oraz pochodnych chlorków cynku i miedzi została przetestowana w depolimeryzacji PET przy użyciu 2-etyloheksanolu [202]. Ich aktywność porównano z popularnymi katalizatorami transestryfikacji, takimi jak octan cynku, chlorek cynku i tetrabutylowy tytanian [202]. Reakcję prowadzono w temperaturze 210 °C przez 8 godzin z nadmiarem 2-etyloheksanolu (stosunek 3,39). Analiza składu mieszaniny poreakcyjnej wykazała, że najwyższą wydajność DOTP uzyskano przy użyciu cieczy jonowych zawierających 0,67 i 0,75 frakcji molowej FeCl_3 oraz 0,67 frakcji molowej ZnCl_2 . Ciecz jonowa $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{NEt}_3]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ była używana siedmiokrotnie z niewielkim spadkiem wydajności DOTP. $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{NEt}_3]\text{Cl}-\text{ZnCl}_2$ osiągnęła również bardzo dobre wyniki (wydajność 95,7% mas.), podczas gdy $[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{NEt}_3]\text{Cl}-\text{CuCl}_2$ osiągnęła jedynie 37,3%. Dla porównania, tetrabutylotytanian, powszechnie stosowany w syntezie DOTP z kwasu tereftalowego, pozwolił na uzyskanie wydajności na poziomie 89,0% mas. Stosowanie cieczy jonowych jako współrozpuszczalników w alkoholizacji PET również ma istotny wpływ na proces [202]. Seria cieczy jonowych metylimidazoliowych zawierających różne aniony (Cl, Br, NO_3 , itp.) została przetestowana w alkoholizacji PET w obecności 2-etyloheksanolu. Najskuteczniejsze okazały się [Amim]Cl oraz [Bmim]Cl, osiągając odpowiednio 56,1% i 57,3% mas. degradacji PET oraz 42,4% i 43,2% mas. wydajności DOTP.

Rozpuszczalniki eutektyczne (DES)

Rozpuszczalniki eutektyczne (DES, ang. Deep Eutectic Solvents) zyskały w ostatnich latach duże znaczenie jako zrównoważone i przyjazne środowisku alternatywy dla klasycznych cieczy jonowych. Od czasu ich wprowadzenia przez Abbotta i współpracowników w 2003 roku [203] stały się obiektem intensywnych badań [204–206]. DES są zazwyczaj syntetyzowane w prosty sposób, poprzez zmieszanie akceptorów wiązań wodorowych (HBA) z donorami wiązań wodorowych (HBD) [205]. Ponadto DES są również uważane za nową generację cieczy jonowych (IL, ang. Ionic Liquids), ponieważ posiadają podobne do nich właściwości [207,208].

W porównaniu z tradycyjnymi cieczami jonowymi, DES oferują prostszy proces przygotowania, niższy koszt surowców oraz brak konieczności dodatkowego oczyszczania [209]. Dzięki tym właściwościom uważane są za szczególnie perspektywiczne [210,211]. Badania wykazały, że DES oparte na moczniku i solach metali charakteryzują się wysoką aktywnością katalityczną w procesie alkoholizy PET przy użyciu glikolu etylenowego (EG), co wynika ze współdziałania wiązań wodorowych, i oddziaływań koordynacyjnych [212]. Cho i współpracownicy [213] zastosowali DES do modyfikacji powierzchni poliestrów PET, podkreślając ich szeroki potencjał aplikacyjny.

Szczególną uwagę zwrócono na DES oparte na chlorku choliny (ChCl), który jest związkiem nietoksycznym, biodegradowalnym i zatwierdzonym jako dodatek żywnościowy [214]. Wykazano także, że Zn^{2+} cechuje się wysoką aktywnością katalityczną w procesie degradacji PET, a grupa karboksylowa ($COOH^-$) jest przyjazna dla środowiska, co czyni octan cynku ($Zn(OAc)_2$) korzystnym akceptorem protonów HBA [212].

Chlorkowe rozpuszczalniki eutektyczne (DES) otrzymane na bazie choliny również znajdują zastosowanie w alkoholizacji PET. Zhou i współpracownicy [218] badali zastosowanie DES złożonych z chlorku choliny i różnych soli metali w depolimeryzacji PET w obecności 2-etyloheksanolu. DES wykazały wysoką aktywność katalityczną, zapewniając wysoką konwersję PET oraz dobre wydajności DOTP. Najlepsze wyniki uzyskano dla układu $ChCl/Zn(Ac)_2$, osiągając konwersję bliską 100% mas. oraz wydajność DOTP na poziomie 84,2%. Proces prowadzono w temperaturze 185 °C przez 60 minut przy stosunku 2-Eh/PET wynoszącym 3,4 oraz stężeniu DES równym 5% mas. w stosunku do początkowej masy PET. Dla porównania, klasyczne katalizatory, takie jak tetrabutylotytanian czy octan cynku, w tych samych warunkach pozwoliły na uzyskanie znacznie niższych wskaźników konwersji (odpowiednio 78,5% i 46,4%) oraz wydajności DOTP (63,8% i 40,6%).

Tabela 9. Wyniki alkoholizy PET z użyciem 2-etyloheksanolu

Katalizator	Stężenie katalizatora [%wt.]	Temperatura [°C]	Czas reakcji [min]	Konwersja [%]	Wydajność [%]	Lit.
$ZnCl_2$	20	210	480	93,2	87,6	[203]
$Zn(CH_3COO)_2$	20	210	480	92,5	88,2	[203]
$(CH_3CH_2CH_2CH_2O)Ti$	20	210	480	93,2	89,0	[203]
H_2SO_4	20	210	480	70,1	67,5	[203]
$[HO_3S-(CH_2)_3-NEt_3]Cl$	20	210	480	40,1	35,4	[203]
$[C_4H_6N_2(CH_2)_3SO_3H]_3PW_{12}O_{40}$	20	210	480	97,5	94,7	[203]

$[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{NEt}_3]-\text{FeCl}_3$ ($x = 0.50$)	20	210	480	42,4	38,6	[203]
$[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{NEt}_3]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ ($x = 0.60$)	20	210	480	86,0	84,2	[203]
$[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{NEt}_3]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ ($x = 0.64$)	20	210	480	94,2	88,6	[203]
$[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{NEt}_3]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ ($x = 0.67$)	20	210	480	100	97,6	[203]
$[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{NEt}_3]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ ($x = 0.75$)	20	210	480	100	97,9	[203]
$[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{NEt}_3]\text{Cl}-\text{ZnCl}_2$ ($x = 0.67$)	20	210	480	100	95,7	[203]
$[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{NEt}_3]\text{Cl}-\text{FeCl}_2$ ($x = 0.67$)	20	210	480	87,7	78,9	[203]
$[\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{NEt}_3]\text{Cl}-\text{CuCl}_2$ ($x = 0.67$)	20	210	480	40,3	37,3	[203]
$[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ ($x = 0.67$)	20	210	480	92,1	91,4	[203]
-	-	190	240	1,7	1,2	[202]
$[\text{Amim}]\text{Cl}^b$	-	190	240	56,1 ^a	42,4	[202]
$[\text{Bmim}]\text{Cl}^b$	-	190	240	57,3 ^a	43,4	[202]
$[\text{Bmim}]\text{Br}^b$	-	190	240	46,2 ^a	37,3	[202]
$[\text{Bmim}]\text{NO}_3^b$	-	190	240	10,5 ^a	6,5	[202]
$[\text{Hmim}]\text{CF}_3\text{SO}_3^b$	-	190	240	5,2 ^a	3,7	[202]
$[\text{Bmim}]\text{HSO}_4^b$	-	190	240	28,6 ^a	20,5	[202]
$[\text{Bmim}]\text{BF}_4^b$	-	190	240	4,3 ^a	3,1	[202]
$\text{B}[\text{mim}]\text{PF}_6^b$	-	190	240	3,7 ^a	2,2	[202]
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4^c$	1.2	190	240	98,1	86,7	[202]
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2^c$	1.2	190	240	97,5	85,9	[202]
ChCl	5	185	60	3,4	-	[218]
$\text{ChCl}/\text{Zn}(\text{Ac})_2$ (1:1)	5	185	60	100	84,2	[218]
$\text{ChCl}/\text{Mn}(\text{Ac})_2$ (1:1)	5	185	60	96,5	80,6	[218]
$\text{ChCl}/\text{Co}(\text{Ac})_2$ (1:1)	5	185	60	90,4	74,1	[218]
$\text{ChCl}/\text{Cu}(\text{Ac})_2$ (1:1)	5	185	60	91,7	76,2	[218]
$\text{ChCl}/\text{FeCl}_3$ (1:1)	5	185	60	94,5	78,3	[218]
$\text{Zn}(\text{Ac})_2$	5	185	60	46,4	40,6	[218]
$\text{Mn}(\text{Ac})_2$	5	185	60	44,2	36,6	[218]
$\text{Co}(\text{Ac})_2$	5	185	60	32,9	27,1	[218]
$\text{Cu}(\text{Ac})_2$	5	185	60	33,8	27,6	[218]
FeCl_3	5	185	60	43,8	35,7	[218]
CoCl_2	5	185	60	31,6	26,5	[218]
H_2SO_4	5	185	60	41,4	34,5	[218]
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	5	185	60	78,5		[218]

2.6. Metody oczyszczania

Depolimeryzacja poli(tereftalanu etylenu) (PET) poprzez hydrolizę, glikolizę oraz alkoholizę stanowi podstawową metodą recyklingu chemicznego. Jednak proces oczyszczania i usuwania barwników z otrzymanych mieszanin reakcyjnych pozostaje istotnym wyzwaniem, zwłaszcza w przypadku stosowania alkoholi wyższych jako czynników depolimeryzujących. Jeśli proces nie jest prowadzony przy odpowiednim nadmiarze alkoholu lub w zbyt łagodnych warunkach, w mieszaninie poreakcyjnej pozostają ciężkie produkty, takie jak oligomery BHET, które wykazują wysokie powinowactwo do głównych produktów reakcji. Z kolei, niższe produkty uboczne, np. monopodstawione pochodne BHET lub kwasu tereftalowego, mogą charakteryzować się zbliżoną temperaturę wrzenia, co utrudnia ich rozdział metodami destylacyjnymi.

Dodatkową trudnością w recyklingu chemicznym PET jest obecność barwników w surowcu, szczególnie w przypadku stosowania rPET, pochodzącego z odpadów barwionych, a nie z surowca bezbarwnego. Literatura podkreśla, że choć depolimeryzacja pozwala na uzyskanie wysokich wydajności odzysku monomerów, obecność barwników i pigmentów – szczególnie w PET pokonsumenckim oraz tekstylnym – wymaga zastosowania zaawansowanych strategii oczyszczania w celu uzyskania bezbarwnych, wysokoczystych produktów odpowiednich do repolimeryzacji lub innych zastosowań [219–221].

Do najczęściej stosowanych metod oczyszczania należą: krystalizacja, adsorpcja, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, metody elektrochemiczne oraz wykorzystanie środków wybielających, takich jak nadtlenek wodoru, podchloryn sodu czy węgiel aktywny, przy czym ich skuteczność zależy od rodzaju zastosowanego barwnika oraz warunków procesu [219,221–227]. Dodatkowym wyzwaniem jest ogromna różnorodność barwników wykorzystywanych w przemyśle, które znacząco różnią się budową chemiczną, co dodatkowo komplikuje proces ich usuwania z produktów depolimeryzacji.

3. Aparatura i metody

3.1. Metody badawcze i stosowana aparatura laboratoryjna

3.1.1. Depolimeryzacja PET

3.1.1.1. Depolimeryzacja PET niższymi alkoholami

Przeprowadzono próby przesiewowe katalizatorów depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) z wykorzystaniem izopropanolu oraz n-butanolu w celu wytypowania aktywnych układów katalitycznych. Proces prowadzono w reaktorach ciśnieniowych o pojemności 500 cm³ w temperaturze 220°C. Do reaktora wprowadzano surowce oraz katalizator, a zawartość następnie ogrzewano. Czas procesu liczone od momentu osiągnięcia przez układ reakcyjny zadanej temperatury. Próbkę do analizy pobierano po 1, 3 oraz 6 godzinach prowadzenia procesu. Parametry reakcji przedstawiono w Tabeli 10.

Tabela 10. Parametry reakcji depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) izopropanolem lub n-butanolem

T [°C]	Czas reakcji [h]	Stosunek masowy PET/alkohol	Zawartość katalizatora [% m/m]
220	6	1/1,75	0,75

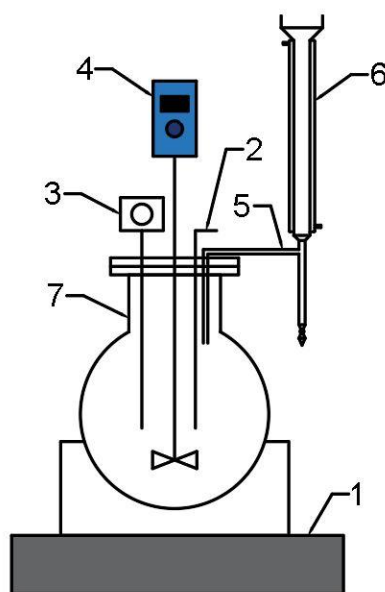
Depolimeryzacja poli(tereftalanu etylenu) z wykorzystaniem alkoholu izopropylowego prowadzona była w reaktorze ciśnieniowym Parr 4848 (rys. 11) o pojemności 500 cm³ (Rysunek 11). Wybór aparatury ciśnieniowej podyktowany był niską temperaturą wrzenia izopropanolu. Właściwość ta uniemożliwia osiągnięcie temperatury odpowiedniej do przeprowadzenia reakcji pod ciśnieniem atmosferycznym.



Rys 11. Reaktor ciśnieniowy Parr 4848

3.1.1.2. Depolimeryzacja PET wyższymi alkoholami

Proces depolimeryzacji PET przy użyciu wyższych alkoholi a mianowicie 2-etyloheksanolu, izononanolu i izodekanolu prowadzony był w reaktorze szklanym (Lenz) zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, nasadkę azeotropową służącą do odbioru destylatu, chłodnicę zwrotną oraz czaszę grzejącą i regulator temperatury. Schemat reaktora przedstawiono na Rysunku 12, a parametry prowadzenia procesu w Tabeli 11. Do reaktora wprowadzano odważone surowce a nasadkę azeotropową wypełniano w około 2/3 wodą destylowaną i uzupełniano alkoholem. Zawartość reaktora ogrzewano do temperatury 180°C a następnie dodawano odważoną porcję katalizatora. Proces prowadzono przez sześć godzin pobierając próbki do analizy po 1, 3, i 6 godzinach prowadzenia procesu. Zastosowanie układu woda/alkohol w nasadce pozwoliło na skuteczne usuwanie ze środowiska reakcji glikolu etylenowego, który powstaje jako produkt uboczny reakcji alkoholizy PET. Zastosowane alkohole wykazują niską rozpuszczalność w wodzie, natomiast glikol etylenowy charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością. Próby prowadzono w temperaturze wrzenia alkoholu będącego surowcem w reakcji. Glikol etylenowy destylujący wraz z danym alkoholem po skropleniu w chłodnicy zwrotnej ulega rozpuszczeniu w warstwie wodnej a oczyszczony alkohol jest zawracany do reaktora.



Rys 12. Układ reakcyjny do depolimeryzacji PET wyższymi alkoholami. 1. Czasza grzejna, 2. Kapilara azotu, 3. Regulator temperatury, 4. Mieszadło mechaniczne, 5. Nasadka azeotropowa, 6. Chłodnica zwrotna, 7. Reaktor

Tabela 11. Parametry reakcji depolimeryzacji PET wyższymi alkoholami

T [°C]	Czas reakcji [h]	Stosunek masowy alkohol/PET	Zawartość katalizatora [% m/m]
180-230	6	4,6	0,75

3.1.2. Wytwarzanie próbek aplikacyjnych plastyfikatorów

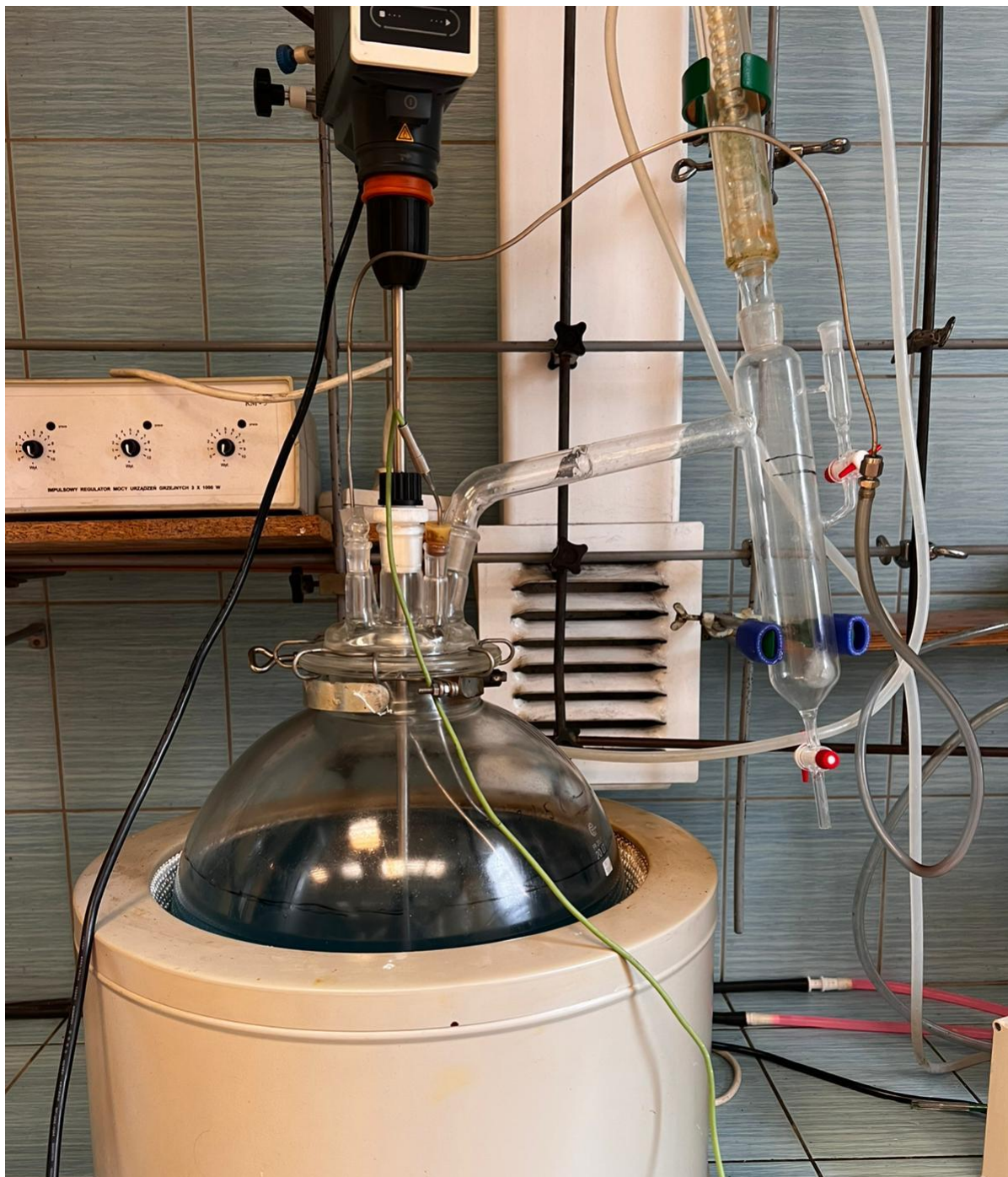
Syntezę estrów tereftalowych z wykorzystaniem wyższych alkoholi prowadzono w powiększonej skali, stosując reaktor o pojemności 20 dm³ (Rysunek 14). Proces realizowano analogicznie do opisanego w punkcie 3.1.1.2. Do reaktora wprowadzono odważoną ilość odpadowego PET, wybranego alkoholu oraz katalizator w ilości 0,75% mas. względem PET. Reakcję prowadzono przez 6 godzin, pobierając próbki po 1, 3 i 6 godzinach prowadzenia procesu.

Po zakończeniu reakcji mieszaninę schłodzono do 60 °C, a następnie dodawano 20% mas. wodny roztwór KOH w celu zubożenia związków kwasowych obecnych w produkcie. Ilość KOH określono na podstawie liczby kwasowej, stosując 10% mas. nadmiar. Neutralizację prowadzono przez 1 godzinę, po czym mieszaninę rozdzielano. Fazę organiczną przemywano trzykrotnie wodą destylowaną w celu usunięcia nadmiaru KOH. Nadmiar alkoholu oddestylowano z surowego produktu pod obniżonym ciśnieniem. Destylację próżniową prowadzono w układzie składającym się z kolby destylacyjnej o pojemności 20 dm³ zaopatrzonej w kolumnę Vigreux o wysokości 15 cm, układ pomiaru temperatury i grzania, chłodnicę destylacyjną z płaszczem wodnym oraz odbieralnik .

Otrzymaną próbkę surowego plastyfikatora poddano destylacji w celu usunięcia nadmiaru alkoholu. Uzyskany surowy plastyfikator podzielono na dwie części. Pierwszą (zawierającą pigmenty oraz niewielkie ilości cięższych, nieprzereagowanych związków) wykorzystano bezpośrednio w próbach plastyfikacji, w celu oceny wpływu zanieczyszczeń

na właściwości plastifikatora. Drugą część poddano destylacji próżniowej w celu uzyskania oczyszczonego DOTP.

Otrzymany destylat DOTP miał barwę jasnożółtą i został dodatkowo oczyszczony przy użyciu 0,5% mas. ziemi bielącej (Rafinol 910FF) oraz 0,5% mas. węgla aktywnego (Norit PAC 200C) w temperaturze 60 °C przez 1 godzinę, a następnie oddzielony w warunkach próżniowych, co pozwoliło na uzyskanie klarownego, lepkiego produktu.



Rys 13. Reaktor szklany 20 dm³

3.2. Metody analityczne

3.2.1. GC-FID

Skład mieszaniny reakcyjnej badano za pomocą chromatografii gazowej wykorzystując chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo jonizacyjnym.

Badanie przeprowadzono na podstawie wewnętrznej, ogólnej procedury BA-AA/SPO-1 „Analiza jakościowa i ilościowa substancji chemicznych metodą chromatografii gazowej” (Tabela 12). Próbkę przed analizą poddawano sililacji za pomocą MSTFA i rozcieńczano heptanem. Oznaczenie jakościowe wykonano na podstawie czasów retencji wzorców (substraty oraz lekkie produkty) oraz analizy GC/MS (produkty reakcji). Oznaczenie ilościowe wykonano metodą wzorca wewnętrznego z uwzględnieniem współczynników korekcyjnych. Jako wzorec wewnętrzny zastosowano ftalan di(izobutyli). Współczynniki korekcyjne wyznaczono eksperymentalnie dla tych związków, dla których dostępne były wzorce: alkoholu 2-etyloheksylowego, glikolu mono- i dietylenowego, tereftalanu di(2-etyloheksylu). Dla wszystkich estrów (zakres retencji od 10 do 13 min) przyjęto współczynnik korekcyjny wyznaczony dla tereftalanu di(2-etyloheksylu). Dla pozostałych składników wartość współczynnika przyjęto jako równą 1. Otrzymane wartości stężenia dla tych związków, są orientacyjne i mogą znacząco odbiegać od rzeczywistości. Wiarygodne są wyniki, otrzymane tylko dla związków dla których możliwa była kalibracja czyli dla których można było ustalić wartość współczynnika korekcyjnego względem wzorca wewnętrznego lub dla tych, które były strukturą bardzo podobne do związków dla których wyznaczono współczynnik (np. izomery).

Aparatura analityczna:

- chromatograf gazowy Agilent Technologies GC 8860, z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i dozownikiem typu „split”

- kolumna chromatograficzna HP-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 m
- mikrostrzykawka do autosamplera Agilent Technologies, (IV/10-42/BA-AA, 5181-1267, 41V-044756M)

Odczynniki:

- N-metylo-N-trimetylosilotrifluoroacetamid (MSTFA), Larodan, >99%, V/001/BA-AA
- pirydyna, Merck, $\geq 99,5\%$, V/032/BA-AA ,
- heptan, Merck, $\geq 99,3\%$, V/044/BA-AA.

Tabela 12. Warunki analizy składu próbek alkoholizy PET

	Narost temp. (°C/min)	Temperatura (°C)	Izoterma (min)
Program temperaturowy kolumny	-	60	0
	20	350	8
	$\Sigma 22,5$ min		
Temperatura dozownika	300 °C/350 °C (2025 r.)		
Podział strumienia gazu w dozowniku	70:1		
Temperatura detektora	350 °C		
Przepływ gazu nośnego (helu)	1,5 ml/min		
Dozowana objętość (autosampler)	0,2 μ l		

3.2.2. GC-MS

Badanie przeprowadzono na podstawie wewnętrznej, ogólnej procedury BA-AA/SPO-1 „Analiza jakościowa i ilościowa substancji chemicznych metodą chromatografii gazowej”. Po ujednorodnieniu, próbkę przed analizą poddawano sililacji za pomocą MSTFA. Do 1,5 ml zakręcannej fiołki autosamplera odważono 0,02 g próbki dodano 0,1 ml MSTFA, 0,1 ml pirydyny, wymieszano i pozostawiono na 30 minut. Następnie dodano 0,2 ml heptanu i analizowano chromatograficznie.

Aparatura analityczna:

- Chromatograf gazowy typ 8890 GC System firmy Agilent Technologies wyposażony w detektor masowy MSD typ 5790 GC/MS,

- chromatograficzna kolumna kapilarna DB-5MS, o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,10 μm .

Odczynniki:

- N-metylo-N-trimetylosililotrifluoroacetamid (MSTFA), Larodan, >99%, V/001/BA-AA

- pirydyna, Merck, $\geq 99,5\%$, V/032/BA-AA ,

- heptan, Merck, $\geq 99,3\%$, V/044/BA-AA.

3.2.3. NMR

Widma ^1H -NMR (500MHz, DMSO- d_6) i ^{13}C -NMR (120MHz, DMSO- d_6) wykonano na spektrometrze Bruker AvanceTM 500

3.2.4. FT-IR

Widma FTIR wykonano na spektrometrze MATTSON 3000 wraz z oprogramowaniem Galaxy 3020 (Unicam)

3.2.5. DSC/TSG

Badania odporności termicznej cieczy jonowych przeprowadzono z wykorzystaniem metody TG/DTG stosując termowagę Mettler Toledo TGA-SDTA-851eSTARe. Pomiary wykonywano w atmosferze powietrza (100 ml/min) stosując naczynie Pt 70 μl . Szybkość ogrzewania: $\beta = 12^\circ\text{C}/\text{min}$. Wielkość naważki $m = 10 \mu\text{g}$. Wartości temperatury rozkładu wyznaczono przy pomocy programu STAR.

3.2.6. Analiza elementarna

Analiza elementarna CHNS/O została wykonana z wykorzystaniem analizatora EA-1108 firmy Fisons

3.2.7. UV-VIS

Do wyznaczenia stopnia usunięcia barwników z próbki poprocesowej zastosowano spektrofotometr UV-Vis (model V-650, Jasco). Pomiar absorbancji dla każdej próbki wykonywano trzykrotnie.

Stopień usunięcia barwników (R%) obliczono na podstawie różnicy pola powierzchni pod widmem absorbancji próbki przed i po procesie oczyszczania, zgodnie z poniższym wzorem:

$$R\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: A_0 - pole powierzchni pod widmem absorbancji próbki przed procesem oczyszczania, A_t - pole powierzchni pod widmem próbki po oczyszczaniu.

3.2.8. Badania sorpcji azotu

Badania sorpcji azotu zastosowanych węgli aktywnych przeprowadzono z wykorzystaniem automatycznego analizatora powierzchni ASAP 2060 firmy Micromeritics.

3.2.9. Właściwości fizykochemiczne próbek plastyfikatorów

Lepkość dynamiczna

Pomiar lepkości dynamicznej wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 3219:2000 „Tworzywa sztuczne | Polimery/żywice w stanie ciekłym lub jako emulsje albo dyspersje | Oznaczanie lepkości za pomocą wiskozymetru rotacyjnego przy określonej szybkości ścinania”. Oznaczenie prowadzono przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego ze wrzecionem, w temperaturze 20 °C.

Lepkość kinematyczna

Pomiar lepkości kinematycznej wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 3104:2004 „Przetwory naftowe - Ciecze przezroczyste i nieprzezroczyste - Oznaczanie lepkości kinematycznej i obliczanie lepkości dynamicznej”.

Gęstość

Oznaczenie gęstości przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 3675:2004 „Ropa naftowa i ciekłe przetwory naftowe - Laboratoryjne oznaczanie gęstości - Metoda z areometrem”.

Temperatura zapłonu

Temperaturę zapłonu oznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 2592:2017 „Przetwory naftowe i produkty podobne = Oznaczanie temperatury zapłonu i palenia - Metoda otwartego tygla Clevelanda”.

Zawartość substancji lotnych

Oznaczenie substancji lotnych przeprowadzono zgodnie z normą PN-C-89401:1988 „Plastyfikatory — Metody badań”.

Barwa

Oznaczenie barwy wykonano zgodnie z normą PN-81/C-04534.01 „Oznaczanie barwy produktów chemicznych w skali Hazena (platynowo–kobaltowej)”.

3.2.10. Metody do aplikacji i właściwości fizykochemicznych

Otrzymane próbki plastyfikatorów przekazano do badań aplikacyjnych w celu określenia właściwości plastyfikujących tworzywa sztuczne. Badania wykonano z wykorzystaniem polichlorku winylu. W celu określenia podstawowych właściwości plastyfikujących przeprowadzono następujące pomiary:

Oznaczenie twardości

Twardość w skali Shore’a A oznaczano przy użyciu twardościomierza firmy Zwick, na podstawie normy PN-ISO 868. Pomiary wykonywano w pięciu różnych miejscach badanej próbki, a za wynik końcowy przyjmowano wartość średnią.

Oznaczenie gęstości

Gęstość oznaczono przy użyciu zestawu do oznaczania gęstości Mettler Toledo AG-204, w oparciu o normę PN-EN ISO 1183-1. Pomiary wykonywano w trzech powtórzeniach, a za wynik końcowy przyjmowano wartość średnią.

Oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu

Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu oznaczano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej firmy Instron 4466, na podstawie norm PN-EN ISO 527-1 oraz PN-EN ISO 527-2. Badania prowadzono w temperaturze i wilgotności otoczenia. Pomiary wykonywano w pięciu powtórzeniach, a za wynik końcowy przyjmowano wartość średnią.

Oznaczenie czasu plastyfikacji

Czas plastyfikacji oznaczono w oparciu o metodykę własną z wykorzystaniem mieszalnika periodycznego Haake Poly-Lab QC z oprogramowaniem PolySoft OS, wyposażonego w komorę Reomix 600. Procedura wykonania badania była następująca: do nagrzanej do 85°C komory mieszalnika wprowadzano surowce sypkie oraz plastifikator. Badanie prowadzono przez 30 min przy prędkości obrotu rotorów 28 obr./min rejestrując zmianę momentu obrotowego w czasie. Na podstawie otrzymanych wykresów określono czas plastyfikacji poszczególnych mieszanek.

Oznaczenie ubytku masy plastifikatora

Badanie ubytku masy plastifikatora wykonano w oparciu o normę PN-EN ISO 177:2003. Dla każdej próbki wykonano po trzy powtórzenia, a za wynik końcowy przyjęto ich wartość średnią.

Wszystkie próbki przygotowano w oparciu o tę samą recepturę: 50 PHR plastifikatora, 4,5 PHR stabilizatora i 10 PHR kredy.

Procedura prowadzenia procesu mieszania i żelowania z wykorzystaniem mieszalnika periodycznego była następująca:

- ogrzewanie od temperatury pokojowej do temperatury 85°C,

- wprowadzenie do mieszalnika surowców sypkich oraz plastyfikatora (przy obracających się rotorach),
- mieszanie przez 5 minut w temperaturze 85°C,
- ogrzewanie od temperatury 85°C do temperatury 115°C,
- mieszanie przez 5 min w temperaturze 115°C,
- ogrzewanie od temperatury 115°C do temperatury 180°C,
- mieszanie/żelowanie przez 15 minut w temperaturze 180°C.

Szybkość obrotu rotorów wynosiła 28 obr./min.

Próbki następnie prasowano z wykorzystaniem prasy hydraulicznej typu LP-S-50 w następujących warunkach:

- temperatura prasowania $T = 186^{\circ}\text{C}$
- czas grzania wstępnego $t_1 = 2 \text{ min}$
- czas prasowania wstępnego $t_2 = 2 \text{ min}$
- ciśnienie prasowania wstępnego $p_1 = 50 \text{ barów}$
- czas prasowania właściwego $t_3 = 3 \text{ min}$
- ciśnienie prasowania właściwego $p_2 = 150 \text{ barów}$
- czas chłodzenia $t_4 = 2 \text{ min}$

Z otrzymanych próbek przygotowano wypraski, z których wycięto kształtki do poszczególnych badań. Oznaczono twardość, gęstość, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, czas plastyfikacji oraz migrację plastyfikatora po 7 i 28 dniach.

3.3. Odczynniki

Nazwa	CAS	Czystość [%]	Dostawca
-------	-----	--------------	----------

Poli(tereftalan etylenu)	25038-59-9	95	ALPLA Group
Alkohole			
Alkohol izopropylowy	67-63-0	99,5	Merck
Alkohol n-butyłowy	71-36-3	99,4	Merck
2-etyloheksanol	104-76-7	98	Brenntag
Alkohol izononyłowy	-	98,5	Amitychem Corporation
Alkohol izodecyłowy	-	98,5	Amitychem Corporation
Katalizatory			
szczawian cyny	814-94-8	98	PMC Organometallix
bis(2-etyloheksanian) cyny	301-10-0	99	PMC Organometallix
tlenek monobutylocyny	2273-43-098	98,5	PMC Organometallix
Tris(2-etyloheksanian) monobutylo cyny	23850-94-4	98	PMC Organometallix
Diocetan dibutylocyny	1067-33-0	98	PMC Organometallix
Tlenek dibutylocyny	818-08-6	97	PMC Organometallix
Dilaurynian dibutylocyny	77-58-7	98	PMC Organometallix
Dibutylohydroksytioglicerolan cyny	68298-38-4	98,5	PMC Organometallix
Tlenek dioktylocyny	870-08-6	99	PMC Organometallix
2-etyloheksanian cynku	136-53-8	55	Merck
2-etyloheksanian manganu	301-10-0	92	Merck
2-etyloheksanian kobaltu	136-52-7	65	Merck
2-etyloheksanian cyrkonu	22464-99-9	97	Thermo Fischer Scientific
Neodekanian cynku	84282-26-8	75	Borchers
Neodekanian bizmutu	34364-26-6	75	Merck

Tetrabutylotytanian	5593-70-4	97	Merck
Octan cynku	5970-45-6	98	Merck
1,5,7-Triazabicyklo[4.4.0]dek-5-en	5807-14-7	98	Merck
1,8-Diazabicyklo 5.4.0 undek-7-en	229-713-7	98	Merck
1,5-Diazabicyklo 4.3.0 non-5-en	3001-72-7	98	Merck
Bromki organiczne			
1-bromobutan	109-65-9	99	Merck
1-bromoheksan	111-25-1	99	Merck
Lewatit MonoPlus MP 64	-	-	Lanxess
Węgle aktywne			
ChiemiVall_MMF	-	-	ChiemiVall_
ChiemiVall_MMP	-	-	ChiemiVall_
Desotec AirPel 10_3	-	-	Desotec
Desotec DLS22_0158	-	-	Desotec
Desotec DLS23_0050	-	-	Desotec
Desotec DLS23_0051	-	-	Desotec
Grand AKPA_22	-	-	Grand Carbon
Grand CWZ_35	-	-	Grand Carbon
Grand EUR	-	-	Grand Carbon
Grand WG 40	-	-	Grand Carbon
Grand WG_12	-	-	Grand Carbon
Norit_KB_EV Supra	-	-	Norit
Norit_ROW_0	-	-	Norit
Norit_SX_2	-	-	Norit
Organosorb 10 AA	-	-	Desotec

Organosorb 10	-	-	Desotec
Inne			
Wodorotlenek potasu	1310-58-3	90	Merck

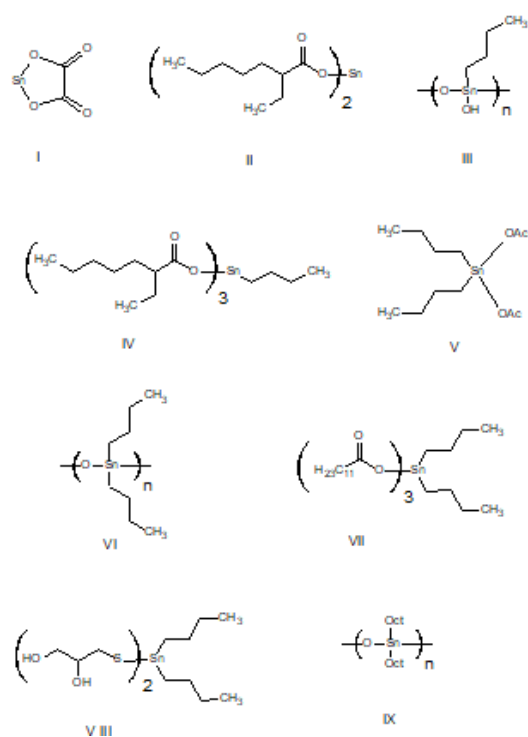
4. Wyniki badań i ich omówienie

4.1. Charakterystyka zastosowanych katalizatorów

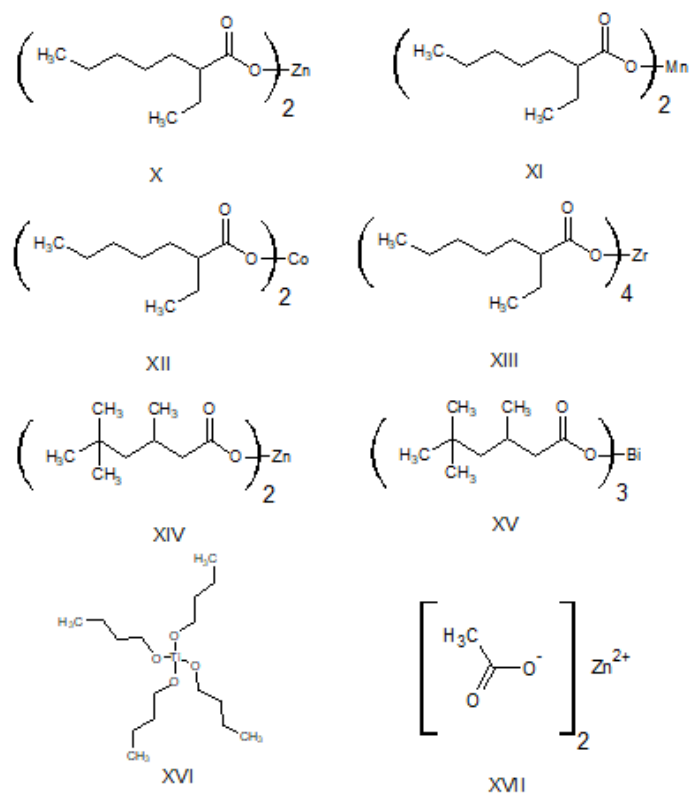
4.1.1. Katalizatory metaloorganiczne

Związki metaloorganiczne są aktywnymi katalizatorami w reakcjach estryfikacji, m.in. w syntezie tereftalanu trimetyleny z wykorzystaniem tetrabutylotytanianu i tlenku dibutylocyny [229], w reakcjach transestryfikacji [230], syntezie poliestrów [231] oraz w procesach depolimeryzacji [232]. Alkoholiza odpadowego PET może być prowadzona z udziałem alkoholi monowodorotlenowych, takich jak 2-etyloheksanol [201,233,234], alkohol izononylowy i izodecyłowy [235], w celu otrzymania plastyfikatorów. Poller i współpracownicy [236] przeprowadzili badania nad szeregiem związków alkilo- i aryloorganocynowych, jak na przykład tlenek dimetylocyny, tlenek dibutylocyny, chlorek dibutylocyny, dioctan dibutylocyny, chlorek difenylocyny, octan trifenylocyny oraz inne, w reakcji transestryfikacji octanu n-propylu z metanolem. Autorzy wykazali, że najwyższą aktywność katalityczną wykazują dioctan i tlenek dibutylocyny.

W niniejszej pracy zbadano zastosowanie katalizatorów kwasów Lewisa w procesach depolimeryzacji poli(tereftalanu etyleny) poprzez alkoholizę PET w obecności alkoholu izopropylowego, n-butyłowego, 2-etyloheksanolu, izononyłowego oraz izodecyłowego. Przetestowano szereg katalizatorów, w tym: szczawian cyny (II) (I), bis(2-etyloheksanian) cyny (II) (II), tlenek monobutylocyny (III), monobutylo *tris*(2-etyloheksanian) cyny (IV), dioctan dibutylocyny (V), tlenek dibutylocyny (VI), dilaurynian dibutylocyny (VII), dibutylohydroksytioglicerolan cyny (VIII), tlenek dioktylocyny (IX), 2-etyloheksanian cynku (II) (X), 2-etyloheksanian manganu (II) (XI), 2-etyloheksanian kobaltu (II) (XII), 2-etyloheksanian cyrkonu (II) (XIII), neodekanian cynku(II) (XIV), neodekanian bizmutu (II) (XV) oraz tetrabutylotytanian (XVI), Octan cynku (XVII) (Rys. 15).



Rys 14. Struktury katalizatorów metaloorganicznych



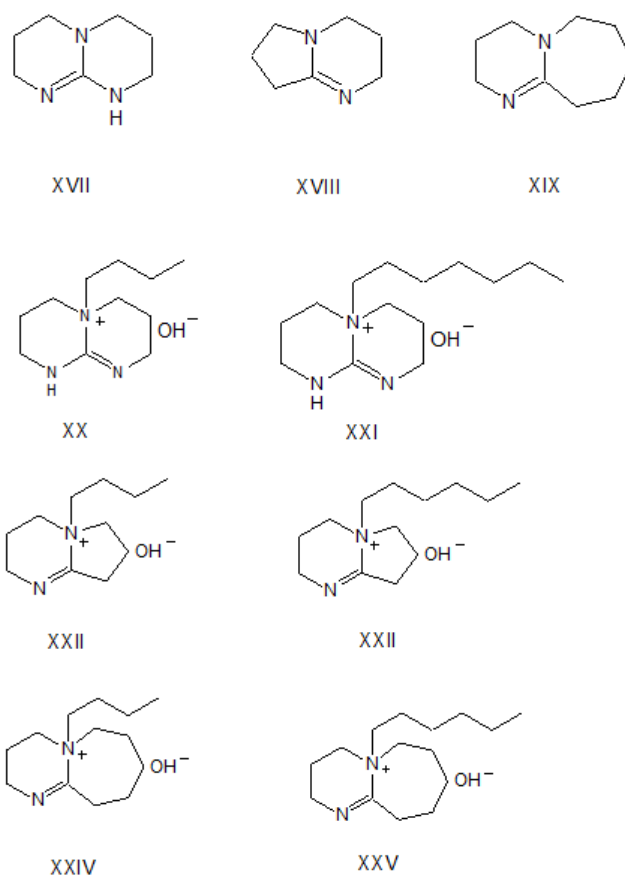
Rys 15. Struktury katalizatorów metaloorganicznych

4.1.2. Katalizatory superzasadowe i ciecze jonowe

Związki zasadowe są jednymi z najczęściej stosowanych katalizatorów w reakcjach transestryfikacji. Wykazują one wysoką aktywność w stosunkowo niskich temperaturach. Wadą tych katalizatorów jest podatność na działanie kwasów obecnych w środowisku reakcji. Znajdują zastosowanie między innymi jako katalizatory reakcji metanolizy triglicerydów [237], a także w syntezie polimerów [238].

Zastosowanie cieczy jonowych jako katalizatorów transestryfikacji między innymi w depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) jest przedmiotem szeroko zakrojonych badań. Zazwyczaj jako katalizatory stosowane są ciecze jonowe będące pochodnymi metyloimidazolu [210,239,240]. Stosowane są również ciecze jonowe oparte na „superzasadach” [241] oraz polimerowych cieczach jonowych [242]. Badania uprzednio przeprowadzone w ICSO „Blachownia” wykazały, że czwartorzędowe alkilowe wodorotlenki superzasad organicznych wykazują dobrą aktywność katalityczną w reakcji metanolizy olejów.

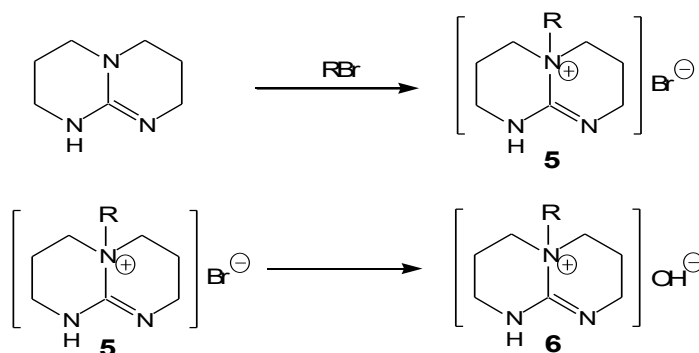
Biorąc pod uwagę informacje zawarte w literaturze naukowej jak i efekty badań własnych nad podobnymi procesami uznano, że zasadowe ciecze jonowe mogą spełniać rolę katalizatorów alkoholizy PET. W ramach przeprowadzonych prac wykorzystano następujące katalizatory superzasadowe: 1,5,7-diazabicyklo(4.4.0)dek-5-en (TBD) (**XVIII**), 1,5-diazabicyklo(4.3.0)non-5-en (**XIX**), 1,8-diazabicyklo(5.4.0)undek-7-en (**XX**), oraz ciecze jonowe: wodorotlenek butylowy 1,5-Diazabicyklo(4.3.0)non-5-enu (**XXI**), wodorotlenek heksylowy 1,5-Diazabicyklo(4.3.0)non-5-enu (**XXII**), wodorotlenek butylowy 1,5-diazabicyklo(4.3.0)non-5-enu (**XXIII**), wodorotlenek heksylowy 1,5-diazabicyklo(4.3.0)non-5-enu (**XXIV**), wodorotlenek butylowy 1,8-diazabicyklo(5.4.0)undek-7-enu (**XXV**), wodorotlenek heksylowy 1,8-diazabicyklo(5.4.0)undek-7-enu (**XXVI**) (Rysunek 16).



Rys 16. Katalizatory superzasadowe zastosowane w procesie alkoholizy

4.1.3. Synteza cieczy jonowych

Synteza nowych zasadowych cieczy jonowych oparta została na schemacie wykorzystywanym w syntezie cieczy jonowych bazujących na N-metyloimidazolu [243] (Rysunek 17).



Rys 17. Synteza cieczy jonowych

Syntezę bromków amin organicznych prowadzono poprzez wkraplanie odpowiedniego bromku alkilowego do roztworu aminy i cykloheksanu. Jest on dobrym rozpuszczalnikiem substratów i wykazuje praktyczny brak rozpuszczalności finalnych bromków. Synteza przebiega stosunkowo szybko, w czasie 6 godzin, w temperaturze 60°C. Uzyskany bromek oddzielono od rozpuszczalnika a następnie osuszono pod próżnią w temperaturze 50°C przez 6 godzin. Wydajności poszczególnych bromków przedstawiono w Tabeli 13.

Tabela 13. Synteza bromków guanidyn i amidyn

Ciecz jonowa	Wydajność [% m/m]
[TBD-C ₄]Br	93.9
[TBD-C ₆]Br	94.2
[DBN-C ₄]Br	98.1
[DBN-C ₆]Br	97.5
[DBU-C ₄]Br	92.9
[DBU-C ₆]Br	94.1

W warunkach syntezy prowadzonej w cykloheksanie jako rozpuszczalniku otrzymano bromki o czystości 99%, które wymagały dodatkowego oczyszczenia. Zgodnie z informacjami zawartymi w literaturze naukowej wymianę anionu Br⁻ na OH⁻ w cieczach jonowych można prowadzić w rozpuszczalnikach polarnych za pomocą KOH lub żywic jonowymiennych. Korzystniejsze jest jednak prowadzenie takiej wymiany w wodzie jako rozpuszczalniku w obecności anionowej żywicy jonowymiennej. Taką metodę opisuje Fukumoto dla imidazolowych cieczy jonowych [244]. Syntezę zasadowych cieczy jonowych: wodorotlenków alkilguanidyn i alkiloamidyn prowadzono w wodzie jako rozpuszczalniku z użyciem anionitu Lewatit MonoPlus MP 64. Zastosowano trzykrotny nadmiar molowy anionitu w stosunku do użytego bromku. Po odsączeniu jonitu i zatężeniu pod obniżonym ciśnieniem otrzymano wodorotlenki w postaci gęstych lepkich cieczy [245–250]. Wyniki syntezy wodorotlenków zestawiono w Tabeli 14.

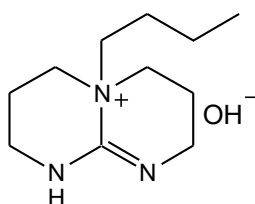
Tabela 14. Wydajność syntezy wodorotlenków guanidyn i amidyn

Ciecz jonowa	Wydajność [% m/m]
[TBD-C ₄]OH	90.2
[TBD-C ₆]OH	91.1
[DBN-C ₄]OH	88.9
[DBN-C ₆]OH	89.3
[DBU-C ₄]OH	90.3
[DBU-C ₆]OH	90.8

4.1.4. Charakterystyka zastosowanych katalizatorów superzasadowych

Wykonano analizy widm ¹H-NMR i ¹³C-NMR otrzymanych cieczy jonowych, a także przeprowadzono analizę z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR). Otrzymane ciecze jonowe zostały również zanalizowane z wykorzystaniem metody termogravimetrycznej (TG/DTG).

Wodorotlenek 1-butylo-1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dek-5-enu [TBD-C₄][OH]



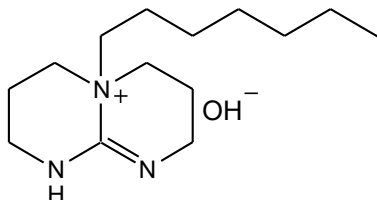
¹H-NMR(500MHz, DMSO-d₆)(ppm): 0.97(3H, t, J=7Hz, CH₂CH₃), 1.34-1.40(2H, m, CH₂CH₃), 1.55-1.60(2H, m, CH₂CH₂CH₂), 1.96-2.05(4H, m), 3.27-3.32(4H, m), 3.33-3.43(8H, m)

¹³C-NMR (120MHz, DMSO-d₆)(ppm): 14.4(CH₂CH₃), 21.0, 22.0, 22.2, 30.5, 39.3, 40.1, 47.7, 48.0, 50.9, 53.9, 152.1(N-CH₂-N)

FTIR (): 3300-3500 (N-H roz.), 2956-2871 (N+), 1595 (C-N def.), 1320 (C-N roz.), 1201, 1123, 1064, 1026, 900

Analiza elementarna: C = 61.88, H = 10.79, N = 19.72. Calc. for C₁₁ H₂₃ N₃ O (213.29): C = 61.94, H = 10.87, N = 19.69%.

Wodorotlenek 1-heheksylo-1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dek-5-enu [TBD-C₆][OH]



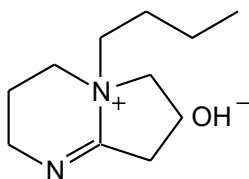
¹H-NMR(500MHz, DMSO-d₆)(ppm): 0.92(3H, t, J=7Hz, CH₂CH₃), 1.26-1.38(10H, m, CH₂CH₃), 1.56-1.73(2H, m, CH₂CH₂CH₂), 1.96-2.05(4H, m), 3.26-3.30(4H, m), 3.33-3.44(8H, m)

¹³C-NMR (120MHz, DMSO-d₆)(ppm): 14.5(CH₂CH₃), 22.0, 22.3, 23.8, 27.4, 28.3, 32.9, 39.3, 40.1, 45.9, 47.7, 51.1, 54.3, 160.4(N-CH₂-N)

FTIR (): 3300-3500 (N-H roz.), 2957-2870 (N+), 1592 (C-N def.), 1321 (C-N roz.), 1201, 1125, 1067, 1025, 901

Analiza elementarna: C = 64.61, H = 11.19, N = 17.52. Calc. for C₁₃ H₂₇ N₃ O (241.31): C = 64.70, H = 11.28, N = 17.40%.

Wodorotlenek 1-butylo-1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-enu [DBN-C₄][OH]



¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆)(ppm): 0.99(3H, t, J=7Hz, CH₂CH₃), 1.36-1.41(2H, m, CH₂CH₃), 1.64-1.69(2H, m, CH₂CH₂CH₂), 2.08-2.13(2H, m), 3.06(2H, t, J=8Hz), 3.30(1H, s, OH), 3.42-3.48(6H, m), 3.75(2H, t, J=7Hz)

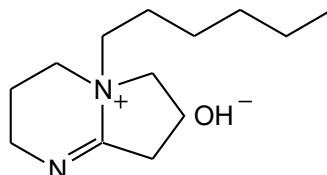
¹³C-NMR (120MHz, DMSO-d₆)(ppm): 14.2(CH₂CH₃), 19.4, 20.2, 23.7(CH₂CH₃), 31.5, 32.7(CH₂CH₂CH₂), 43.6, 45.8, 54.2 (N-CH₂), 55.5, 164.9(N-CH₂-N)

FTIR (): 3407, 2957-2873 (N+), 1668, 1538, 1465, 1316 (C-N roz.), 1217, 1115, 1088

930

Analiza elementarna: C = 66.40, H = 11.38, N = 14.18. Calc. for C₁₁ H₂₂ N₂ O (198.81): C = 66.45, H = 11.42, N = 14.08%.

Wodorotlenek 1-heksylo-1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-enu [DBN-C₆][OH]



¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆)(ppm): 0.99(3H, t, J=7Hz, CH₂CH₃), 1.36-1.41(2H, m, CH₂CH₃), 1.64-1.69(2H, m, CH₂CH₂CH₂), 2.08-2.13(2H, m), 3.06(2H, t, J=8Hz), 3.30(1H, s, OH), 3.42-3.48(6H, m), 3.75(2H, t, J=7Hz)

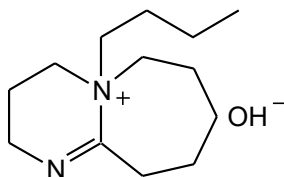
¹³C-NMR(120MHz, DMSO-d₆)(ppm): 14.2(CH₂CH₃), 19.6, 20.1, 20.9(CH₂CH₃), 30.6, 31.4(CH₂CH₂CH₂), 43.9, 45.7, 54.2 (N-CH₂), 55.7, 166.8(N-CH₂-N)

FTIR (>): 3403, 2955-2878 (N+), 1663, 1537, 1463, 1314 (C-N roz.), 1212, 1116, 1087

933

Analiza elementarna: C = 68.91, H = 11.52, N = 12.41. Calc. for C₁₃ H₂₆ N₂ O (226.33): C = 68.98, H = 11.58, N = 12.37%.

Wodorotlenek 1-butyl-1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-enu [DBU-C₄][OH]



¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆)(ppm): 0.99(3H, t, J=7Hz, CH₂CH₃), 1.36-1.44(6H, m, 3xCH₂), 1.62-1.68(4H, m), 1.72-1.78(2H, m), 1.78-1.84(2H, m), 2.05-2.11(2H, m), 2.91 (2H, t), 3.35(1H, s, OH), 3.52-3.58(6H, m), 3.68(2H, t, J=8Hz)

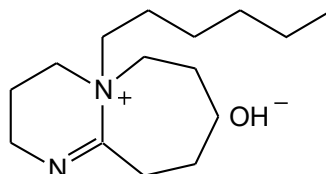
¹³C-NMR (120MHz, DMSO-d₆) (ppm):14.2(CH₂CH₃), 20.9(CH₂CH₃), 21.3, 24.4, 27.2, 29.1 29.7(CH₂CH₂CH₂), 31.9, 48.4, 50.3, 54.9, 55.1, 56.1(N-CH₂-butyl), 165.2(N-C-N).

FTIR (): 3403, 2930-2859 (N+), 1620, 1528, 1447, 1327 (C-N roz.), 1227, 1121, 1080

918, 855

Analiza elementarna: C = 68.88, H = 11.50, N = 12.45. Calc. for C₁₃ H₂₆ N₂ O (226.33): C = 68.98, H = 11.58, N = 12.37%.

Wodorotlenek 1-heksylo-1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-enu [DBU-C₆][OH]



¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆)(ppm): 0.99(3H, t, J=7Hz, CH₂CH₃), 1.37-1.42(6H, m, 3xCH₂-heksyl), 1.61-1.70(4H, m), 1.75(2H, m), 1.80(2H, m), 2.10(2H, m), 3.34(1H, s, OH), 3.51-3.58(6H, m), 3.68(2H, t, J=8Hz)

¹³C-NMR (120MHz, DMSO-d₆)(ppm): 14.5(CH₂CH₃), 20.9, 21.3, 23.7(CH₂CH₃), 24.3, 24.4, 27.3, 29.8, 32.7(CH₂CH₂CH₂), 48.4, 50.4, 54.9, 55.1, 56.1(N-CH₂), 162.1(N-CH₂-N)

FTIR (): 3408, 2935-2864 (N+), 1623, 1535, 1443, 1322 (C-N roz.), 1220, 1126, 1081

915, 850

Analiza elementarna: C = 70.77, H = 11.79, N = 11.16. Calc. for C₁₅ H₃₀ N₂ O (254.37): C = 70.82, H = 11.88, N = 11.01%

Przykładowe widma ¹H NMR oraz ¹³C NMR otrzymanych cieczy jonowych przedstawiono na Rysunkach 19 – 24.

¹H NMR.

W przypadku [TBD-C₄][OH] sygnał odpowiadający protonom grupy metylowej butylu obserwowany jest jako tryplet przy 0,97 ppm (J = 7 Hz), podczas gdy w analogicznym związku heksylowym ([TBD-C₆][OH]) przesunięty jest do 0,92 ppm. W widmie [DBN-C₄][OH] i [DBU-C₆][OH] ten sygnał rejestrowano przy ~0,77–0,81 ppm, natomiast w przypadku pochodnych heksylowych – 0,78 ppm.

Wydłużenie łańcucha bocznego z C₄ do C₆ powoduje zwiększenie liczby sygnałów w zakresie 1,0–1,4 ppm, które odpowiadają grupom metylowym i metylowym wewnętrznym. W przypadku [TBD-C₆][OH] obserwuje się multiplet dla 10 protonów (1,26–1,38 ppm), natomiast dla [DBN-C₆][OH] i [DBU-C₆][OH] pasma w podobnym zakresie obejmują sygnały CH₂ w liczbie zgodnej z wydłużonym łańcuchem.

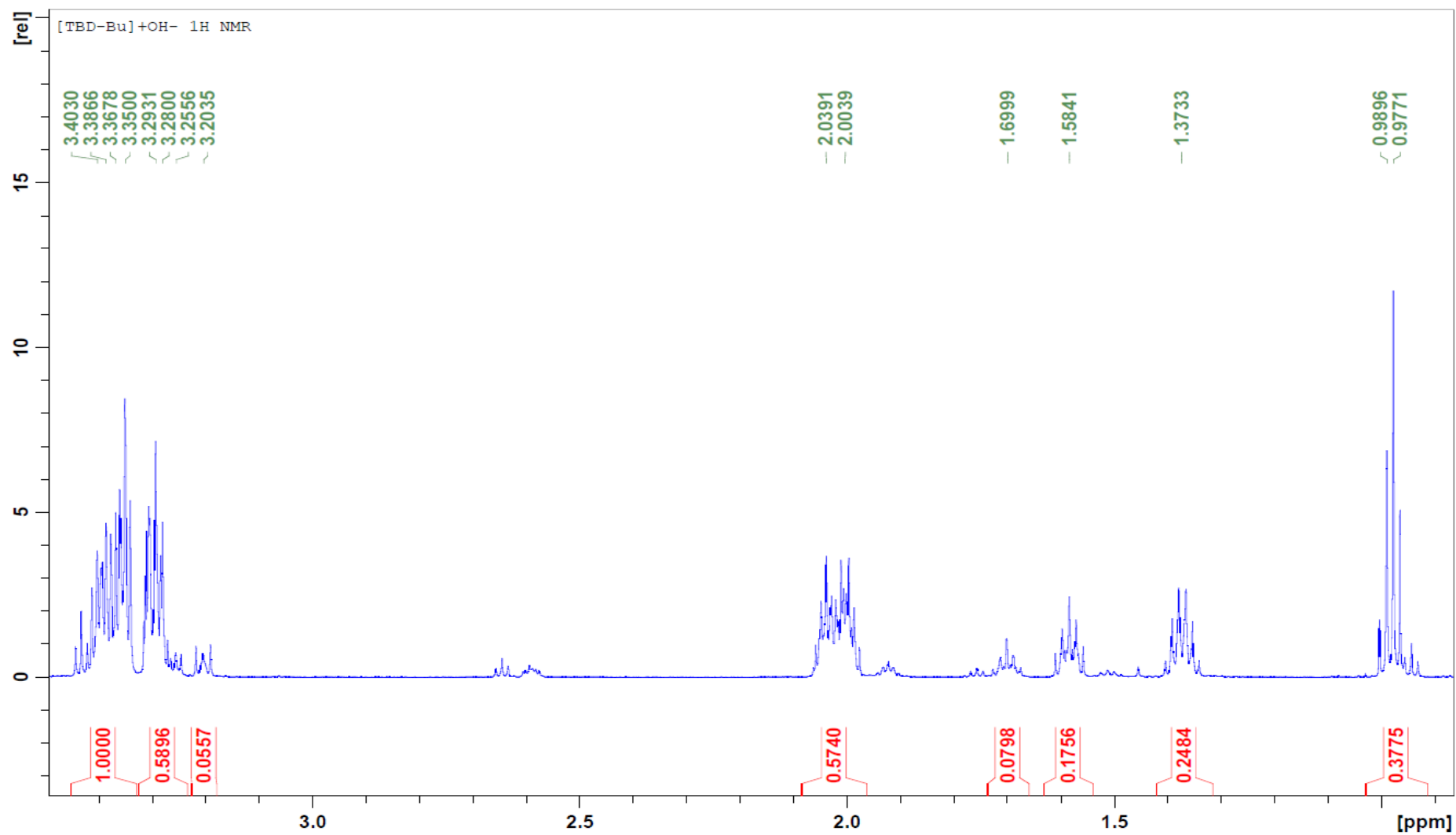
Charakterystyczne sygnały w zakresie 1,9–3,4 ppm pochodzące od protonów w rdzeniu bicyklicznym różnią się zależnie od struktury: w przypadku [TBD-C₄][OH] i [TBD-C₆][OH] widoczne są liczne sygnały multipletowe (1,96–3,43 ppm), podczas gdy w pochodnych DBN i DBU sygnały są wyraźniej rozdzielone i przypisane do określonych protonów (np. H₂, H₉, H₁₁).

¹³C NMR.

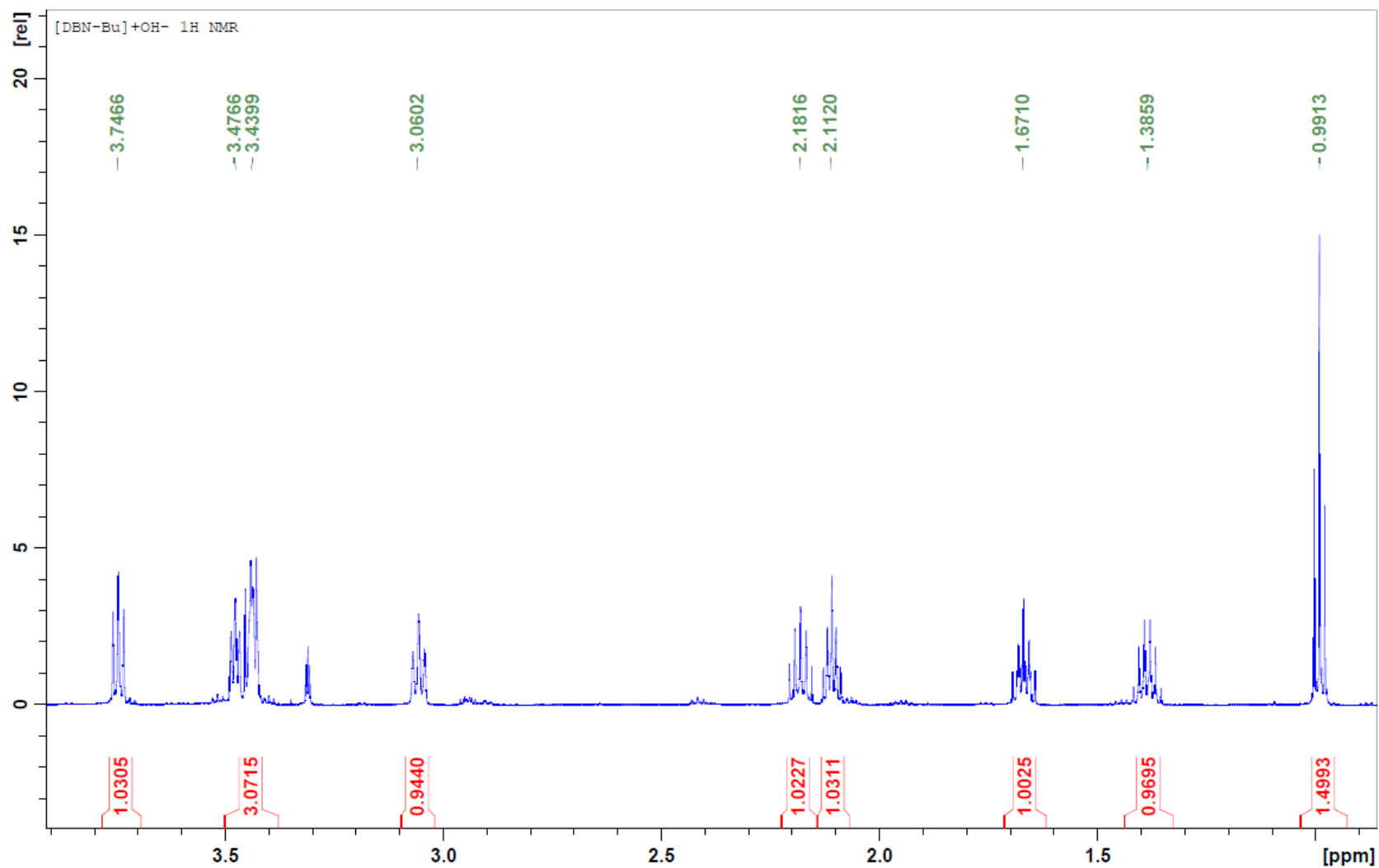
Wszystkie badane związki wykazują sygnały w zakresie 14–15 ppm przypisane atomom węgla grupy metylowej łańcucha alkilowego (np. 14,4 ppm dla [TBD-C₄][OH], 14,5 ppm dla [TBD-C₆][OH], 13,4 ppm dla [DBN-C₄][OH]).

Wydłużenie łańcucha (heksyl zamiast butylu) skutkuje pojawieniem się dodatkowych sygnałów odpowiadających kolejnym grupom CH₂ (22–32 ppm).

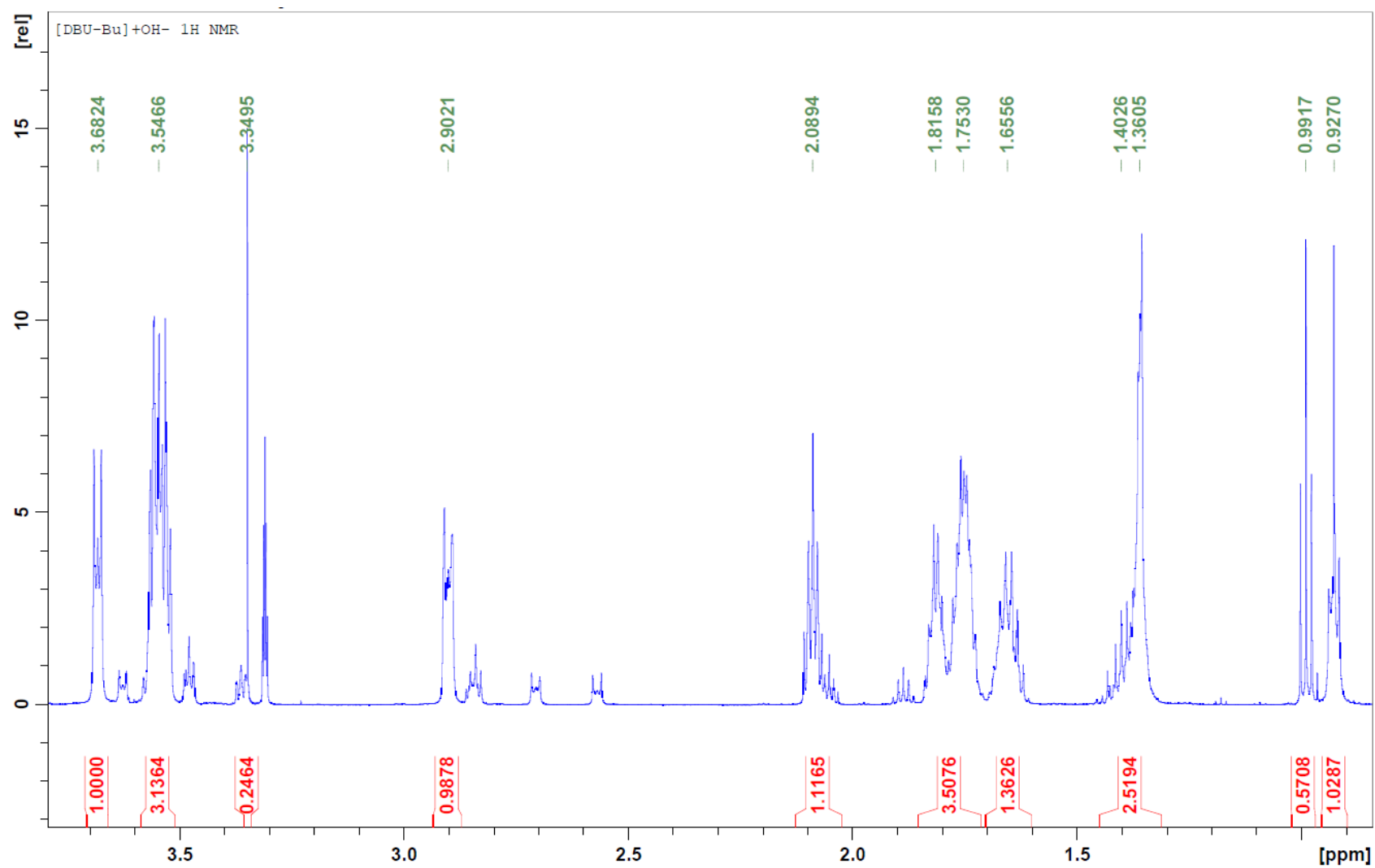
W związkach typu TBD sygnał charakterystyczny dla atomu C-4 (wiązanie N–CH₂–N) występuje przy 152,1 ppm dla [TBD-C₄][OH] i 155,2 ppm dla [TBD-C₆][OH]. W analogach DBN i DBU przesunięcia dla atomów C w rdzeniu bicyklicznym obserwuje się powyżej 176 ppm (177,7 ppm dla [DBN-C₄][OH], 178,2 ppm dla [DBU-C₄][OH], 178,4 ppm dla [DBU-C₆][OH]), co potwierdza różnice strukturalne wynikające z innej ramy heterocyklicznej.



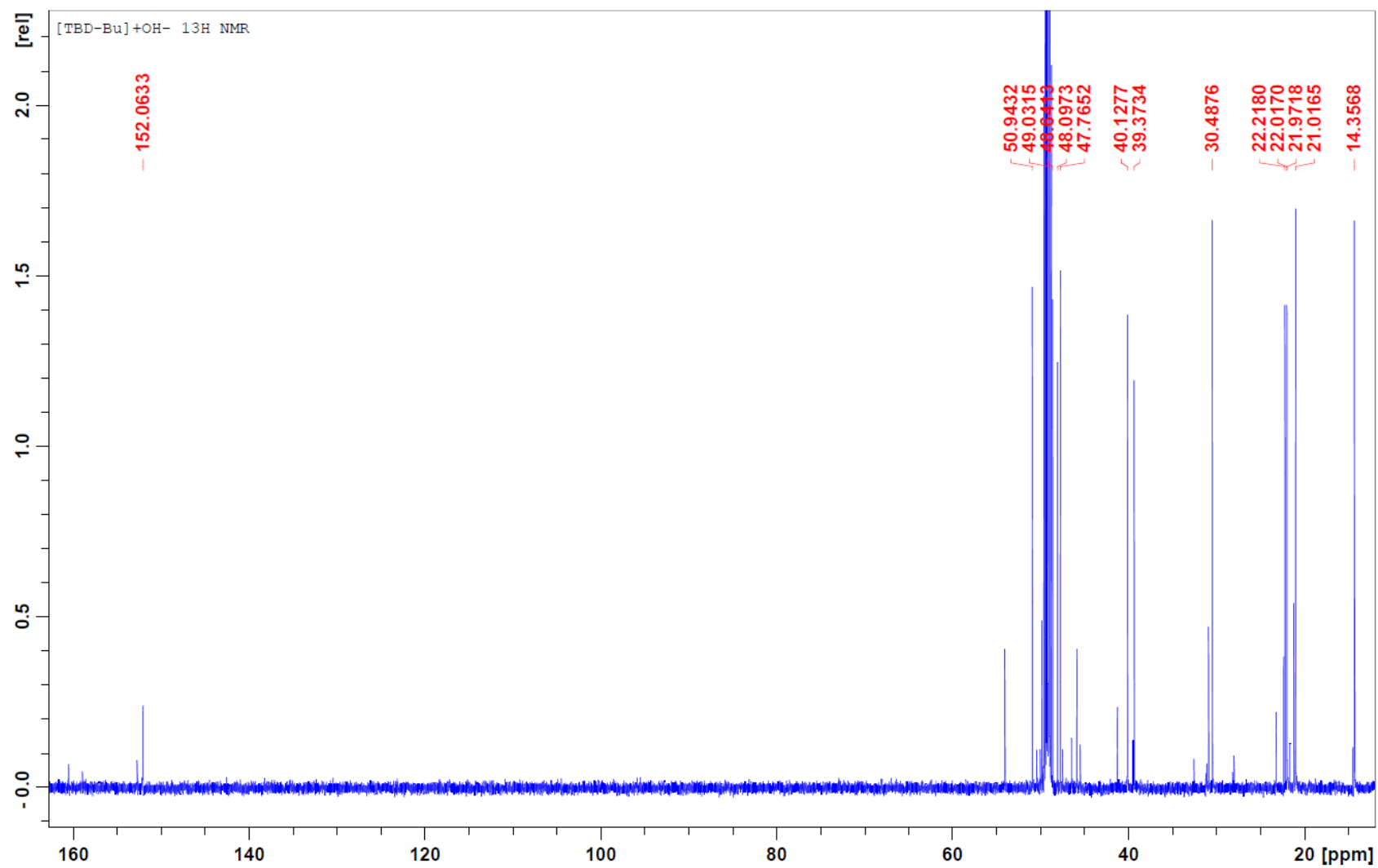
Rys 18. Widmo ^1H NMR cieczy jonowej [TBD C_4] [OH]



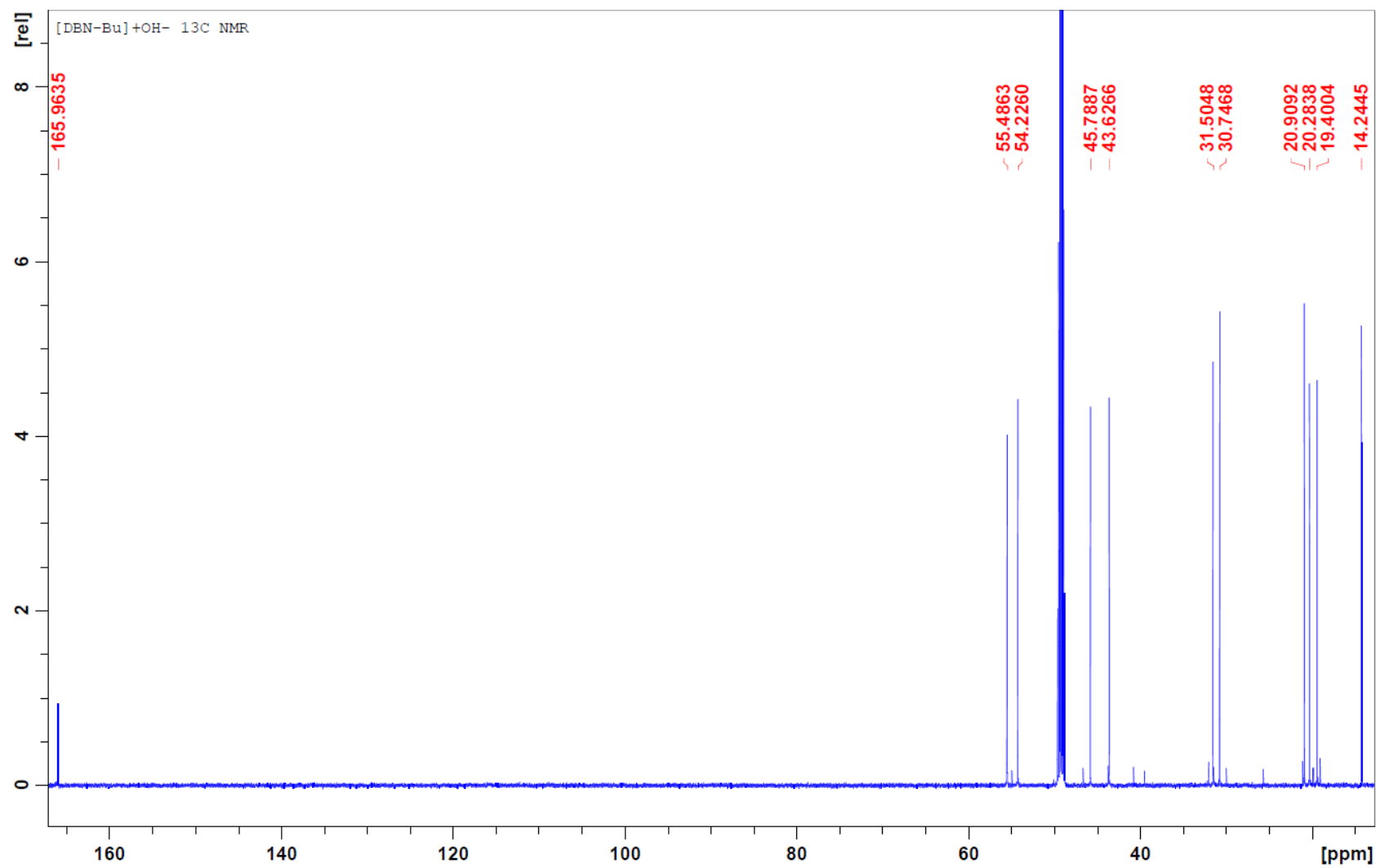
Rys 19. Widmo ^1H NMR cieczy jonowej [DBN C₄] [OH]



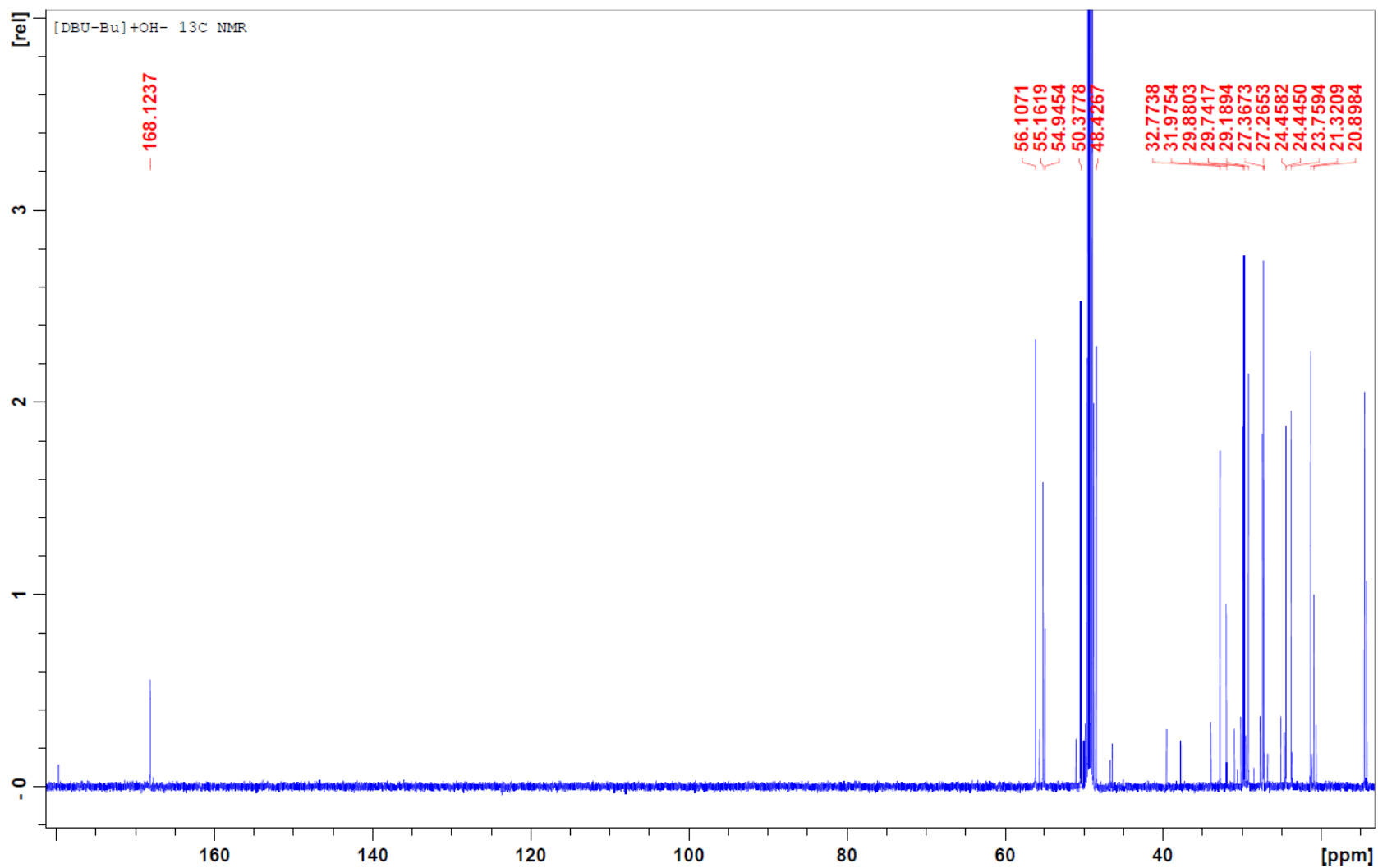
Rys 20. Widmo ^1H NMR cieczy jonowej [DBU C_4] [OH]



Rys 21. Widmo ^{13}C NMR cieczy jonowej [TBD C_4] [OH]



Rys 22. Widmo ^{13}C NMR cieczy jonowej [DBN C₄] [OH]



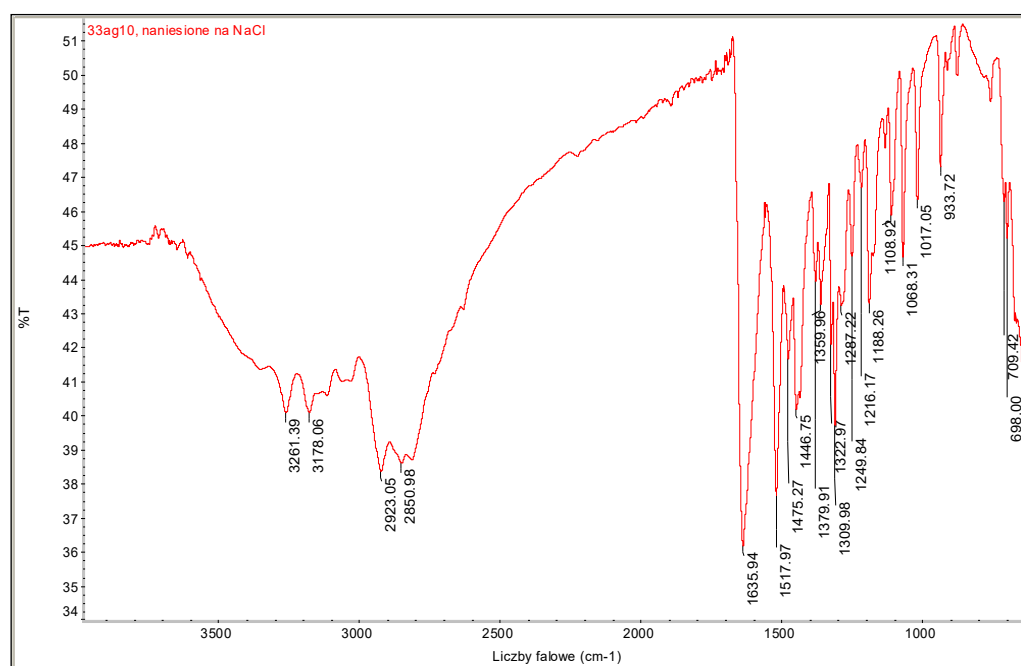
Rys 23. Widmo ^{13}C NMR cieczy jonowej $[\text{DBU C}_4]^+ [\text{OH}]^-$

Analiza elementarna.

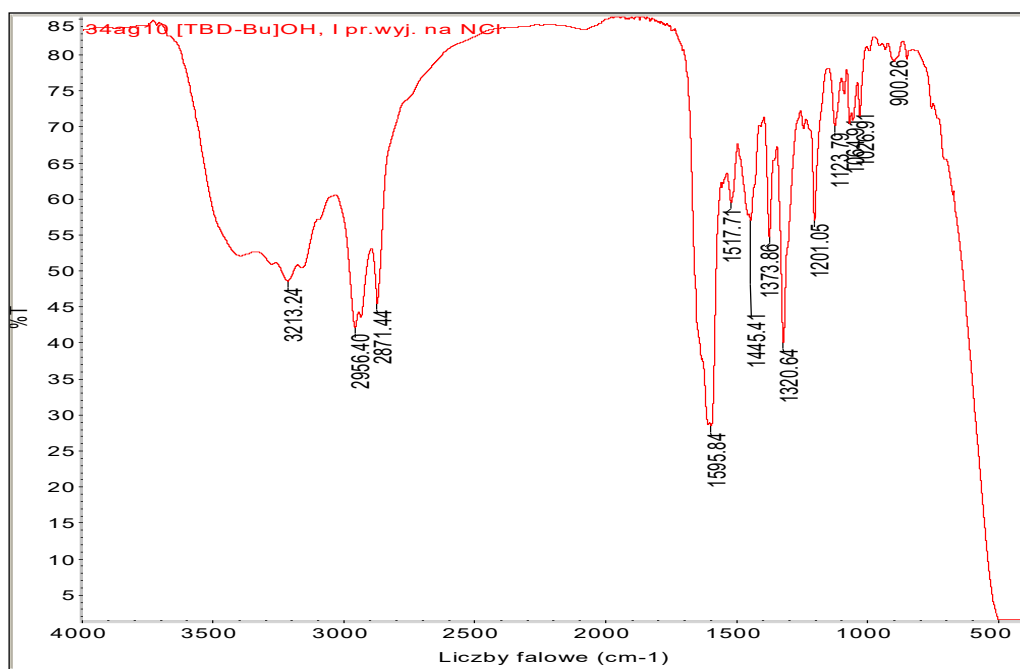
Otrzymane wyniki są w bardzo dobrym dopasowaniu do wartości teoretycznych, co potwierdza poprawną syntezę i wysoką czystość produktów. Dla przykładu [TBD-C₄][OH] wykazał zawartość C = 61,88% (teor. 61,94%), H = 10,79% (teor. 10,87%), N = 19,72% (teor. 19,69%), a [DBU-C₆][OH] – C = 70,77% (teor. 70,82%), H = 11,79% (teor. 11,88%), N = 11,16% (teor. 11,01%).

FT-IR

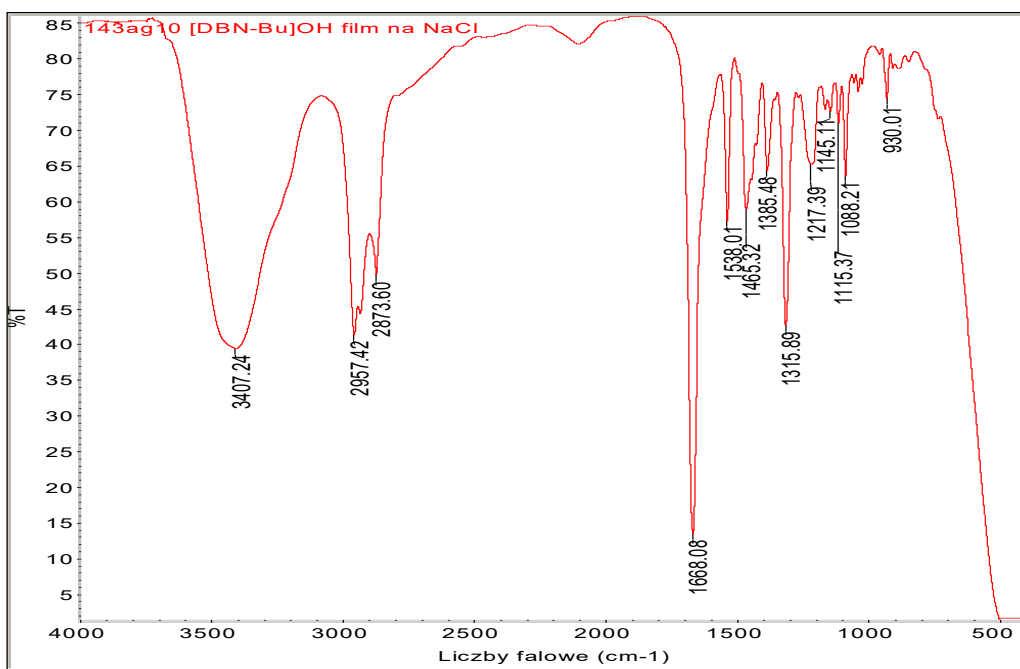
W porównaniu do wolnego TBD (Rysunek 24) na widmie wodorotlenku pojawia się charakterystyczne dla grupy OH szerokie pasmo przy $\nu = 3400\text{ cm}^{-1}$. Pasma przy $\nu = 1636\text{ cm}^{-1}$ (C-N) przesuwa się do $\nu = 1595\text{ cm}^{-1}$ co ma związek z czwartorzędowaniem atomu 1-N. Na Rysunkach 25-28 zamieszczono widma FTIR cieczy jonowych (bromki) otrzymanych z 1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-enu (DBN), 1,8-diazabicyklo [5.4.0]undek-7-enu (DBU) i 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu. Pasma przypisane grupom hydroksylowym (–OH) i protonowanym azotom (N⁺–H) występują odpowiednio w zakresie $3400\text{--}3420\text{ cm}^{-1}$ (OH) i $2930\text{--}2957\text{ cm}^{-1}$ (N⁺). W przypadku pochodnych DBN i DBU dodatkowo widoczne są charakterystyczne pasma wiązania C=N w zakresie $1620\text{--}1668\text{ cm}^{-1}$, nieobecne w analogach TBD.



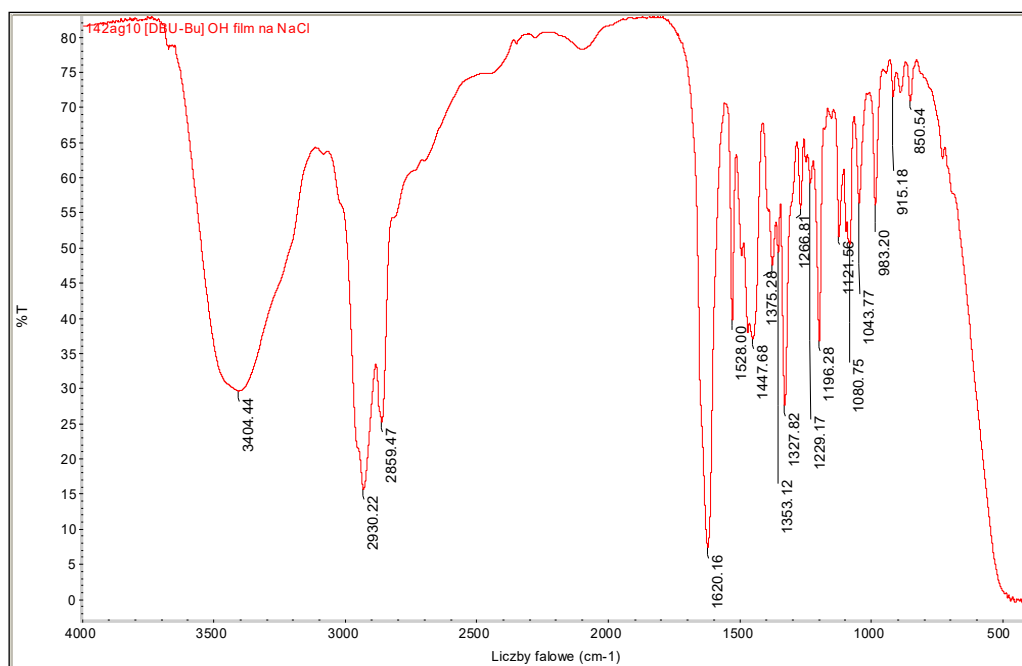
Rys 24. Widmo FTIR 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu (TBD)



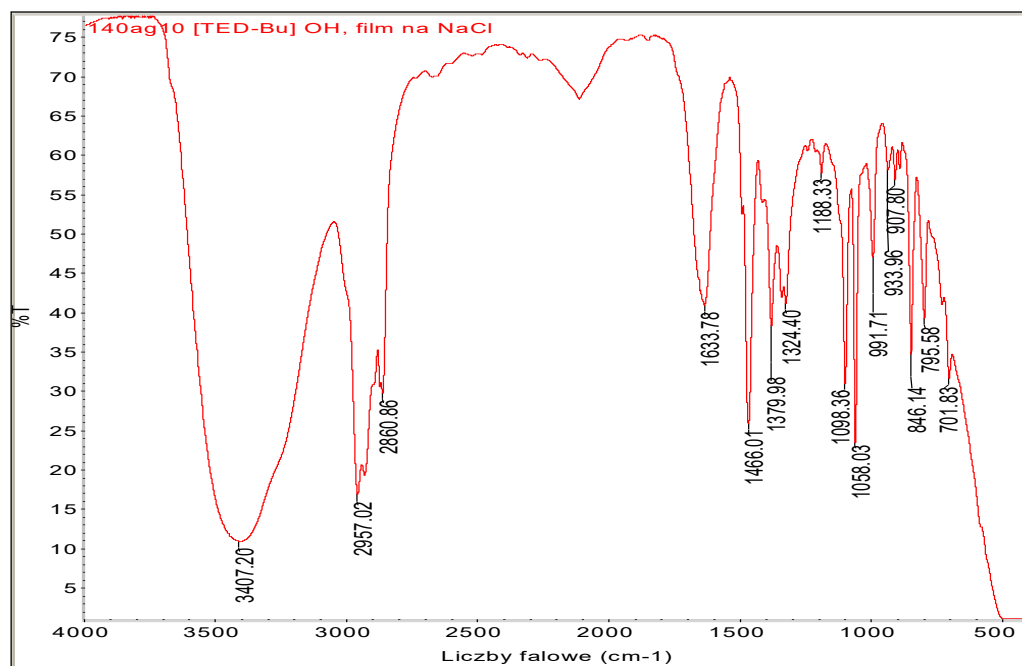
Rys 25. Widmo FTIR [TBD-Bu][OH]



Rys 26. Widmo FTIR [DBN-Bu][OH]



Rys 27. Widmo FTIR [DBU-Bu][OH]



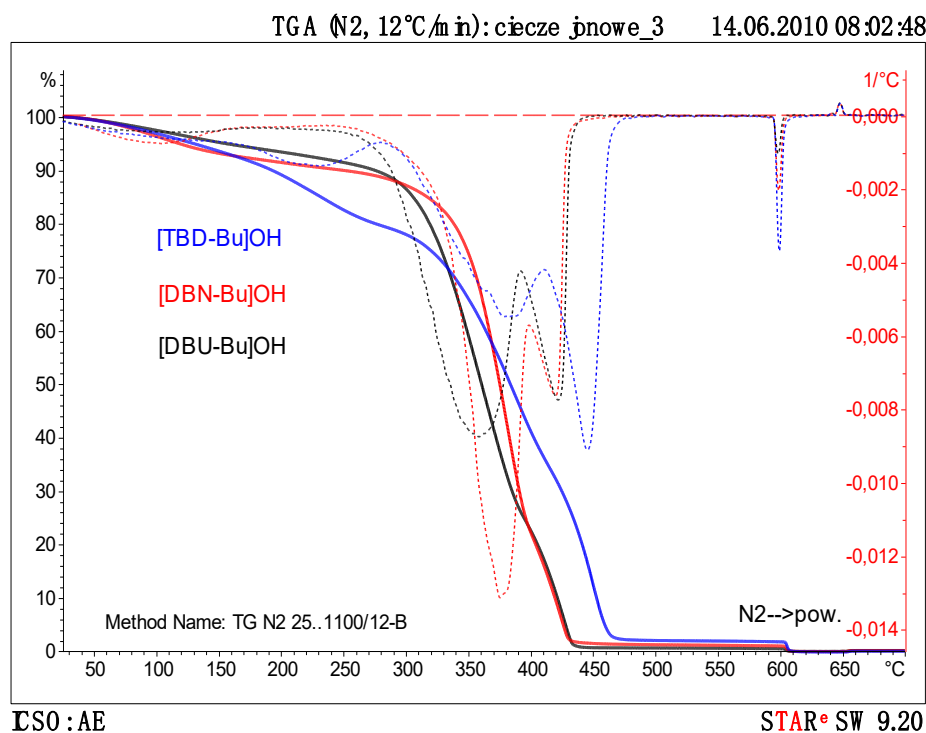
Rys 28. Widmo FTIR [TED-Bu][OH]

Wszystkie ciecze jonowe charakteryzowały się temperaturą topnienia powyżej 0°C. Dla otrzymanych cieczy jonowych wykonano analizę termogravimetryczną. Analiza ta miała na celu porównanie charakterystyki TG nowych cieczy jonowych z opisanymi w literaturze danymi dla standardowych cieczy jonowych, np. [bmim]X (X= BF₄, PF₆) [251].

Analiza termiczna nowych cieczy jonowych została przeprowadzona metodą TG/DTG. Odporność termiczna cieczy jonowych zależy przede wszystkim od postaci anionu i kationu. Dla imidazoliniowych cieczy jonowych, wysoką odporność termiczną, sięgającą 400°C posiadają ciecze jonowe zawierające aniony BF_4 , PF_6 i Tf_2N . Z kolei obecność anionów halogenkowych obniża temperaturę rozkładu do poziomu 250-300°C [252]. Jeszcze niższe wartości (200-250°C) odnotowano dla cieczy jonowych zawierających aniony o charakterze zasadowym (aminokwasy) [253].

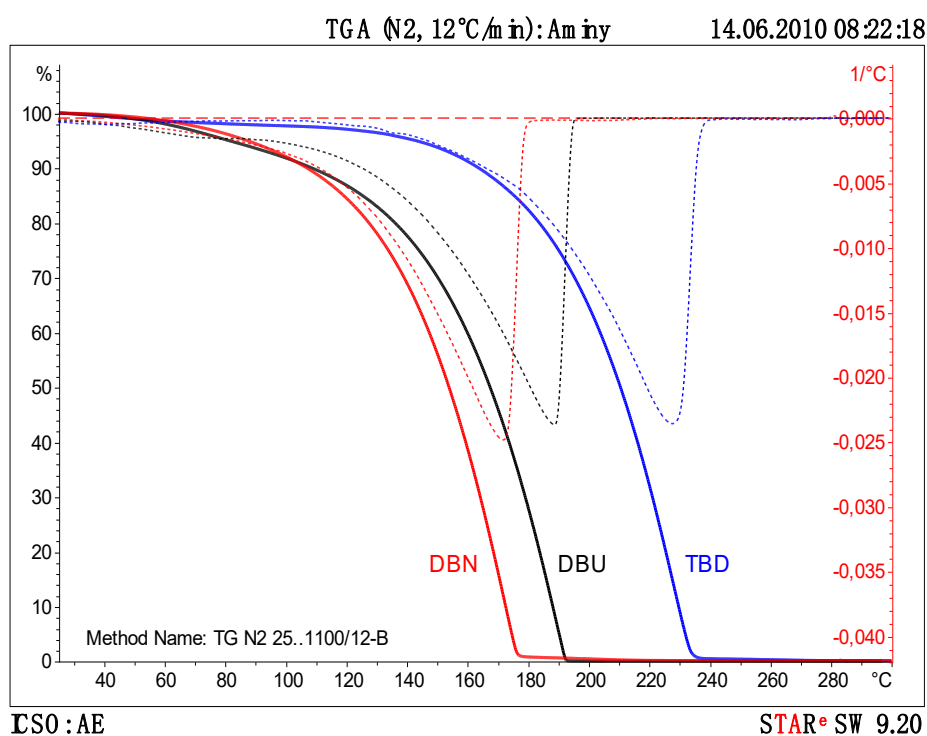
Dotychczas nie opublikowano badań odporności termicznej cieczy jonowych zawierających anion OH . Można jednak przypuszczać, że ze względu na wysoką zasadowość kationu oraz obecność niewielkich ilości wody (wynikających z właściwości higroskopijnych tych układów), proces ich rozkładu będzie przebiegał w sposób charakterystyczny dla czwartorzędowych soli amoniowych (mechanizm Hoffmann).

Na Rysunku 29 przedstawiono krzywe TG/TGA dla cieczy jonowych $[\text{TBD-Bu}]\text{OH}$, $[\text{DBN-Bu}]\text{OH}$ i $[\text{DBU-Bu}]\text{OH}$, natomiast na Rysunku 30 – krzywe dla wyjściowych amin, stanowiących surowce do ich syntezy. Porównanie charakteru i przebiegu tych krzywych z danymi literaturowymi dla klasycznych cieczy jonowych np. $[\text{bmim}]\text{BF}_4$, wskazuje na istotne różnice w stabilności termicznej [254].



Rys 29. Krzywe TG/DTG dla [TBD-C₄]OH, [DBN-C₄]OH i [DBU-C₄]OH

W temperaturze ok. 100°C zaobserwowano ubytek masy, wynikający z obecności wody w badanych próbkach. Zarówno półprodukty (bromki), jak i końcowe wodorotlenki wykazują bardzo dobrą rozpuszczalność w wodzie oraz wysoką higroskopijność, co znacznie utrudnia ich dokładne osuszanie. Oznaczona zawartość wody wynosiła od 7 do 9 % mas. Proces rozkładu termicznego nowych cieczy jonowych przebiegał dwuetapowo w przedziale temperatur 280-450°C. Całkowity rozkład następował w temperaturze ok. 450°C, natomiast w temperaturze ok. 600°C obserwowano rozkład (spalenie) zwęglonej pozostałości. Przyjmując za początek rozkładu pik odpowiadający pierwszemu etapowi, wyznaczono wartości To (onset), Td (rozkładu) i zestawiono w Tabeli 15.



Rys 30. Krzywe TG/DTG dla TBD, DBN i DBU

Tabela 15. Wartości Tonset i Tdecomp nowych cieczy jonowych

Ciecz jonowa	T _o , [°C]	T _d , [°C]	Pozost. [% m/m]
[TBD-C ₄]OH	287.3	386.8	2.12
[TBD-C ₆]OH	288.1	389.5	2.08
[DBN-C ₄]OH	329.9	379.9	1.17
[DBN-C ₆]OH	329.7	378.9	1.12
[DBU-C ₄]OH	285.5	362.2	0.62
[DBU-C ₆]OH	286.2	362.8	0.65

4.2. Alkoholiza odpadowego PET

Przeprowadzono próby depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) z wykorzystaniem wybranych katalizatorów, w celu wytypowania najbardziej aktywnych układów katalitycznych. W badaniach zastosowano katalizatory metaloorganiczne, superzasady organiczne oraz ciecze jonowe otrzymane w Sieci Badawczej Łukasiewicz Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”. Skład mieszaniny poreakcyjnej analizowano techniką chromatografii gazowej, natomiast identyfikację poszczególnych składników mieszaniny przeprowadzono przy użyciu metody GC-MS. Wydajność reakcji obliczano ze wzoru:

$$Y_{\text{PET}}[\%] = \left(\frac{m_{\text{T}}/M_{\text{T}}}{m_{\text{PET}}/M_{\text{PET}}} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

Gdzie m_{T} – masa tereftalanu [g]

M_{T} – masa molowa tereftalanu [g]

M_{PET} – początkowa masa PET [g]

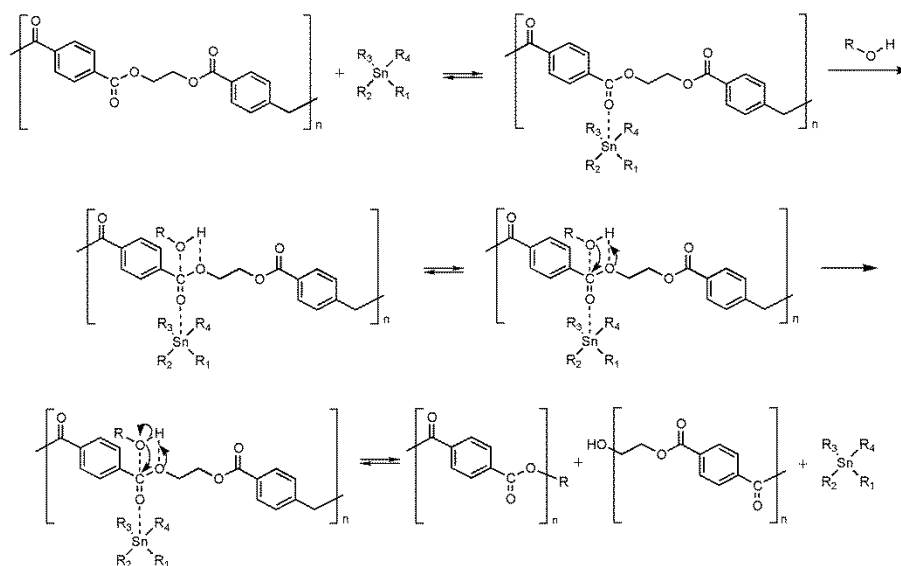
M_{T} – masa molowa jednostki powtarzalnej PET – 192 [g/mol]

Jako surowiec zastosowano odpadowy poli(tereftalan etylenu) typu „mix”, stanowiący frakcję o najniższym stopniu oczyszczenia. Surowiec ten nie był segregowany

pod względem barwy i zawierał zanieczyszczenia w postaci innych polimerów, pochodzących z różnych elementów opakowań jak etykiety czy nakrętki.

Reakcja alkoholizy PET stanowi proces transestryfikacji, którego mechanizm zależy od rodzaju zastosowanego katalizatora. W przypadku użycia kwasu Lewisa lub katalizatora zasadowego proces przebiega według dwóch odmiennych mechanizmów. Mechanizm reakcji alkoholizy katalizowanej kwasem Lewisa zaproponował Casas i współpracownicy [255]. W cytowanej publikacji przedstawiono mechanizm transestryfikacji olejów roślinnych katalizowanej cyanoorganicznymi kwasami Lewisa. Autorzy zastosowali octan cyny, chlorek cyny, 2-etyloheksanian cyny oraz stearynian cyny w reakcjach metanolizy.

Na Rysunku 31 przedstawiono analogiczny mechanizm dla alkoholizy PET. W początkowym etapie reakcji atom tlenu z grupy karbonylowej tworzy wiązanie koordynacyjne z wolnymi orbitalami atomu cyny, które pełnią rolę centrów kwasowych Lewisa. Prowadzi to do zwiększenia elektrofilowości atomu węgla grupy karbonylowej, co z kolei ułatwia atak nukleofilowy. Istotnym czynnikiem pozostaje dostępność centrum reakcyjnego dla cząsteczek alkoholu, co ma szczególne znaczenie w przypadku alkoholi wyższych, takich jak 2-etyloheksanol.



Rys 31. Mechanizm alkoholizy katalizowany kwasem Lewisa

4.2.1. Alkoholiza alkoholem izopropylowym oraz n-butylovym

Proces prowadzono w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 0,5 dm³, wyposażonym w układ regulacji temperatury, mieszadło mechaniczne oraz system kontroli ciśnienia. Do reaktora wprowadzano surowce wraz z katalizatorem, a następnie zawartość ogrzewano do zadanej temperatury. Próbkę do analiz pobierano po 1, 3 i 6 godzinach procesu, wykorzystując próbnik do poboru próbek pod ciśnieniem. Wyniki dla alkoholu izopropylowego zestawiono w Tabelach 16 – 22, a dla alkoholu n-butylovego w Tabelach 23-29.

Jako wzorcowy katalizator alkoholizy poli(tereftalanu etylenu) zastosowano octan cynku, znany z dobrej aktywności katalitycznej w reakcjach depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) z użyciem niższych alkoholi, takich jak metanol, etanol czy glikol etylenowy. Założono, że również w przypadku izopropanolu katalizator ten będzie wykazywał dobrą aktywność katalityczną. Octan cynku zastosowano w formie uwodnionej. W wyniku procesu alkoholizy otrzymano mieszaninę poreakcyjną zawierającą nieznaczną ilość fazy stałej, pochodzącej z zanieczyszczeń obecnych w surowcu. Zanieczyszczenia te występowały w postaci drobnej zawiesiny utrzymującej się w roztworze przez długi czas. Ponadto w mieszaninie poreakcyjnej stwierdzono obecność kwasu tereftalowego, występującego w postaci białego, nierozpuszczalnego osadu. Zaobserwowano również znaczne ilości produktów ubocznych (Tabela 18), w szczególności estru kwasu tereftalowego alkoholu izopropylowego i glikolu etylenowego (izomer 7), co wskazuje na niepełną degradację PET. Zawartość tego związku zależała od ilości zastosowanego alkoholu izopropylowego - wraz ze wzrostem jego nadmiaru zmniejszała się w produkcie końcowym.

Katalizatory metaloorganiczne (Tabela 16-18) stanowią grupę związków, o dobrej aktywności w reakcjach transestryfikacji. W przeprowadzonych badaniach wykorzystano szeroki wachlarz tego typu katalizatorów, aby ocenić ich skuteczność w procesie alkoholizy PET alkoholem izopropylowym. Wszystkie badane katalizatory cynoorganiczne wykazały dobrą aktywność katalityczną, umożliwiającą efektywną depolimeryzację poli(tereftalanu etylenu). Uzyskane mieszaniny poreakcyjne miały ciekłą postać, z niewielką ilością osadu, który najprawdopodobniej pochodził z zanieczyszczeń obecnych

w odpadowym PET. Zastosowany surowiec stanowił rzeczywisty odpad pochodzący od firmy zajmującej się przetwarzaniem opakowań PET i zawierał pozostałości etykiet oraz części nakrętek wykonanych z poliolefin, które nie biorą udziału w reakcji alkoholizy. W pierwszej godzinie reakcji zawartość głównego produktu w mieszaninie reakcyjnej przekraczała 20% mas. dla katalizatorów **I – IV** oraz **VI – IX**. Niższe stężenie głównego produktu uzyskano jedynie w wyniku reakcji prowadzonej z wykorzystaniem diocetanu dibutylocyny (**V**). Wraz z postępem czasu reakcji stężenie tereftalanu diizopropylu stopniowo wzrastało, osiągając maksymalnie 38,9 % mas. w przypadku katalizatora **IV**. Ogólnie, uzyskane wydajności dla katalizatorów cynoorganicznych przekraczały 20%, przy czym najniższą wartość odnotowano dla katalizatora **VII**, a najwyższą dla katalizatora **IV**. W przypadku katalizatora **VIII** zaobserwowano intensywny, nieprzyjemny zapach produktu końcowego. Wynikało to z faktu, że zastosowany katalizator jest związkiem zawierającym siarkę w cząsteczce, a jego rozkład w czasie reakcji prowadzi do powstania mieszaniny o charakterystycznym zapachu.

Pozostałe katalizatory metaloorganiczne wykazywały aktywność katalityczną niższą lub porównywalną do katalizatorów cynoorganicznych. Spośród tej grupy najwyższe wydajności tereftalanu diizopropylu uzyskano w przypadku zastosowania 2-etyloheksanianu cynku (**X**), 2-etyloheksanianu manganu (**XI**) oraz neodekalianu cynku (**XIV**), osiągając odpowiednio wartości 72,3, 70,1, oraz 65,4%. Otrzymane w tych warunkach produkty miały postać ciekłą, lekko mętną. Mieszaniny poreakcyjne uzyskane z wykorzystaniem katalizatorów (**XII**, **XIII**, **XV**, **XVI**) charakteryzowały się znacznie niższą zawartością tereftalanu diizopropylu. Zawierały one także fazę stałą, w której obecne były częściowo zdegradowane łańcuchy polimeru oraz inne półprodukty reakcji alkoholizy.

Tabela 16. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izopropylowego oraz szczawianu cyny, bis(2-etyloheksanianu) cyny tlenku monobutylocyny, monobutylo tris(2-etyloheksanianu) cyny, dioctanu dibutylocyny i tlenku dibutylocyny jako katalizatora

	I			II			III			IV			V			VI		
Katalizator	szczawian cyny			bis(2-etyloheksanian) cyny			tlenek monobutylocyny			monobutylo tris(2-etyloheksanian) cyny			dioctan dibutylocyny			tlenek dibutylocyny		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]																		
Izopropanol	48,1	39,8	34,1	48,7	46,8	40,0	48,2	41,6	25,1	54,0	46,7	35,2	63,3	47,6	38,6	44,6	43,2	32,2
Glikol etylenowy	7,3	8,3	9,0	6,6	7,3	8,0	7,0	8,3	9,7	5,6	8,4	9,5	5,9	8,1	9,0	8,0	8,0	9,1
TFDIPr	24,2	28,2	30,6	21,7	24,7	27,6	23,9	27,3	34,8	25,6	29,8	38,9	15,5	26,6	33,3	25,8	26,5	31,2
Pozostałe	20,5	23,8	26,3	23,0	21,2	24,4	20,8	22,8	30,4	14,8	15,1	16,5	15,3	17,7	19,2	21,6	22,4	27,6
Wydajność [%]	69,5			62,1			74,1			82,9			70,9			67,8		

Tabela 17. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izopropylowego oraz dilaurynianu dibutylocyny, dibutylohydroksytioglicerolanu cyny, tlenku dioktylocyny, 2-etyloheksanianu cynku, 2-etyloheksanianu manganu i 2-etyloheksanianu kobaltu jako katalizatora

	VII			VIII			IX			X			XI			XII		
Katalizator	dilaurynian dibutylocyny			dibutylohydroksytioglicerolan cyny			tlenek dioktylocyny			2-etyloheksanian cynku			2-etyloheksanian manganu			2-etyloheksanian kobaltu		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]																		
Izopropanol	53,3	50,3	42,1	49,1	51,0	37,1	62,9	49,4	37,6	19,0	28,5	14,9	19,4	30,0	15,8	58,6	54,2	41,5
Glikol etylenowy	6,1	7,0	7,9	4,6	0,0	8,5	4,7	3,7	8,4	4,0	7,0	10,2	3,6	6,3	9,3	4,1	5,5	7,9
TFDIPr	20,0	22,8	26,7	15,2	20,8	27,9	16,8	23,6	33,3	13,3	22,4	34,2	11,9	21,0	33,1	12,7	17,6	26,4
Pozostałe	20,6	20,0	23,4	31,1	28,2	26,6	15,6	23,4	20,8	63,8	42,2	40,7	65,1	42,8	41,8	24,6	22,7	24,3
Wydajność [%]	56,4			61,7			73,3			75,2			61,9			54,3		

Tabela 18. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izopropylowego oraz 2-etyloheksanianu cyrkonu, neodekadianu cynku, neodekadianu bizmutu, tetrabutylotytanianu i octanu cynku jako katalizatora

	XIII			XIV			XV			XVI			XVII		
Katalizator	2-etyloheksanian cyrkonu			neodekadian cynku			neodekadian bizmutu			tetrabutylotytanian			octan cynku		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]															
Izopropanol	2,0	0,0	36,6	45,9	38,1	33,4	58,0	41,4	18,8	65,2	62,7	61,4	61,16	67,1	36,45
Glikol etylenowy	3,8	2,4	3,4	7,4	8,2	9,1	2,4	4,5	8,1	4,3	5,1	5,9	2,18	4,35	7,82
TFDIPr	4,8	6,7	8,8	24,9	28,1	30,9	7,0	14,1	27,4	6,8	7,9	8,5	7,01	13,48	26,17
Pozostałe	89,4	90,9	51,2	21,9	25,5	26,6	32,7	39,9	45,7	23,6	24,3	24,3	29,64	15,09	29,56
Wydajność [%]	31,0			67,0			53,5			18,4			65,8		

Przeprowadzono próby depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) z wykorzystaniem „superzasadowych” amidyn (TBD, DBU, DBN) (Tabele 19-21). Spośród badanych katalizatorów superzasadowych najwyższą aktywność wykazało TBD (XVII). Alkoholiza PET prowadzona w obecności tej superzasady pozwoliła na osiągnięcie wydajności tereftalanu diizopropylu wynoszącej 46,7%. Otrzymana mieszanina poreakcyjna nie zawierała nieprzereagowanych części stałych PET. Ciecze jonowe będące pochodnymi TBD wykazały wyższą aktywność katalityczną. Zastosowanie [TBD C₄] (OH) i [TBD C₆] (OH) umożliwiło uzyskanie wydajności tereftalanu diizopropylu na poziomie 57,7 oraz 55,8 %. Z kolei pochodne amidyn aromatycznych charakteryzowały się znacznie niższą aktywnością katalityczną. W mieszaninach reakcyjnych uzyskanych przy użyciu DBU oraz DBN stwierdzono obecność częściowo zdegradowanego polimeru (PET) oraz jedynie niewielkie ilości głównego produktu. Po sześciu godzinach reakcji zawartość tereftalanu diizopropylu wynosiła odpowiednio 10,7 % mas. i 9,8 % mas., uzyskując wydajność tereftalanu diizopropylu odpowiednio 20,7 i 29,5%.

W mieszaninach wykryto również niewielkie ilości izoftalanu diizopropylu, będącego produktem reakcji zanieczyszczeń obecnych w PET (kwasu izoftalowego) [256]. Dodatkowo stwierdzono obecność istotnych ilości produktów pośrednich reakcji, co świadczy o niewystarczającej aktywności katalitycznej zastosowanych katalizatorów. Produkty reakcji miały postać gęstej pasty o niebieskawym zabarwieniu.

Wodorotlenki alkilowe DBU charakteryzowały się nieznacznie wyższą aktywnością katalityczną w porównaniu do zastosowanej uprzednio superzasady. Wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego obserwowano jednak stopniowy spadek aktywności. W przypadku pochodnej butylowej zawartość tereftalanu diizopropylu w mieszaninie poreakcyjnej wynosiła 11,5 % mas. (wydajność 24,3%), natomiast dla pochodnej heksylowej 11,2 % mas. (wydajność 23,7%).

Ciecze jonowe oparte na DBN wykazały niższą aktywność katalityczną w porównaniu do cieczy jonowych opartych na DBU. Po sześciu godzinach reakcji wydajność głównego produktu nie przekraczała 22%. Mieszaniny poreakcyjne uzyskane z wykorzystaniem amidyn oraz amidynowych cieczy jonowych zawierały znaczące ilości

częściowo zdegradowanego polimeru oraz produktów pośrednich reakcji, przyjmując formę gęstych zawiesin z wyraźnym osadem.

Tabela 19. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z wykorzystaniem izopropanolu oraz TBD, DBN lub DBU jako katalizatora

	XVII			XVIII			XIX		
Katalizator	TBD			DBN			DBU		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]									
Izopropanol	71,0	31,1	27,9	85,7	55,3	49,6	85,6	68,6	39,7
Glikol etylenowy	1,1	3,8	6,8	0,4	1,6	3,3	0,4	1,3	3,6
TFDIPr	4,2	13,0	22,1	1,0	4,4	9,8	0,9	3,2	10,7
Pozostałe	23,7	52,2	43,2	12,9	38,7	37,3	13,0	27,0	46,1
Wydajność [%]	52,3			20,0			27,0		

Tabela 20. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z wykorzystaniem izopropanolu oraz [TBD C₄] (OH), [TBD C₆] (OH) lub [DBN C₄] (OH) jako katalizatora

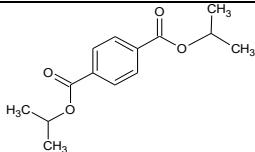
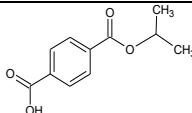
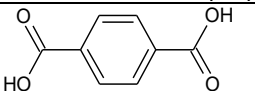
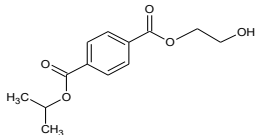
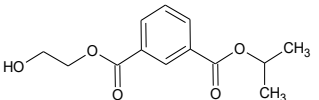
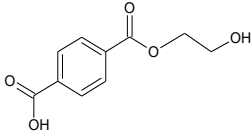
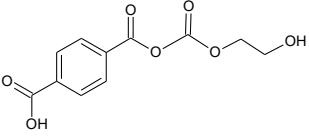
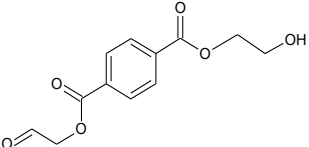
	XX			XXI			XXII		
Katalizator	[TBD C ₄] (OH)			[TBD C ₆] (OH)			[DBN C ₄] (OH)		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]									
Izopropanol	70,5	56,3	42,1	70,9	56,3	41,4	85,7	55,3	49,6
Glikol etylenowy	1,58	3,3	5,0	1,5	3,3	4,9	0,4	1,6	3,3
TFDIPr	6,53	22,2	27,3	6,1	22,2	26,4	1,0	4,4	9,8
Pozostałe	21,39	18,2	25,6	21,5	18,2	27,3	12,9	38,7	37,3
Wydajność [%]	67,8			58,1			23,4		

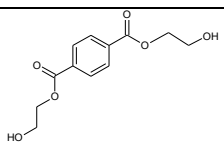
Tabela 21. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z wykorzystaniem izopropanolu oraz [DBN C₆] (OH), [DBU C₄] (OH) lub [DBU C₆] (OH) jako katalizatora

	XXIII			XXIV			XXV		
Katalizator	[DBN C ₆] (OH)			[DBU C ₄] (OH)			[DBU C ₆] (OH)		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]									
Izopropanol	85,7	55,3	49,6	77,3	52,2	30,8	77,4	51,6	31,1
Glikol etylenowy	0,4	1,6	3,3	0,5	1,1	2,8	0,2	1,1	2,8
TFDIPr	1,0	4,4	9,8	1,2	7,6	11,5	1,1	7,4	11,2
Pozostałe	12,9	38,7	37,3	20,9	39,2	54,9	21,3	39,9	54,9
Wydajność [%]	22,4			30,9			33,4		

W celu zidentyfikowania poszczególnych składników mieszaniny przeprowadzono analizę jakościową z wykorzystaniem chromatografii gazowej z detektorem masowym. Struktury poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej przedstawiono w Tabeli 22.

Tabela 22. Składniki mieszaniny reakcyjnej uzyskanej w wyniku depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) z użyciem izopropanolu

Lp.	Czas retencji	Składnik mieszaniny
0	2,19	izopropanol
1	3,70	glikol monoetylenowy
2	5,49	glikol dietylenowy
3	8,35	izoftalan diizopropylu
4	8,45	 tereftalan diizopropylu
5	8,626	 tereftalan monoizopropylu
6	8,798	 kwas tereftalowy
7	9,912	 tereftalan izopropylu 2-hydroksyetylu
8	10,022	 izoftalanu izopropylu 2-hydroksyetylu
9	10,145	 tereftalan mono(2-hydroksyetylu)
10	11,062	 tereftalan mono(karboksy-2-hydroksyetylu)
11	11,237	 tereftalan mono(2-hydroksyetylu)

		tereftalan 2-oksoetylu-2-hydroksyetylu
12	11,358	 tereftalan <i>bis</i> (2-hydroksyetylu)

Mieszanki poreakcyjne zawierały produkty pośrednie reakcji alkoholizy PET, powstające w wyniku rozpadu łańcucha polimeru pod wpływem działania alkoholu i katalizatora. Ze względu na stosunkowo niską masę cząsteczkową składniki te wykazywały dobrą rozpuszczalność w środowisku reakcji. W przypadku zastosowania katalizatorów o niskiej aktywności w mieszaninie poreakcyjnej obecne były również produkty nierozpuszczalne, stanowiące prawdopodobnie częściowo zdepolimeryzowanego poli(tereftalanu etyleny).

Składnik przedstawiony na Rysunku 33 – to tereftalan di(izopropylu). Pik macierzysty $M=250$ jest wyraźnie widoczny. Charakterystyczne intensywne piki o masach 191 i 209 powstają przy oderwaniu od cząsteczki albo samej grupy izopropylowej, albo z atomem tlenu. Piki o masach 149 i 167 typowe dla układów tereftalanów są w tym widmie intensywne. Niewielka liczba fragmentów alkilowych dających niewysokie piki pozwala dostrzec piki pochodzące od aromatycznych części cząsteczki: masy 50, 65, 76, 93, 104, 121. Pik o masie 59 – to grupa izopropylowa z atomem tlenu C_3H_7O .

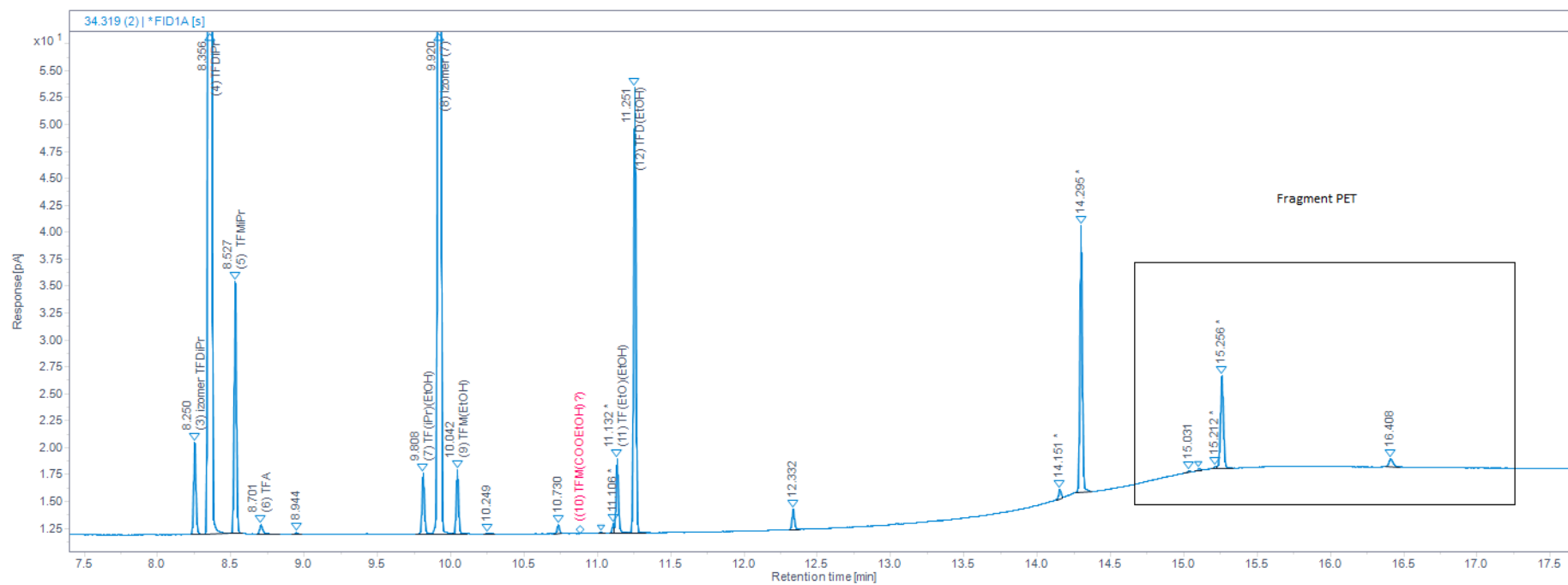
Składnik przedstawiony na Rysunku 34 – to pochodna trimetylosililowa estru kwasu tereftalowego z izopropanolem i glikolem etylenowym. Pik macierzysty $M=324$ jest niewidoczny. Wyraźny jest pik $M - 15$ powstający po oderwaniu grupy CH_3 od atomu krzemu. Z omawianego wcześniej widma tereftalanu diizopropylu wynikało, że grupa metylowa niechętnie odrywa się od grupy izopropylowej. Po oderwaniu grupy izopropylowej z tlenem powstaje fragment o masie 265, którego pik jest dobrze widoczny na widmie masowym. Najbardziej intensywny pik w widmie o masie 191 powstaje w wyniku rozerwania wiązania C-O i eliminacji fragmentu zawierającego sililowany glikol etylenowy. W widmie tego składnika dobrze widać zarówno fragmenty aromatyczne o masach 50, 65, 76, 93, 104, 121, jak i grupy zawierające krzem: 73, 89, 103.

Składnik przedstawiony na Rysunku 35 – to pochodna trimetylosililowa estru kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym (BHET). Masa cząsteczkowa tego związku wynosi 398, ale pik macierzysty nie jest widoczny. Fragmentem o najwyższej masie jest

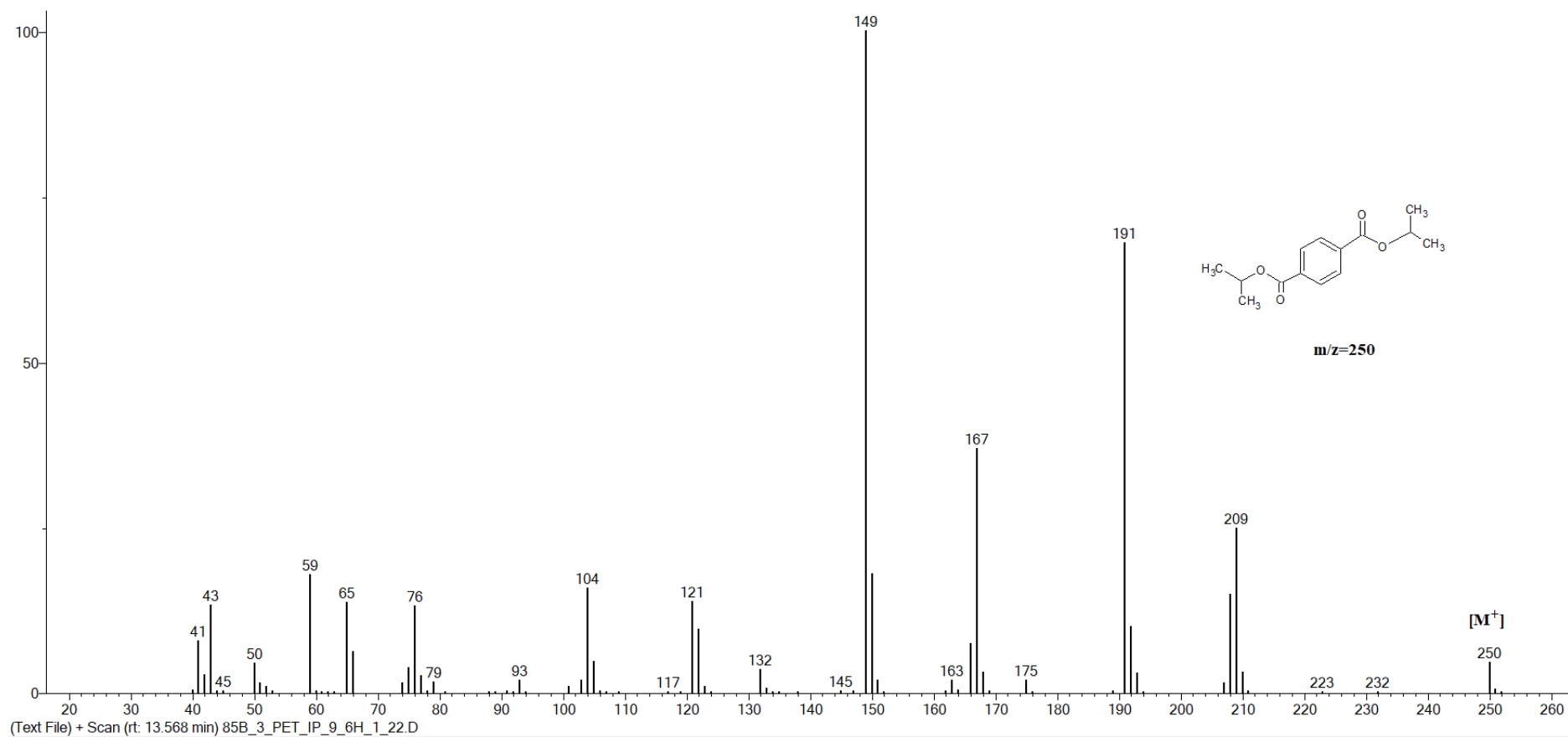
pik $M=383$, powstający przez oderwanie CH_3 od jednej z grup silylowych. Głównym pikiem w widmie jest $M=265$, powstający przez rozerwanie wiązania C-O w grupie karboksylowej i odłączenie fragmentu $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Piki 73, 89, 103 – to fragmenty zawierające odpowiednio coraz więcej atomów związanych z grupą trimetylosililową. Fragment o masie 149 występuje w widmach masowych ftalanów. Piki 76, 104, 116 – 121 to układy z pierścieniem aromatycznym.

Alkoholiza PET przy użyciu alkoholu n-butyłowego

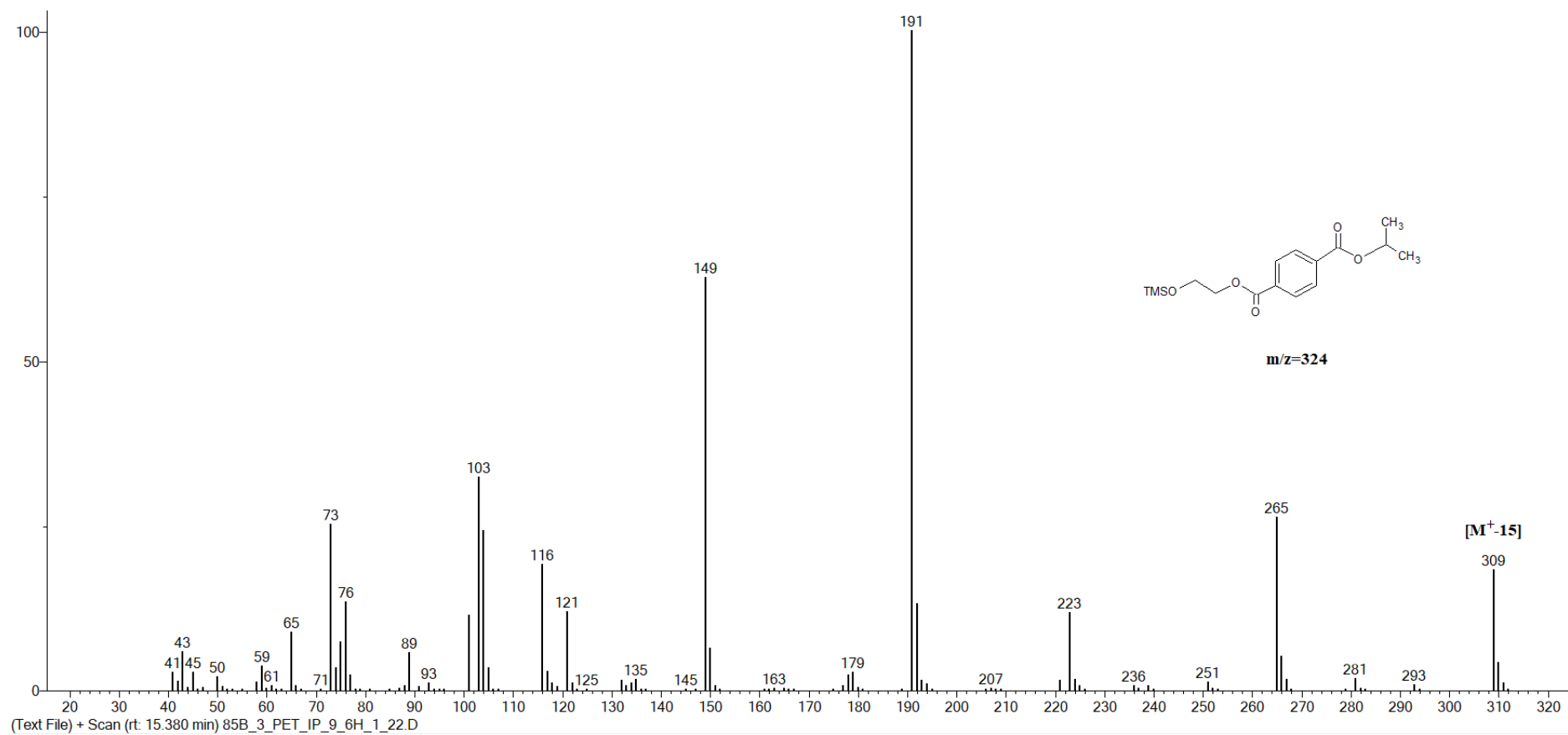
Alkoholizę PET z wykorzystaniem n-butanolu przeprowadzono w takich samych warunkach jak proces alkoholizy alkoholem izopropylowym. Wyniki przedstawiono w Tabelach 23-29. W większości przypadków uzyskano wyższe stopnie wydajności tereftalanu w porównaniu do reakcji alkoholizy przy udziale alkoholu izopropylowego. Pomimo, że wydajność tereftalanu była nieznacznie wyższa należy zwrócić uwagę na fakt, że reakcję prowadzono w takim samym stosunku wagowym jak w przypadku izopropanolu, jednak stosunek molowy alkohol/PET był niższy ze względu na większą masę cząsteczkową butanolu. Podobnie jak w przypadku zastosowania alkoholu izopropylowego, katalizatory cynowe wykazały dobrą aktywność katalityczną i pozwoliły na uzyskanie ponad 60% wydajności tereftalanu n-butyłu za wyjątkiem reakcji katalizowanej przy użyciu katalizatora **VIII**



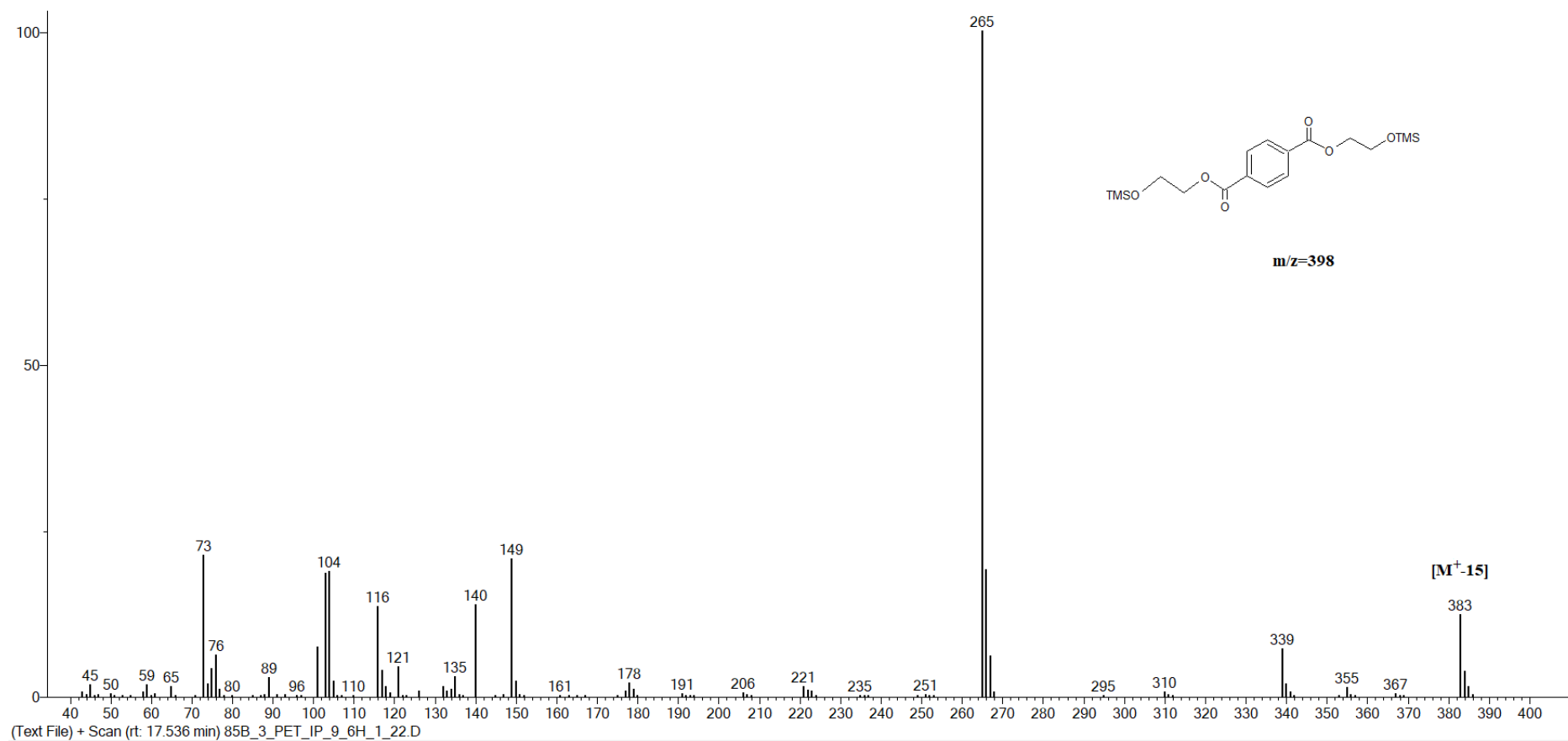
Rys 32. Chromatogram próbki produktu depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu alkoholem izopropylowym



Rys 33. Widmo masowe tereftalanu diizopropylu



Rys 34. Widmo masowe tereftalanu (izopropylu) (2-hidroksyetylu)



Rys 35. Widmo masowe tereftalanu *bis*(hydroksyetylu)

(Tabele 23-25). Najwyższą wydajność tereftalanu di n-butylu uzyskano stosując jako katalizator monobutylo *tris*(2-etyloheksanian) cyny (IV). W reakcji alkoholizy katalizowanej tym katalizatorem uzyskano wydajność wynoszącą 82,9 % przy zawartości półproduktów reakcji wynoszącej 13,54 % mas. Również tlenki monobutylocyny oraz dioktylocyny (III, IX) pozwoliły na uzyskanie dobrego stopnia przereagowania PET. W przypadku tych katalizatorów zawartość produktów ubocznych była wyższa i wynosiła odpowiednio 74,1 i 73,3 % mas. Szczawian cyny (I), który jest opisany w literaturze jako aktywny katalizator alkoholizy PET pozwolił na uzyskanie wydajności wynoszącej 69,5 %. 2-etyloheksanian cynku (X) również wykazał dobrą aktywność w badanej reakcji jednak mieszanina poreakcyjna zawierała znaczne ilości półproduktów depolimeryzacji. Najniższe stopnie przereagowania w przypadku zastosowania katalizatorów metaloorganicznych uzyskano dla reakcji katalizowanych tetrabutylotytanianem (XVI) oraz 2-etyloheksanianem cyrkonu (XIII). Wydajności reakcji wynosiły odpowiednio 18,4 i 31,0 %, a mieszanina reakcyjna miała postać gęstej pasty w której fazę stałą stanowiły produkty częściowej depolimeryzacji PET. Octan cynku stanowiący wzorcowy katalizator alkoholizy PET pozwolił na uzyskanie wydajności wynoszącej 65,8 %. Spośród badanych katalizatorów metaloorganicznych katalizatory III, IV, V, IX, X, oraz XIV pozwoliły na uzyskanie wyższych wydajności tereftalanu di n-butylu.

Tabela 23. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem n-butanolu oraz szczawianu cyny, bis(2-etyloheksanianu) cyny tlenku monobutylocyny, monobutylo tris(2-etyloheksanianu) cyny, dioctanu dibutylocyny i tlenku dibutylocyny jako katalizatora

	I			II			III			IV			V			VI		
Katalizator	szczawian cyny			bis(2-etyloheksanian) cyny			tlenek monobutylocyny			monobutylo tris(2-etyloheksanian) cyny			dioctan dibutylocyny			tlenek dibutylocyny		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]																		
n-butanol	43,75	35,23	26,49	43,65	43,02	33,99	43,75	35,23	22,71	49,48	41,75	32,33	63,26	41,44	31,89	43,24	39,56	26,18
Glikol etylenowy	8,14	9,02	9,69	7,28	7,83	8,24	8,14	9,02	9,84	6,23	9,52	10,53	6,23	8,56	9,24	8,36	8,65	9,58
TFDnB	26,54	31,13	36,54	24,76	26,78	32,65	26,54	31,13	38,95	28,73	33,75	43,6	17,95	28,62	37,29	26,75	28,62	35,67
Pozostałe	21,57	24,62	27,28	24,31	22,37	25,12	21,57	24,62	28,5	15,56	14,98	13,54	12,56	21,38	21,58	21,65	23,17	28,57
Wydajność [%]	69,5			62,1			74,1			82,9			70,9			67,8		

Tabela 24. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem n-butanolu oraz dilaurynianu dibutylocyny, dibutylohydroksytioglicerolanu cyny, tlenku dioktylocyny, 2-etyloheksanianu cynku, 2-etyloheksanianu manganu i 2-etyloheksanianu kobaltu jako katalizatora

	VII			VIII			IX			X			XI			XII		
Katalizator	dilaurynian dibutylocyny			dibutylohydroksytioglicerolan cyny			tlenek dioktylocyny			2-etyloheksanian cynku			2-etyloheksanian manganu			2-etyloheksanian kobaltu		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]																		
n-butanol	45,9	47,95	38,02	41,96	45,34	30,79	58,05	46,24	25,7	20,65	25,46	14,28	33,19	25,27	14,76	50,83	47,35	38,13
Glikol etylenowy	6,99	7,56	7,96	5,62	0,68	9,2	3,98	4,21	9,34	4,25	7,62	10,83	4,25	7,52	10,3	4,87	5,96	7,96
TFDnB	23,54	25,78	29,65	18,92	24,55	32,45	19,63	28,9	38,56	16,56	28,65	39,56	15,32	23,56	32,56	21,65	23,54	28,54
Pozostałe	23,57	18,71	24,37	33,5	29,43	27,56	18,34	20,65	26,4	58,54	38,27	35,33	47,24	43,65	42,38	22,65	23,15	25,37
Wydajność [%]	56,4			61,7			73,3			75,2			61,9			54,3		

Tabela 25. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem n-butanolu oraz 2-etyloheksanianu cyrkonu, neodeknanu cynku, neodeknanu bizmutu, tetrabutylotytanianu i octanu cynku jako katalizatora

	XIII			XIV			XV			XVI			XVII		
Katalizator	2-etyloheksanian cyrkonu			neodeknan cynku			neodeknan bizmutu			tetrabutylotytanian			octan cynku		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]															
n-butanol	54,65	55,08	44,9	43,96	37,06	28,32	53,56	39,21	19,3	63,97	61,75	58,19	58,92	44,44	37,53
Glikol etylenowy	2,01	4,39	6,42	8,65	8,36	9,16	3,25	5,21	8,24	4,68	5,34	6,53	7,56	8,13	9,26
TFDnB	7,69	10,28	16,32	25,24	28,6	35,21	9,65	15,37	28,11	7,53	8,56	9,65	19,65	29,56	34,59
Pozostałe	35,65	30,25	32,36	22,15	25,98	27,31	33,54	40,21	44,35	23,82	24,35	25,63	13,87	17,87	18,62
Wydajność [%]	31,0			67,0			53,5			18,4			65,8		

Próby depolimeryzacji z wykorzystaniem TBD, DBU i DBN oraz cieczy jonowych (Tabele 26-28) wykazały, że podobnie jak w przypadku alkoholizy z wykorzystaniem katalizatorów metaloorganicznych charakteryzują się one podobną aktywnością katalityczną. Z wykorzystanych superzasad najwyższą aktywność wykazało TBD. W reakcji alkoholizy n-butanolem katalizowanym tym katalizatorem uzyskano wydajność reakcji wynoszącą 52,3 %, podczas, gdy w przypadku zastosowania DBU wydajność wynosiła 27,0 %. Najniższą aktywność wykazało DBN, które pozwoliło na uzyskanie wydajności wynoszącej 20 %. Również zastosowane ciecze jonowe charakteryzowały się podobną aktywnością katalityczną jak w przypadku reakcji alkoholizy izopropanolem. Najwyższą aktywnością charakteryzowały się wodorotlenki butylowe TBD, których zastosowanie pozwoliło na uzyskanie wydajności reakcji wynoszących 67,8 % i 58,1 % dla wodorotlenku butylowego i heksylowego. Mieszaniny poreakcyjne otrzymane z wykorzystaniem wodorotlenków TBD miały postać ciekłą, zawierającą jedynie niewielkie ilości zanieczyszczeń obecnych w odpadowym surowcu. W przypadku zastosowania wodorotlenków DBN, mieszaniny zawierały częściowo zdegradowany polimer oraz stosunkowo niewielką zawartość głównego produktu. W wyniku reakcji po sześciu godzinach uzyskano wydajność wynoszącą 22,4 % w przypadku zastosowania wodorotlenku heksylowego DBN.

Tabela 26. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem n-butanolu i TBD, DBN, DBU jako katalizatora

	XVII			XVIII			XIX		
Katalizator	TBD			DBN			DBU		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]									
n-butanol	60,05	23,46	22,4	67,12	60,3	51,14	69,45	54,59	34,25
Glikol etylenowy	2,4	4,1	7,5	1,87	2,43	3,84	1,31	2,36	6,35
TFDnB	8,65	18,94	27,5	2,36	5,69	10,5	3,64	6,8	14,2
Pozostałe	28,9	53,5	42,6	28,65	31,58	34,52	25,6	36,25	45,2
Wydajność [%]	52,3			20,0			27,0		

Tabela 27. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem n-butanolu i [TBD C₄] (OH), [TBD C₆] (OH), [DBN C₄] (OH) jako katalizatora

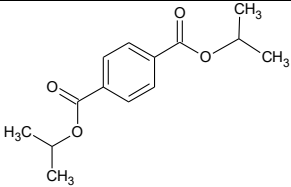
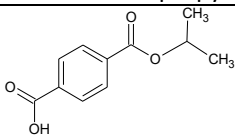
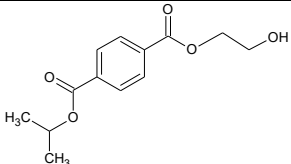
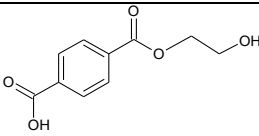
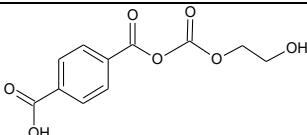
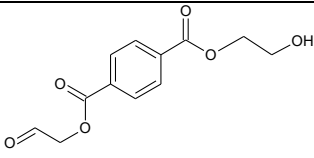
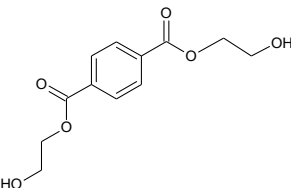
	XX			XXI			XXII		
Katalizator	[TBD C ₄] (OH)			[TBD C ₆] (OH)			[DBN C ₄] (OH)		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]									
n-butanol	54,35	39,47	28,95	48,67	44,23	33,25	76,9	54,42	47,1
Glikol etylenowy	1,67	7,24	6,61	1,73	3,63	6,55	1,2	3,4	4,2
TFDnB	8,34	32,49	35,64	9,35	17,03	30,54	9,6	10,5	12,3
Pozostałe	35,64	20,8	28,8	40,25	35,11	29,66	12,3	31,68	36,4
Wydajność [%]	67,8			58,1			23,4		

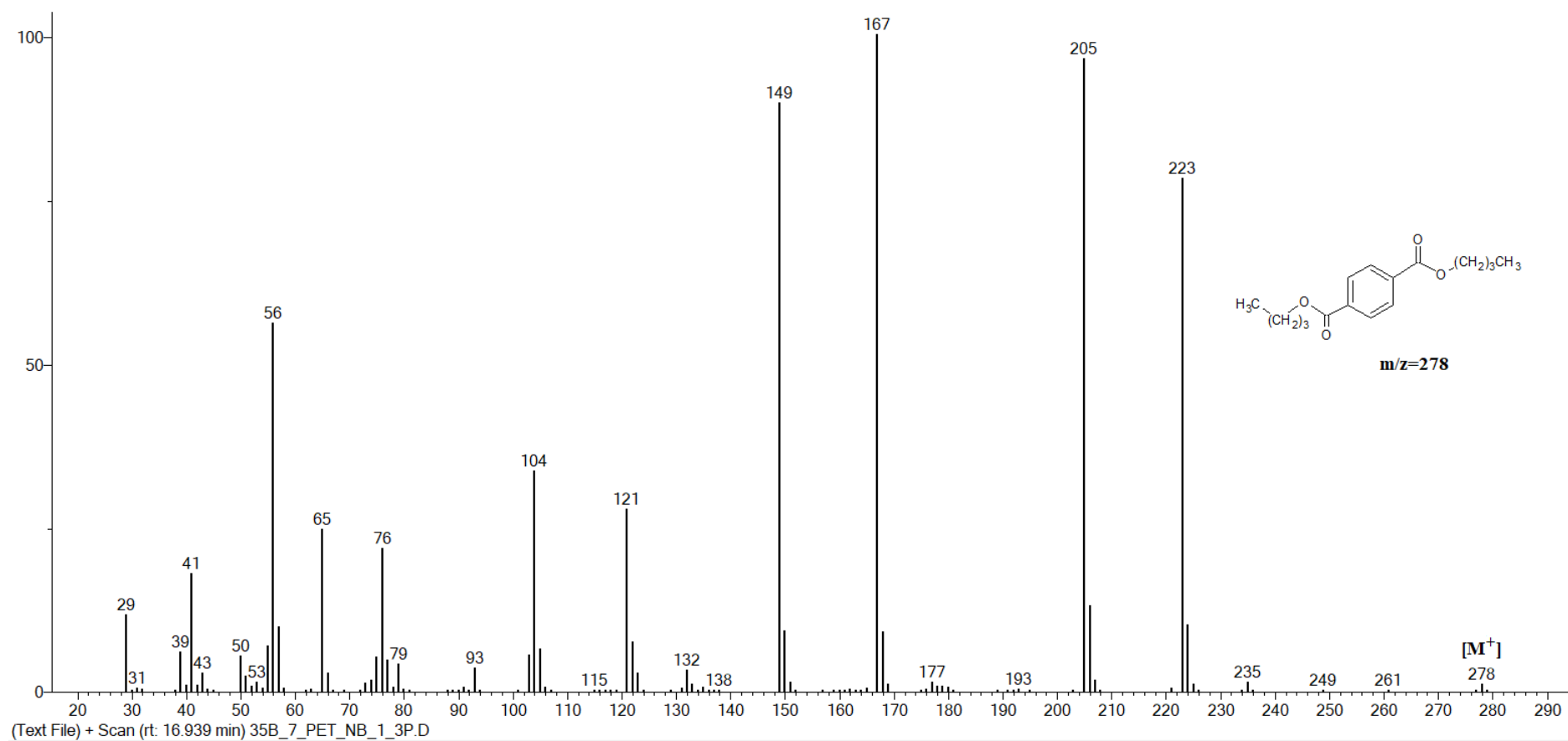
Tabela 28. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem n-butanolu i [DBN C₆] (OH), [DBU C₄] (OH), [DBU C₆] (OH) jako katalizatora

	XXIII			XXIV			XXV		
Katalizator	[DBN C ₆] (OH)			[DBU C ₄] (OH)			[DBU C ₆] (OH)		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]									
n-butanol	82,9	54,74	47,56	54,21	48,84	29,85	59,21	40,54	33,99
Glikol etylenowy	1,25	2,3	4,1	2,98	3,1	3,65	0,79	2,3	6,1
TFDnB	5,6	9,75	11,8	8,56	14,38	16,25	3,8	10,81	17,56
Pozostałe	10,25	33,21	36,54	34,25	33,68	50,25	36,2	46,35	42,35
Wydajność [%]	22,4			30,9			33,4		

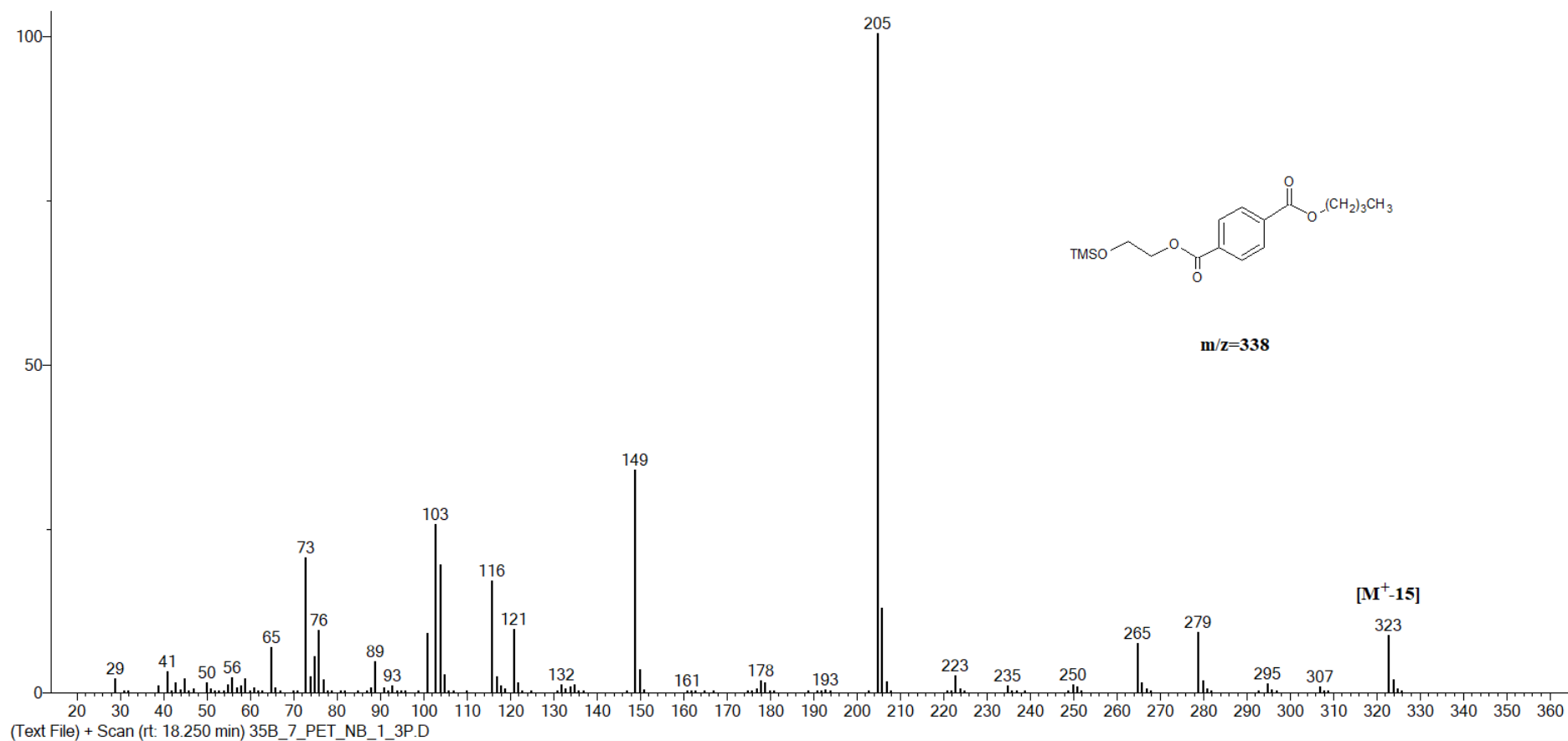
W celu zidentyfikowania poszczególnych składników mieszaniny przeprowadzono analizę jakościową z wykorzystaniem chromatografii gazowej z detektorem masowym. Struktury poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej przedstawiono w Tabeli 29 (Rysunki 36-39).

Tabela 29. Składniki mieszaniny reakcyjnej uzyskanej w wyniku depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) z wykorzystaniem n-butanolu

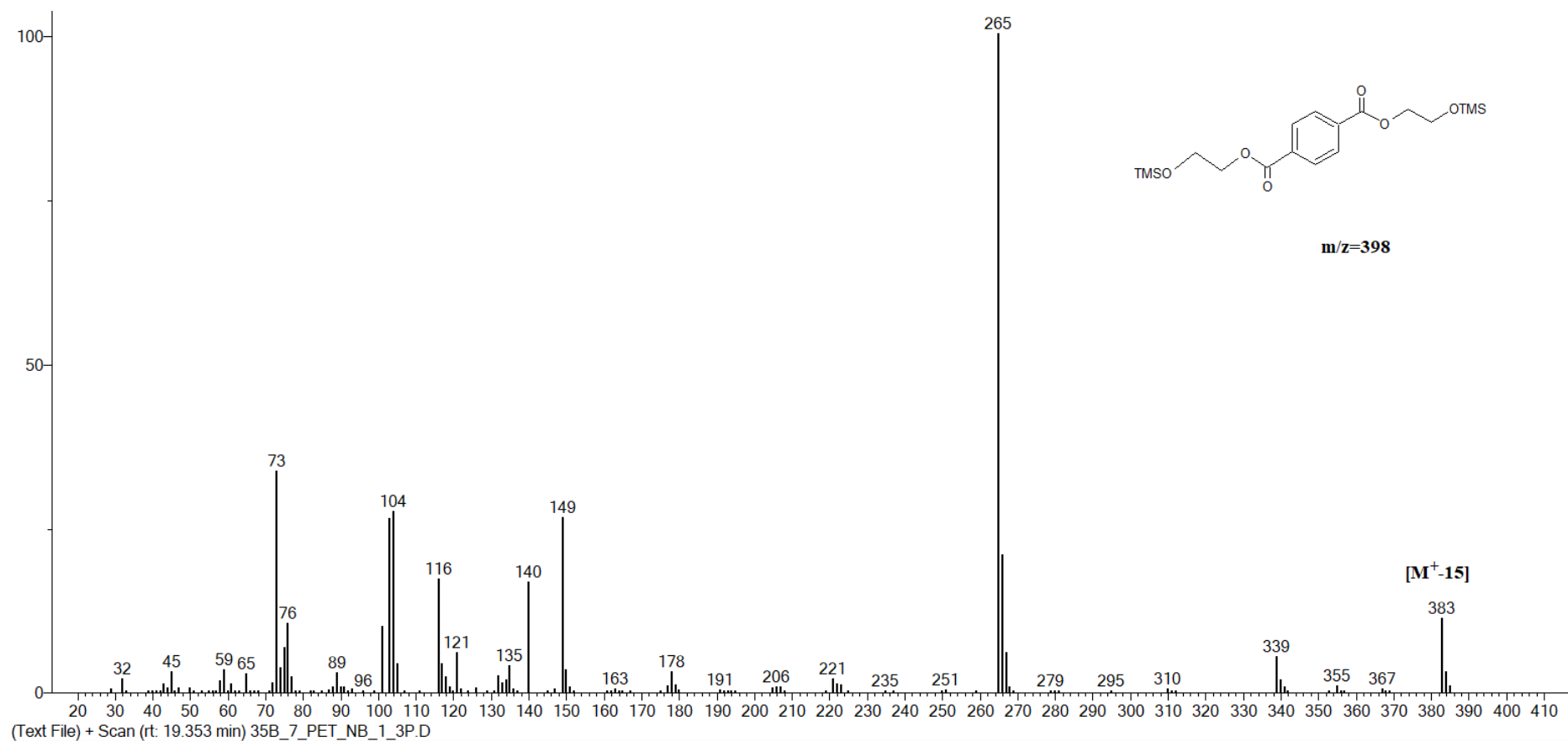
Lp.	Czas retencji [min]	Struktura lub/i nazwa
0	2.17	izopropanol
1	3.64	glikol monoetylenowy
2	5.41	glikol dietylenowy
3	8.25	izomer tereftalanu diizopropylu
4	8.36	 tereftalan diizopropylu
5	8.53	 tereftalan monoizopropylu
6	8.71	kwas tereftalowy
7	9.81	 tereftalan izopropylu 2-hydroksyetylu
8	9.92	izomer tereftalanu izopropylu 2-hydroksyetylu
9	10.05	 tereftalan mono(2-hydroksyetylu)
10	10.88	 tereftalan mono(karboksy-2-hydroksyetylu)
11	11.14	 tereftalan 2-oksoetylu-2-hydroksyetylu
12	11.26	 tereftalan di(2-hydroksyetylu)



Rys 37. Widmo masowe tereftalanu dibutylu



Rys 38. Widmo masowe tereftalanu (n-butyłu) (2-hydroksyetyłu)



Rys 39. Widmo masowe tereftalanu *bis*(hydroksyetylu)

Składnik przedstawiony na Rysunku 37 – to tereftalan di(n-butyłowy). Widoczny jest pik macierzysty o masie 278. Charakterystyczne piki o masie 223 oraz 205 są intensywne. Powstają one przez oderwanie od cząsteczki albo samej grupy butylowej C₄H₉, albo wraz z atomem tlenu. Dominujące są również piki typowe dla układów ftalowych, o masach 149 i 167. Wyraźny pik o masie 56 – to efekt eliminacji olefiny C₄H₈ z cząsteczki.

Składnik przedstawiony na Rysunku 38 – to pochodna sililowa estru kwasu tereftalowego z n-butanołem i glikolem etylenowym. Pik macierzysty M=338 jest niewidoczny. Wyraźnie widać pik M-15. Najbardziej intensywnym pikiem w widmie jest pik o masie 205, który powstaje wskutek rozpadu wiązania C-O – odłączeniu od cząsteczki grupy zawierającej sililowany glikol etylenowy. Pik o masie 265 powstaje w wyniku odłączenia grupy sililowej. Natomiast sama grupa sililowa pojawia się w pikach o masach 73, 89 i 103. Dobrze widoczne są fragmenty aromatyczne: 50, 65, 76, 116.

Składnik przedstawiony na Rysunku 39 – to pochodna sililowa estru kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego. Jego widmo masowe było omówione wcześniej.

4.2.2. Alkoholiza alkoholami C₈ – C₁₀

Proces prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 250 cm³ wyposażonym w układ regulacji temperatury, mieszadło mechaniczne, nadmuch azotu oraz nasadkę azeotropową. Nasadkę wypełniono w około 75% objętości wodą, a pozostałą część uzupełniono wybranym alkoholem. Do reaktora wprowadzano odważone surowce, po czym zawartość ogrzewano do temperatury 180°C, w której dodawano katalizator. Próbkę do analizy pobierano po 1, 3 i 6 godzinach trwania procesu. W przeprowadzonych próbach alkoholizy zastosowano alkohol 2-etyloheksylowy, izononyłowy oraz izodecylowy. Otrzymywane ftalany i tereftalany tych alkoholi stanowią istotne produkty chemiczne wykorzystywane głównie jako plastyfikatory tworzyw sztucznych. Jako katalizatory zastosowano związki metaloorganiczne, głównie związki cyny a także cynku, manganu, cyrkonu, bizmutu i kobaltu. Przeprowadzono również eksperymenty z wykorzystaniem katalizatorów superzasadowych w postaci cyklicznej guanidyny (TBD) i amidyn (DBN, DBU) oraz otrzymanych przy ich udziale zasadowych cieczy jonowych.

Alkoholiza PET przy użyciu alkoholu 2-etyloheksylowego

Skład ilościowy uzyskanych mieszanin przedstawiono w Tabelach 30-36. Octan cynku (**XVII**), stosowany jako katalizator odniesienia, pozwolił na uzyskanie wydajności tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) wynoszącej 79,9% (Tabela 32). W początkowej fazie proces przebiegał stosunkowo wolno, skutkując uzyskaniem 12,36 % mas. w pierwszej godzinie. Natomiast całkowite rozтворzenie wsadu PET nastąpiło po około 1,5 godziny. Mieszanina poreakcyjna zawierała ponadto 3,44 % mas. produktów ubocznych reakcji. Pochodne metaloorganiczne, takie jak 2-etyloheksaniany cyny (**II**), cynku (**X**), manganu (**XI**), kobaltu (**XII**) i cyrkonu (**XIII**) oraz neodekanian cynku (**XIV**), wykazały niższą aktywność katalityczną niż octanu cynku. Najbardziej zbliżoną wydajność uzyskano dla reakcji katalizowanej *bis*(2-etyloheksanianem) cyny (**II**), wynoszącą 79,03%, a najniższą dla 2-etyloheksanianu cyrkonu (**XIII**) -76,5%. Najniższą wydajność uzyskano przy zastosowaniu dibutylohydroksytioglicerolanu cyny (**VIII**) (73,63%). Pozostałe katalizatory metaloorganiczne pozwoliły na uzyskanie wyższej wydajności reakcji od katalizatora wzorcowego. Najlepsze rezultaty osiągnięto dla szczawianu cyny (**I**), dioctanu dibutylocyny (**V**), oraz monobutylo *tris*(2-etyloheksanianu cyny) (**IV**). Otrzymane w tych warunkach stężenia tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) wynosiły odpowiednio 32,56 % mas., 31,02 % mas., 30,45 % mas., co odpowiadało wydajnościom reakcji 90,16%, 85,9% oraz 84,32%. W przypadku zastosowania tych katalizatorów proces rozтворzenia PET przebiegał szybciej niż w obecności octanu cynku. Już po około 1 godzinie w reaktorze nie obserwowano stałego poli(tereftalanu etylenu). We wszystkich pozostałych reakcjach katalizowanych pochodnymi cynoorganicznymi, z wyjątkiem katalizatora **VIII**, PET ulegał całkowitemu rozтворzeniu po około 1,5 godziny (Tabele 30-32). Proces rozтворzania poli(tereftalanu etylenu) jest czynnikiem limitującym szybkość reakcji alkoholizy. Należy podkreślić, że proces rozpuszczania poli(tereftalanu etylenu) stanowił czynnik limitujący szybkość alkoholizy. Rozpuszczalność katalizatora i PET w środowisku reakcji była etapem determinującym przebieg procesu. W przypadkach, gdy katalizator nie rozpuszczał się w alkoholu, a PET pozostawał w fazie stałej, reakcja przebiegała z ograniczoną szybkością.

Analogiczną sytuację odnotowano w przypadku metanolizy triglicerydów prowadzonej z zastosowaniem różnych katalizatorów cynoorganicznych: chlorku cyny(**II**), octanu cyny(**II**), 2-etyloheksanianu cyny(**II**) oraz stearynianu cyny(**II**) [255]. Niska

rozpuszczalność katalizatora i metanolu w triglicerydach stanowiła czynnik limitujący reakcję alkoholizy. Do podobnych wniosków doszli Ferreira i współpracownicy [257], analizując działanie różnych katalizatorów cynoorganicznych w reakcjach metanolizy triglicerydów.

Kolejnym czynnikiem wpływającym na szybkość procesu jest rozmiar cząstek PET zastosowanych w reakcji depolimeryzacji. López i współpracownicy [147] opisują wpływ średniej wielkości cząstek na przebieg glikolizy odpadowego PET. Autorzy wykazali zależność pomiędzy wymiarem cząstek i szybkością mieszania, a konwersją PET. Są one istotnymi czynnikami w procesach obejmujących reakcje w układach wielofazowych. Jednakże w przypadku niniejszych badań testy przesiewowe katalizatorów cynoorganicznych wykazały, że początkowa degradacja poli(tereftalanu etylenu) zachodziła zazwyczaj szybko i już nawet po jednej godzinie wsad PET ulegał rozpuszczeniu.

Zmiany morfologii cząstek PET w procesach chemicznej depolimeryzacji badali Le i współpracownicy [169]. Autorzy analizowali zmiany wielkości i struktury cząstek PET podczas glikolizy prowadzonej zarówno w warunkach niekatalitycznych, jak i katalitycznych, a także w obecności korozpuszczalnika. Wnioski z badań wskazują, że mechanizm degradacji płatków PET jest podobny w warunkach katalitycznych i bezkatalitycznych. We wczesnych etapach reakcji nie obserwowano zmian na powierzchni płatków PET, natomiast po około 0,5 godziny odnotowano początek degradacji. Na powierzchni polimeru powstawały mikropory, które ułatwiały przenikanie reagentów do wnętrza substratu PET. Ponadto obserwowano pęcznienie PET spowodowane przenikaniem reagentów do matrycy polimerowej.

W przypadku wszystkich zastosowanych katalizatorów uzyskiwano ciekłe, lekko mętne mieszaniny poreakcyjne, których zmętnienie wynikało z obecności zanieczyszczeń obecnych w odpadowym poli(tereftalanie etylenu). Katalizatory metaloorganiczne wykazały dobrą aktywność katalityczną pozwalającą na uzyskanie dobrych wydajności głównego produktu w przedziale od 73,6% dla dibutylohydroksytioglicerolanu cyny (VIII) do 89,9% dla szczawianu cyny (I).

Tabela 30. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu 2-etyloheksylowego oraz szczawianu cyny, bis(2-etyloheksanianu) cyny tlenku monobutylocyny, monobutylo tris(2-etyloheksanianu) cyny, dioctanu dibutylocyny i tlenku dibutylocyny jako katalizatora

	I			II			III			IV			V			VI		
Katalizator	szczawian cyny			bis(2-etyloheksanian) cyny			tlenek monobutylocyny			monobutylo tris(2-etyloheksanian) cyny			dioctan dibutylocyny			tlenek dibutylocyny		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]																		
Alkohol izononylowy	67,65	66,88	66,1	87,85	62,7	63,39	68,04	68,71	68,33	67,87	68,55	67,83	69,41	69,32	67,71	71,02	69,78	69,09
Glikol etylenowy	0,89	1,14	0,95	1,28	3,21	0,95	1,25	0,36	0,75	1,24	0,58	0,61	0,62	0,85	0,54	0,47	0,86	0,75
TFDIN	29,53	30,64	32,56	7,31	26,94	28,54	28,34	29,68	30,36	26,92	29,61	30,45	27,62	28,14	31,02	26,43	27,84	29,79
Pozostałe	1,93	1,34	0,39	3,56	7,15	7,12	2,37	1,25	0,56	3,97	1,26	1,11	2,35	1,69	0,73	2,08	1,52	0,37
Wydajność [%]	90,16			79,03			84,07			84,32			85,90			82,49		

Tabela 31. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu 2-etyloheksylowego oraz dilaurynianu dibutylocyny, dibutylohydroksytioglicerolanu cyny, tlenku dioktylocyny, 2-etyloheksanianu cynku, 2-etyloheksanianu manganu i 2-etyloheksanianu kobaltu jako katalizatora

	VII			VIII			IX			X			XI			XII		
Katalizator	dilaurynian dibutylocyny			dibutylohydroksytioglicerolan cyny			tlenek dioktylocyny			2-etyloheksanian cynku			2-etyloheksanian manganu			2-etyloheksanian kobaltu		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]																		
2-etyloheksanol	68,76	68,14	68,06	85,37	73,99	69,56	66,29	61,05	60,75	72,54	71,51	68,25	69,03	67,48	68,24	73,45	69,16	68,93
Glikol etylenowy	1,29	1,48	0,68	0,57	1,85	1,24	2,55	4,56	3,27	0,94	1,25	1,47	0,94	2,54	0,55	1,42	0,93	0,97
TFDO	26,27	27,81	29,64	9,47	21,92	26,59	24,69	28,66	30,04	22,34	23,58	28,59	24,82	25,69	27,86	20,48	27,69	28,45
Pozostałe	3,68	2,57	1,62	4,59	2,24	2,61	6,47	5,73	5,94	4,18	3,66	1,69	5,21	4,29	3,35	4,65	2,22	1,65
Wydajność [%]	82,08			73,63			83,19			79,2			77,1			78,8		

Tabela 32. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu 2-etyloheksylowego oraz 2-etyloheksanianu cyrkonu, neodekavianu cynku, neodekavianu bizmutu, tetrabutylotytanianu i octanu cynku jako katalizatora

	XIII			XIV			XV			XVI			XVII		
Katalizator	2-etyloheksanian cyrkonu			neodekavian cynku			neodekavian bizmutu			tetrabutylotytanian			octan cynku		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]															
2-etyloheksanol	75,71	70,73	63,09	71,96	71,49	67,96	69,52	68,82	68,21	70,54	68,3	65,14	76,18	70,04	66,88
Glikol etylenowy	0,83	0,45	1,24	1,54	0,39	1,11	0,64	0,98	0,77	1,38	1,66	1,33	1,62	1,15	0,83
TFDO	18,25	23,96	27,62	22,52	26,43	27,99	25,29	26,98	28,94	24,84	26,92	29,54	12,36	24,56	28,85
Pozostałe	5,21	4,86	8,05	3,98	1,69	2,94	4,55	3,22	2,08	3,24	3,12	3,99	9,84	4,25	3,44
Wydajność [%]	76,5			77,5			80,1			81,8			79,9		

Zastosowane katalizatory superzasadowe wykazały wysoką aktywność katalityczną w reakcji alkoholizy poli(tereftalanu etylenu) 2-etyloheksanolem (Tabele 33-35). Najwyższą wydajność procesu uzyskano przy zastosowaniu TBD (**XVII**), która wynosiła 85,71%, a niższą, przy jednocześnie niskiej zawartości produktów ubocznych (0,21 % mas.), zbliżoną do katalizatorów metaloorganicznych (**X – XVII**). Reakcja katalizowana TBD przebiegała z szybkością porównywalną do procesów prowadzonych z udziałem 2-etyloheksanianów cynku, manganu czy tetrabutylotytanianu. Już w pierwszej godzinie reakcji uzyskano podobne stężenie głównego produktu, a jednocześnie wyższe stężenie w mieszaninie poreakcyjnej niż w przypadku wspomnianych katalizatorów metaloorganicznych. Niższą aktywność wykazały cykliczne amidyny: DBU (**XIX**) i DBN (**XVIII**). Uzyskane wydajności wynosiły odpowiednio 75,46% oraz 72,64%, przy czym zawartość produktów ubocznych była istotnie wyższa niż w przypadku TBD. W reakcji z udziałem DBU po godzinie prowadzenia procesu stwierdzono obecność 9,36 % mas. produktów ubocznych, które stopniowo ulegały redukcji do 4,66 % mas. po trzech godzinach reakcji, osiągając ostatecznie 1,52 % mas. Z kolei kataliza prowadzona przy użyciu DBN skutkowała jeszcze wyższą zawartością produktów ubocznych. Należy podkreślić, że rozpuszczenie PET następowało po około 3 godzinach reakcji z udziałem DBU i DBN, podczas gdy w przypadku TBD obserwowano je już po około pierwszej godzinie procesu.

Superzasadowe ciecze jonowe (Tabele 34-35) wykazały niższą aktywność katalityczną w porównaniu do zastosowanych superzasad organicznych. Uzyskane wydajności tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) były niższe, a mieszaniny poreakcyjne charakteryzowały się wyższą zawartością produktów ubocznych. Dodatkowo zaobserwowano spadek aktywności katalitycznej wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego cieczy jonowej. W przypadku wodorotlenku TBD wydajność produktu obniżała się z 75% do 72,64% przy wydłużeniu łańcucha alkilowego z czterech do sześciu atomów węgla. Analogiczny trend stwierdzono dla pochodnych DBU, gdzie wydajność zmniejszyła się z 65,6% do 58,1%, oraz dla pochodnych DBN, gdzie obniżyła się z 50,9% do 47,6%. Podsumowując, choć superzasadowe katalizatory organiczne charakteryzują się wysoką aktywnością w reakcji alkoholizy PET, ich modyfikacja w kierunku cieczy jonowych prowadzi do istotnego obniżenia efektywności katalitycznej.

Tabela 33. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem 2-etyloheksanolu i TBD, DBN, DBU jako katalizatora

	XVII			XVIII			XIX		
Katalizator	TBD			DBN			DBU		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]									
2-Eh	70,04	66,69	65,6	79,94	67,88	68,59	84,12	69,91	70,24
Glikol etylenowy	2,35	1,69	3,24	0,68	1,14	1,22	0,56	0,87	0,99
TFDO	24,96	27,66	30,95	6,12	20,03	26,23	5,96	24,56	27,25
Pozostałe	2,65	3,96	0,21	13,26	10,95	3,96	9,36	4,66	1,52
Wydajność [%]	85,71			72,64			75,46		

Tabela 34. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem 2-etyloheksanolu i [TBD C₄] (OH), [TBD C₆] (OH), [DBN C₄] (OH) jako katalizatora

	XX			XXI			XXII		
Katalizator	[TBD C ₄] (OH)			[TBD C ₆] (OH)			[DBN C ₄] (OH)		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]									
2-Eh	90,88	78,91	63,29	93,85	79,71	64,04	96,56	76,96	67,17
Glikol etylenowy	0,63	2,15	1,23	1,12	0,56	1,84	0,56	0,55	1,89
TFDO	3,84	8,96	27,26	1,36	9,18	25,45	1,26	7,26	18,38
Pozostałe	4,65	9,98	8,22	3,67	10,55	8,67	1,62	15,23	12,56
Wydajność [%]	75,5			70,5			50,9		

Tabela 35. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem 2-etyloheksanolu i [DBN C₆] (OH), [DBU C₄] (OH), [DBU C₆] (OH) jako katalizatora

	XXIII			XXIV			XXV		
Katalizator	[DBN C ₆] (OH)			[DBU C ₄] (OH)			[DBU C ₆] (OH)		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]									
2-Eh	92,16	73,53	67,85	92,83	82,57	71,48	97,3	88,54	63,09
Glikol etylenowy	2,25	1,24	1,29	0,58	0,67	0,99	0,26	1,23	1,55
TFDO	2,63	8,65	17,2	2,36	9,14	23,69	1,1	3,25	20,98
Pozostałe	2,96	16,58	13,66	4,23	7,62	3,84	1,34	6,98	14,38

Wydajność [%]	47,6	65,6	58,1
---------------	------	------	------

Spośród badanych katalizatorów najwyższą aktywnością wykazały się katalizatory cynowe **I, V, XVII** oraz **IV**. Pomimo, że TBD charakteryzuje się korzystnymi właściwościami katalitycznymi i umożliwia uzyskanie produktu o niskiej zawartości produktów ubocznych, to jednak katalizatory cynowe pozwalają na osiągnięcie wyższych wydajności tereftalanu. Należy podkreślić, że katalizatory te są powszechnie dostępne w obrocie handlowym, co istotnie obniża koszty ich zastosowania oraz ułatwia potencjalną implementację procesu w skali przemysłowej. Dodatkowym czynnikiem przemawiającym na korzyść katalizatorów cynowych jest ich większa stabilność w środowisku reakcji. W przeciwieństwie do katalizatorów superzasadowych, które mogą ulegać dezaktywacji wskutek oddziaływania z obecnymi w układzie związkami kwasowymi, katalizatory cynowe wykazują odporność na tego rodzaju reakcje dezaktywujące, co sprzyja utrzymaniu wysokiej i stabilnej aktywności w dłuższym czasie prowadzenia procesu.

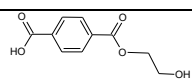
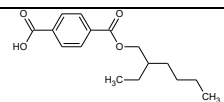
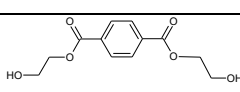
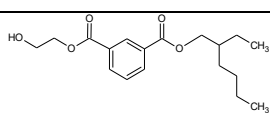
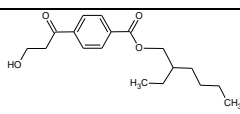
Z uwagi na połączenie wysokiej aktywności, korzystnych parametrów wydajnościowych, a także aspektów ekonomicznych i praktycznych, jako optymalny katalizator procesu alkoholizy PET wybrano szczawian cyny (**I**). Został on następnie zastosowany w dalszych etapach badań, ukierunkowanych na ocenę możliwości intensyfikacji procesu oraz jego potencjalnego skalowania do warunków technologicznych.

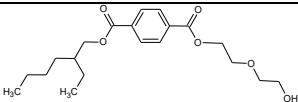
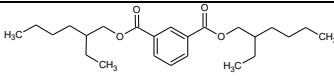
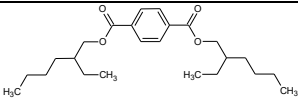
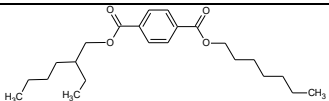
W celu zidentyfikowania poszczególnych składników mieszaniny przeprowadzono analizę jakościową z wykorzystaniem chromatografii gazowej z detektorem masowym. Struktury poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej przedstawiono w Tabeli 36. Widma masowe odpowiadające istotnym składnikom mieszaniny przedstawiono na Rysunkach 40-43.

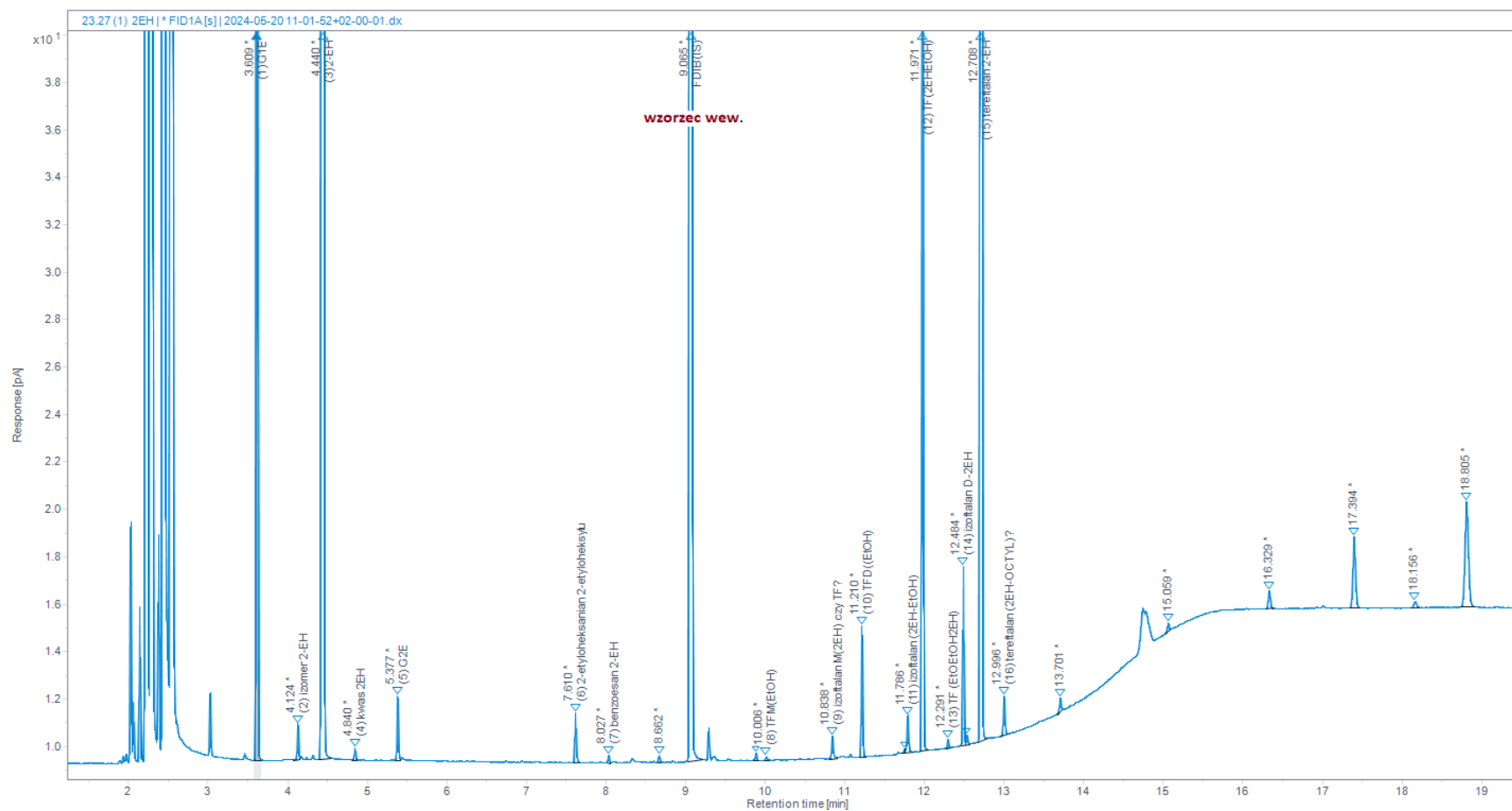
Badanie składu jakościowego mieszaniny poreakcyjnej uzyskanej w reakcji alkoholizy PET z wykorzystaniem 2-etyloheksanolu pozwoliło na określenie struktur składników mieszaniny poreakcyjnej. W skład mieszaniny wchodzi produkty częściowej depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu). Wśród nich znajduje się typowy produkt depolimeryzacji, jakim jest tereftalan *bis*(hydroksyetylu) (Rys. 41) o czasie retencji 11,09, a także inne produkty o wyższej masie cząsteczkowej. Głównym produktem ubocznym jest

tereftalan 2-etyloheksylu hydroksyetylu o czasie retencji 11,66 oraz produkt główny, a mianowicie tereftalan *bis*(2-etyloheksylu) o czasie retencji 12,17 (Rys. 43).

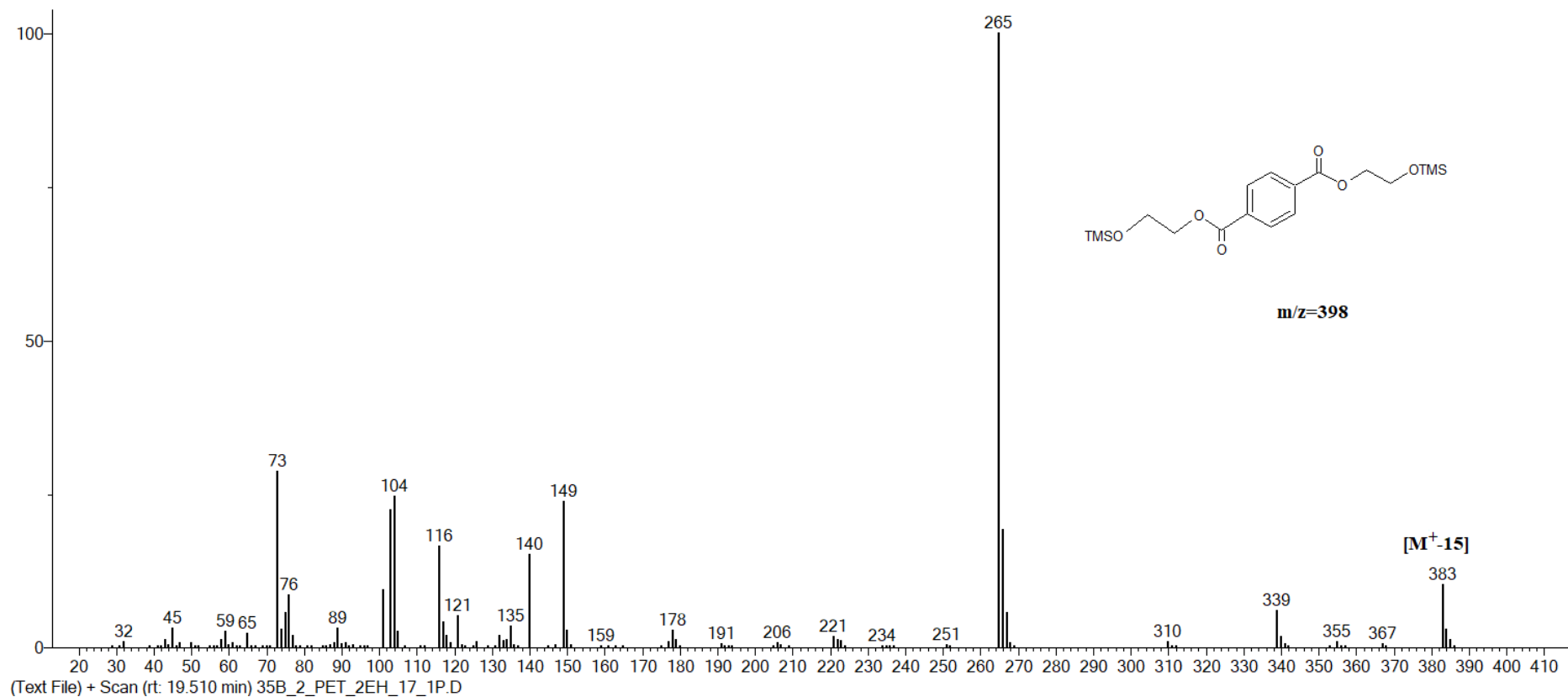
Tabela 36. Składniki mieszaniny reakcyjnej uzyskanej w wyniku depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) z wykorzystaniem alkoholu 2-etyloheksylowego

Lp.	Czas retencji [min]	Struktura i nazwa związku
1.	3.55	Glikol monoetylenowy
2	4.05	Izomer 2-etyloheksanolu
3.	4.36	2-etyloheksanol
4.	4.84	Kwas 2-etyloheksanowy
5.	5.29	Glikol dietylenowy
6.	7.50	2-etyloheksanian 2-etyloheksylu
7.	8.03	benzoesan 2-etyloheksylu
8	9,84	 Tereftalan mono(2-hydroksyetylu)
9	10,95	 Tereftalan (lub izoftalan) mono (2-etyloheksylu)
10	11,09	 Tereftalan di(2-hydroksyetylu)
11	11,66	 Izoftalan (2-etyloheksylo) (2-hydroksyetylu)
12	11,853	 Tereftalan (2-etyloheksylo) (2-hydroksyetylu)

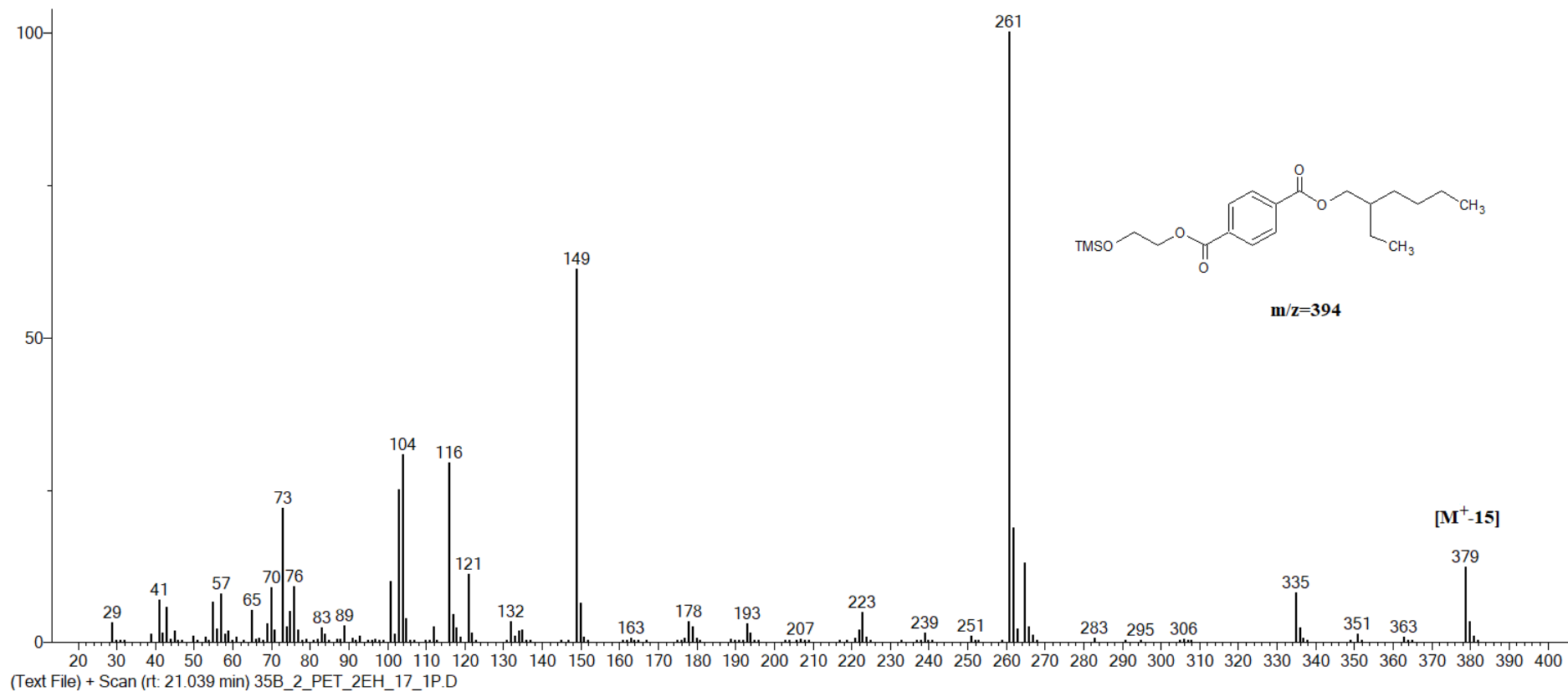
13	12,17	 Tereftalan 2-etyloheksylo [2-(2-hydroksyetoksy)etylu]
14	12,36	 Izoftalan di(2-etyloheksylu)
15	12,59	 Tereftalan di(2-etyloheksylu)
16	12,83	 Tereftalan (2-etyloheksylo) 1-oktylowy
18	>14.00	Składniki ciężkie



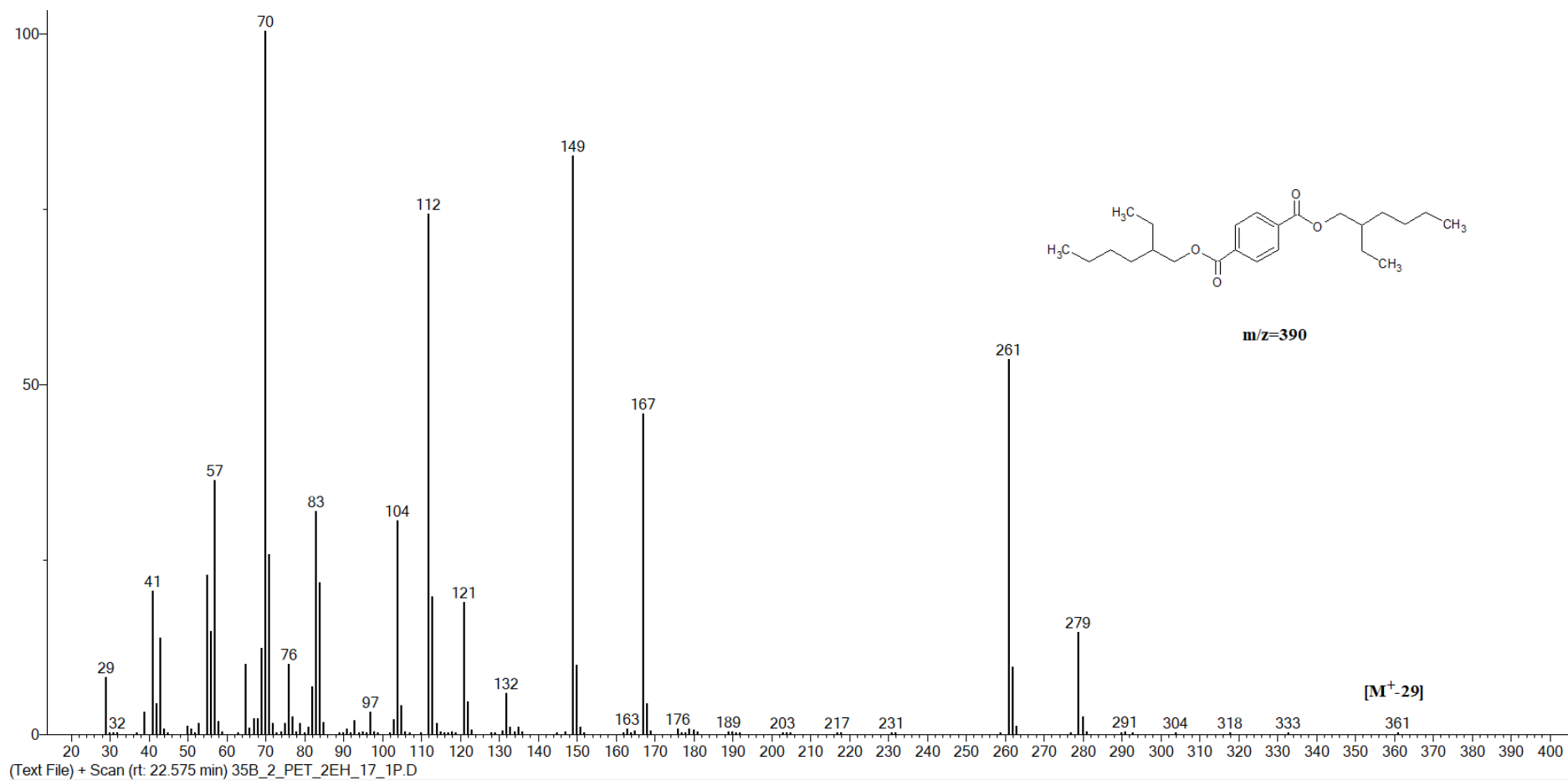
Rys 40. Chromatogram próbki produktu depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu alkoholem 2-etyloheksylowym



Rys 41. Widmo masowe tereftalanu *bis*(hydroksyetylu)



Rys 42. Widmo masowe tereftalanu (2-etyloheksylo) (2-hidroksyetylu)



Rys 43. Widmo masowe tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu)

Składnik przedstawiony na Rysunku 41 – to pochodna trimetylosililowa estru kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym (Rysunek 36). Została ona opisana w Punkcie 4.2.1.

Składnik przedstawiony na Rysunku 42 – to pochodna trimetylosililowa estru kwasu tereftalowego z 2-etyloheksanolem i glikolem etylenowym (Rysunek 36). Pik macierzysty $M=394$ jest niewidoczny. Ostatnim pikiem w widmie jest $M=379$, który powstaje w wyniku oderwania od cząsteczki grupy metylowej z grupy sililowej. Głównym pikiem jest $M=261$, który powstaje po rozerwaniu wiązania między węglem i tlenem w grupie karboksylowej i odłączeniu od cząsteczki reszty glikolowej wraz z grupą trimetylosililową. Wiązanie węgiel – tlen w drugiej grupie karboksylowej również ulega rozerwaniu przy oderwaniu grupy $C_8H_{17}O$ - od cząsteczki, jednak intensywność pików $M=265$ jest znacznie mniejsza, ponieważ równolegle następują konkurencyjne reakcje rozpadu podstawnika 2-etyloheksylowego z wytworzeniem jonów od $M=29$ (C_2H_5) do 113 (C_8H_{17}). Piki 73, 89, 103 – to fragmenty zawierające grupę sililową. Fragment o masie $M=149$ – to układ aromatyczny typowy dla widm masowych całej grupy ftalanów.

Składnik przedstawiony na Rysunku 43 – to tereftalan di(2-etyloheksylu). Pik macierzysty $M=390$ jest niewidoczny, a ostatnim pikiem w widmie jest pik o masie $M=361$, który powstaje w wyniku oderwania grupy etylowej C_2H_5 od cząsteczki estru. Jony o masach 291 – 333 powstają w wyniku oderwania grup alkilowych C_4H_9 – C_7H_{15} . Intensywne piki w zakresie mas 29 – 113 – stanowią grupy alkilowe C_2 – C_7 , powstające w wyniku fragmentacji podstawników 2-etyloheksylowych. Piki $M=76$, 93, 104, 121 to fragmenty zawierające pierścień aromatyczny. Pik o masie 261 powstaje, gdy zjonizowana cząsteczka traci grupę alkoksylową $-O-C_8H_{17}$. Tworzenie fragmentów o masach 167 i 279 wiąże się z utratą jednej lub dwóch grup alkilowych C_8H_{17} . Pik 149 jest charakterystyczny dla widm masowych całej grupy ftalanów.

Alkoholiza PET przy użyciu alkoholu izononylowego

Alkoholizę PET z wykorzystaniem alkoholu izononylowego przeprowadzono w warunkach analogicznych do reakcji alkoholizy z zastosowaniem alkoholu 2-etyloheksylowego. W większości przypadków uzyskano jednak niższe wydajności tereftalanu w porównaniu do reakcji z alkoholem 2-etyloheksylowym. Różnica ta wynika

z prowadzenia procesu w takim samym stosunku masowym reagentów, co przy wyższej masie molowej alkoholu izononylowego skutkowało obniżeniem stosunku molowego alkohol/PET. Wyniki zestawiono w Tabelach 37-43.

Zastosowanie katalizatorów cynoorganicznych (**I-VII, IX**) (Tabele 37-39) pozwoliło na uzyskanie wyższych wydajności głównego produktu w porównaniu z katalizatorem wzorcowym (**XVII**), dla którego wydajność wynosiła 77,1%. Spośród pozostałych katalizatorów metaloorganicznych jedynie tetrabutylotytanian umożliwił osiągnięcie wyższej wydajności niż octan cynku, jednakże mieszanina poreakcyjna zawierała w tym przypadku podwyższoną ilość produktów ubocznych, wynoszącą 3,56 % mas. Dla porównania, w reakcjach katalizowanych przez związki **I, III, IV i VI** zawartość produktów ubocznych wynosiła odpowiednio 0,32, 0,62, 0,97 oraz 0,62 % mas., co wskazuje na korzystniejszy profil selektywności tych katalizatorów.

Tabela 37. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izononylowego oraz szczawianu cyny, bis(2-etyloheksanianu) cyny, tlenku monobutylocyny, monobutylo tris(2-etyloheksanianu) cyny, dioctanu dibutylocyny i tlenku dibutylocyny jako katalizatora

	I			II			III			IV			V			VI		
Katalizator	szczawian cyny			bis(2-etyloheksanian) cyny			tlenek monobutylocyny			monobutylo tris(2-etyloheksanian) cyny			dioctan dibutylocyny			tlenek dibutylocyny		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]																		
Alkohol izononylowy	68,13	65,75	64,58	89,86	61,51	58,76	67,31	68,32	65,87	66,29	66,35	66,13	67,58	67,3	66,46	69,46	67,59	66,92
Glikol etylenowy	1,03	1,62	1,24	1,02	3,57	3,89	1,45	0,23	1,27	1,68	0,98	1,64	0,56	0,98	0,34	0,36	0,98	0,65
TFDIN	28,95	31,42	33,56	6,24	27,93	30,37	28,86	29,96	32,49	27,45	31,25	31,26	29,65	30,14	32,56	28,17	30,02	31,81
Pozostałe	1,89	1,21	0,62	2,88	6,99	6,98	2,38	1,49	0,37	4,58	1,42	0,97	2,21	1,58	0,64	2,01	1,41	0,62
Wydajność [%]	86,7			78,5			83,9			80,8			84,1			82,2		

Tabela 38. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izononylowego oraz dilaurynianu dibutylocyny, dibutylohydroksytioglicerolanu cyny, tlenku dioktylocyny, 2-etyloheksanianu cynku, 2-etyloheksanianu manganu i 2-etyloheksanianu kobaltu jako katalizatora

	VII			VIII			IX			X			XI			XII		
Katalizator	dilaurynian dibutylocyny			dibutylohydroksytioglicerolan cyny			tlenek dioktylocyny			2-etyloheksanian cynku			2-etyloheksanian manganu			2-etyloheksanian kobaltu		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]																		
Alkohol izononylowy	66,89	66,81	66,82	84,5	72,98	69,41	64,67	59,17	58,39	73,16	70,84	67,73	67,71	64,86	66,03	73,92	68,89	68,67
Glikol etylenowy	1,63	1,35	0,45	0,48	2,21	1,16	3,54	5,89	3,95	0,56	0,94	1,25	1,99	3,44	1,08	0,98	0,58	0,98
TFDIN	28,36	29,43	31,28	10,25	22,83	27,3	25,19	29,15	31,58	22,34	24,97	29,48	25,38	27,25	29,47	21,54	28,39	29,1
Pozostałe	3,12	2,41	1,45	4,77	1,98	2,13	6,6	5,794	6,08	3,94	3,25	1,54	4,92	4,45	3,42	3,56	2,14	1,25
Wydajność [%]	80,8			70,5			81,6			76,2			76,1			75,2		

Tabela 39. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izononylowego oraz 2-etyloheksanianu cyrkonu, neodekanienu cynku, neodekanienu bizmutu, tetrabutylotytanianu i octanu cynku jako katalizatora

	XIII			XIV			XV			XVI			XVII		
Katalizator	2-etyloheksanian cyrkonu			neodekanienu cynku			neodekanienu bizmutu			tetrabutylotytanian			octanu cynku		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]															
Alkohol izononylowy	75,37	67,52	63,22	69,63	69,39	67,02	67,06	67,58	67,35	70,13	67,87	64,8	76,61	69,56	66,29
Glikol etylenowy	0,75	0,91	0,98	2,58	1,58	1,25	1,52	1,21	0,69	1,56	1,24	0,95	1,25	0,95	0,62
TFDIN	18,93	25,94	28,56	23,58	27,46	28,94	26,58	27,65	30,14	24,03	27,31	30,69	11,56	24,91	29,84
Pozostałe	4,95	5,63	7,24	4,21	1,57	2,79	4,84	3,56	1,82	4,28	3,58	3,56	10,58	4,58	3,25
Wydajność [%]	73,8			74,8			77,9			79,3			77,1		

Katalizatory superzasadowe (Tabele 40-42) wykazały niższą aktywność w reakcji alkoholizy PET alkoholem izononylowym w porównaniu do procesu prowadzonego z zastosowaniem 2-etyloheksanolu. Spośród badanych katalizatorów najwyższą aktywnością charakteryzował się TBD (**XVII**), dla którego uzyskano wydajność wynoszącą 78,2% przy jednocześnie niskiej zawartości produktów ubocznych (0,42 % mas.). Zastosowanie DBU (**XIX**) oraz DBN (**XVIII**) skutkowało uzyskaniem niższych wydajności, wynoszących odpowiednio 73,1 i 71,4%. Szczególnie niska aktywność DBN prowadziła do powstawania mieszanin poreakcyjnych o podwyższonej zawartości produktów ubocznych.

Ciecze jonowe otrzymane na bazie superzasad organicznych wykazały niższą aktywność katalityczną w porównaniu do swoich prekursorów. Wodorotlenki alkilowe TBD cechowały się wyższą aktywnością niż analogiczne pochodne DBU oraz DBN. We wszystkich przypadkach, w mieszaninach poreakcyjnych uzyskanych przy użyciu cieczy jonowych, obserwowano zwiększoną zawartość produktów ubocznych. Ponadto, wydłużenie łańcucha alkilowego cieczy jonowej prowadziło do dalszego obniżenia aktywności katalitycznej. Obniżona aktywność katalityczna wpływała również na szybkość roztwarzania PET w środowisku reakcji. O ile w przypadku zastosowania TBD całkowite roztworzenie surowca odpadowego następowało w ciągu pierwszej godziny procesu, to przy użyciu DBU i DBN obserwowano je dopiero po około dwóch godzinach. Jeszcze wolniejszy przebieg wykazywały reakcje prowadzone z wykorzystaniem wodorotlenków DBU oraz DBN, w których całkowite roztworzenie PET następowało po około trzech godzinach reakcji.

Tabela 40. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izononylowego i TBD, DBN, DBU jako katalizatora

	XVII			XVIII			XIX		
Katalizator	TBD			DBN			DBU		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% wt.]									
Alkohol izononylowy	67,06	62,69	65,34	78,9	67,58	66,72	69,35	69,99	69,21
Glikol etylenowy	4,31	5,64	3,99	0,56	0,78	1,12	0,98	0,79	0,65
TFDIN	25,68	28,29	30,25	6,98	20,39	27,64	20,41	24,36	28,3
Pozostałe	2,95	3,38	0,42	13,56	11,25	4,52	9,26	4,86	1,84

Wydajność [%]	78,2	71,4	73,1
---------------	------	------	------

Tabela 41. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izononylowego i [TBD C₄] (OH), [TBD C₆] (OH), [DBN C₄] (OH) jako katalizatora

	XX			XXI			XXII		
Katalizator	[TBD C ₄] (OH)			[TBD C ₆] (OH)			[DBN C ₄] (OH)		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% wt.]									
Alkohol izononylowy	83,87	78,99	64,49	94,5	78,58	64,95	96,93	75,17	68,4
Glikol etylenowy	0,25	1,69	1,58	0,97	0,82	1,23	0,5	1,21	1,65
TFDIN	3,54	9,17	26,35	1,25	9,25	25,65	1,22	7,96	18,61
Pozostałe	12,34	10,15	7,58	3,28	11,35	8,17	1,35	15,66	11,34
Wydajność [%]	68,1			66,3			48,1		

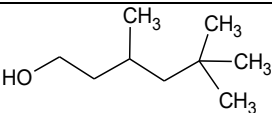
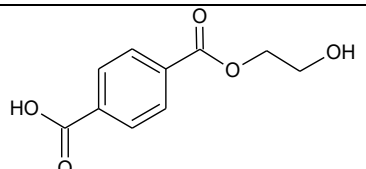
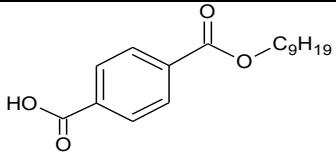
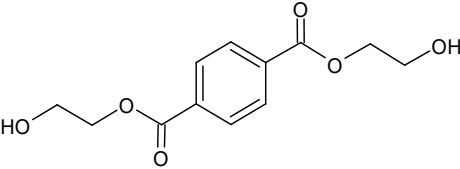
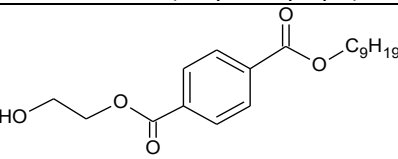
Tabela 42. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izononylowego i [DBN C₆] (OH), [DBU C₄] (OH), [DBU C₆] (OH) jako katalizatora

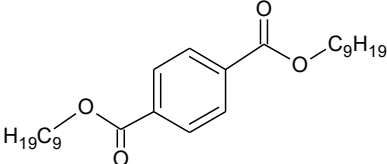
	XXIII			XXIV			XXV		
Katalizator	[DBN C ₆] (OH)			[DBU C ₄] (OH)			[DBU C ₆] (OH)		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% wt.]									
Alkohol izononylowy	93,09	73,83	68,93	99,22	92,54	65,66	96,47	84,4	71,28
Glikol etylenowy	2,39	2,27	1,17	0,05	0,26	2,47	0,23	0,45	0,82
TFDIN	2,34	8,34	17,65	0,28	2,77	21,33	1,27	8,21	20,76
Pozostałe	2,18	15,56	12,25	0,45	4,43	10,54	2,03	6,94	14,23
Wydajność [%]	45,6			55,1			53,6		

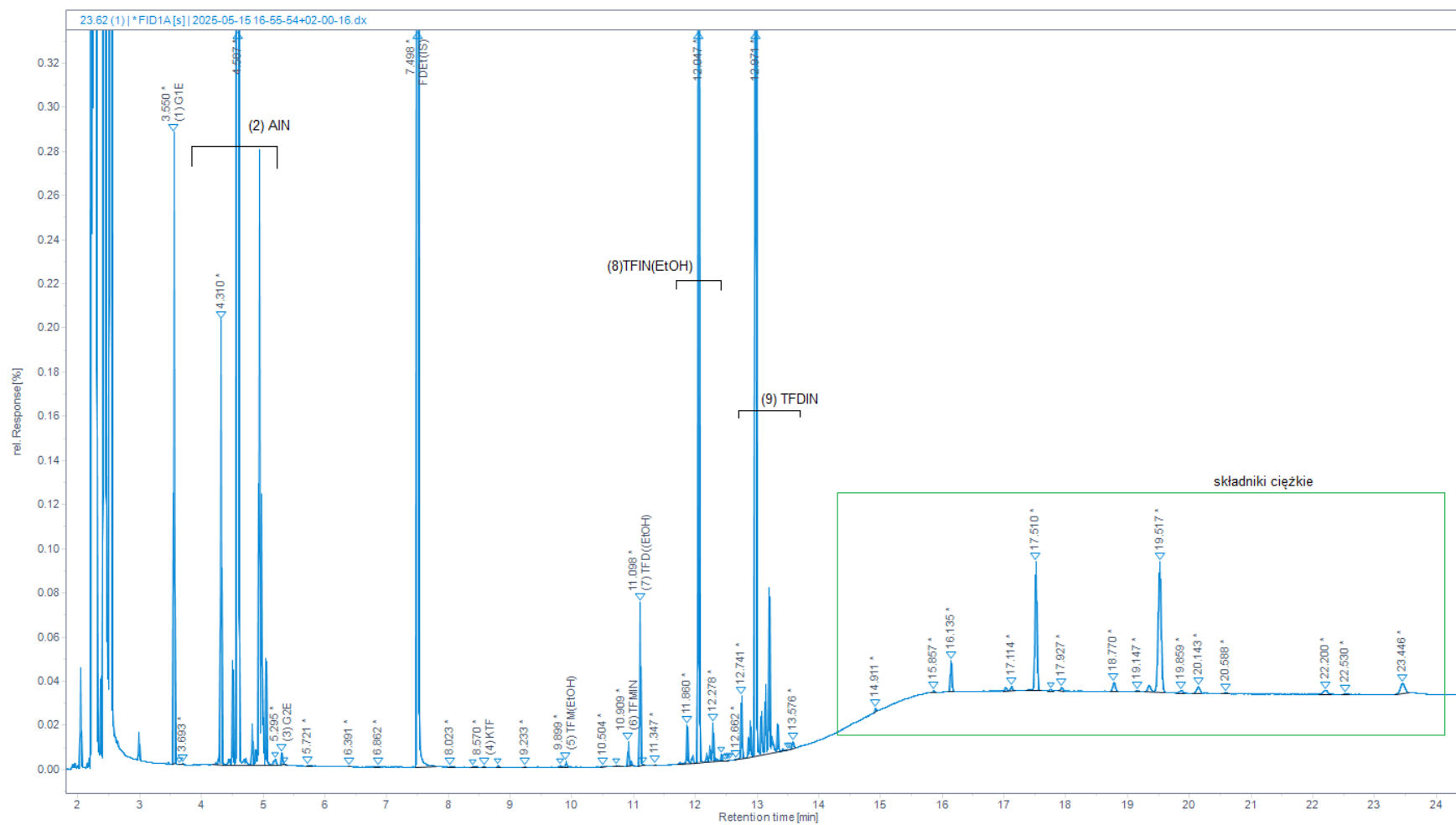
W celu zidentyfikowania poszczególnych składników mieszaniny przeprowadzono analizę jakościową z wykorzystaniem chromatografii gazowej z detektorem masowym. Struktury poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej przedstawiono w Tabeli 43. Widma masowe odpowiadające istotnym składnikom mieszaniny przedstawiono na Rysunkach 44-47.

Badanie składu jakościowego mieszaniny poreakcyjnej uzyskanej w reakcji alkoholizy PET z wykorzystaniem alkoholu izononylowego pozwoliło na określenie struktur składników mieszaniny poreakcyjnej. W skład mieszaniny wchodzi produkty częściowej depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu). Wśród nich znajduje się typowy produkt depolimeryzacji jakim jest tereftalan *bis*(hydroksyetylu) (Rysunek 41) o czasie retencji 11,1, a także inne produkty o wyższej masie cząsteczkowej. Głównym produktem ubocznym jest tereftalan 2-etyloheksylu hydroksyetylu o czasie retencji 11,9 oraz produkt główny, a mianowicie tereftalan diizononylu o czasie retencji 12,7 (Rysunek 43).

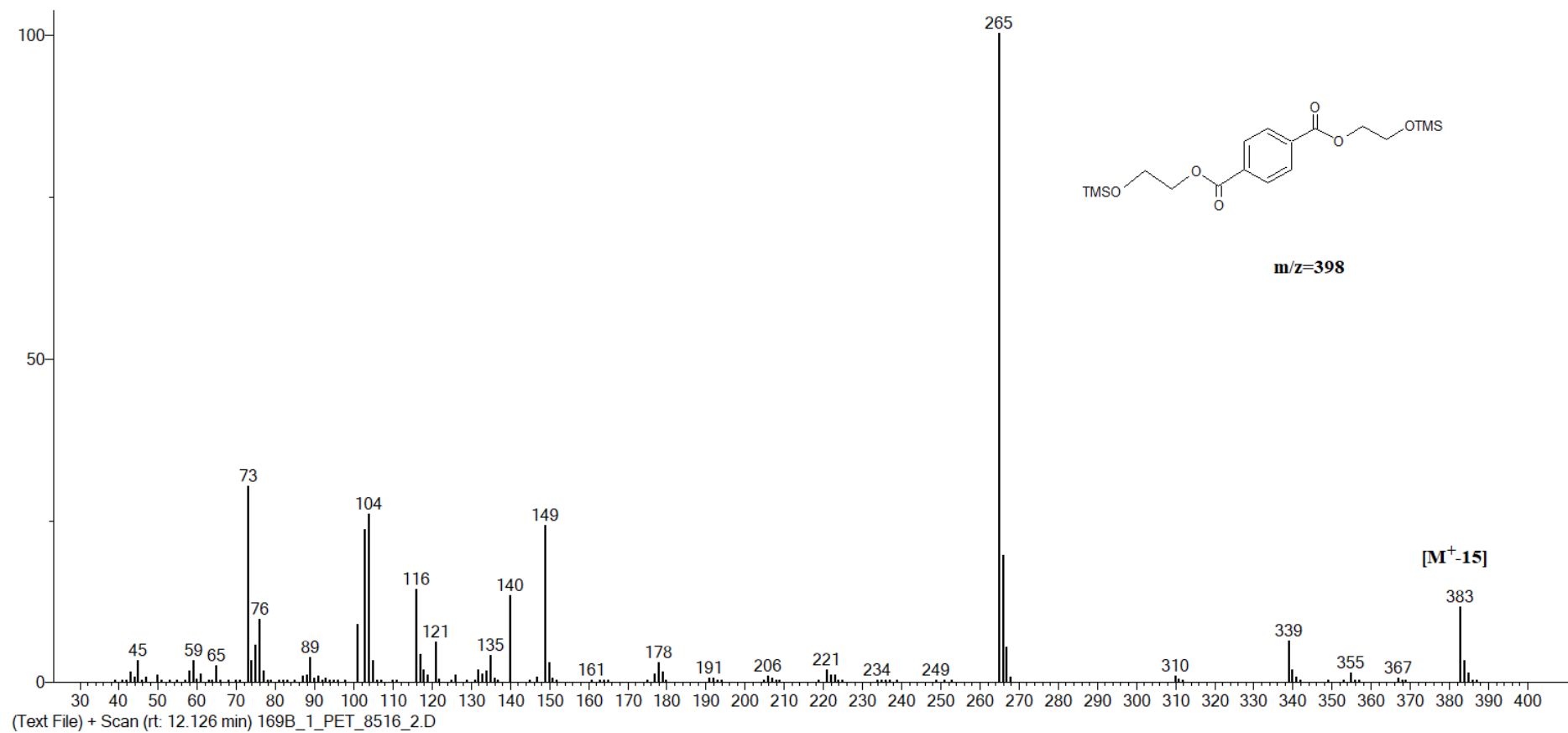
Tabela 43. Składniki mieszaniny reakcyjnej uzyskanej w wyniku depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) z wykorzystaniem alkoholu izononylowego

Lp.	Czas retencji [min]	Składnik
1	3.6	glikol monoetylenowy
2	4.2	 alkohol izononylowy
3	5.3	glikol dietylenowy
4	8.6	kwas tereftalowy
5	9.9	 tereftalan mono(2-hydroksyetylu)
6	10.9	 tereftalan monoizononylu
7	11.1	 tereftalan di(2-hydroksyetylu)
8	11.9	 tereftalan izononylu(2-hydroksyetylu)

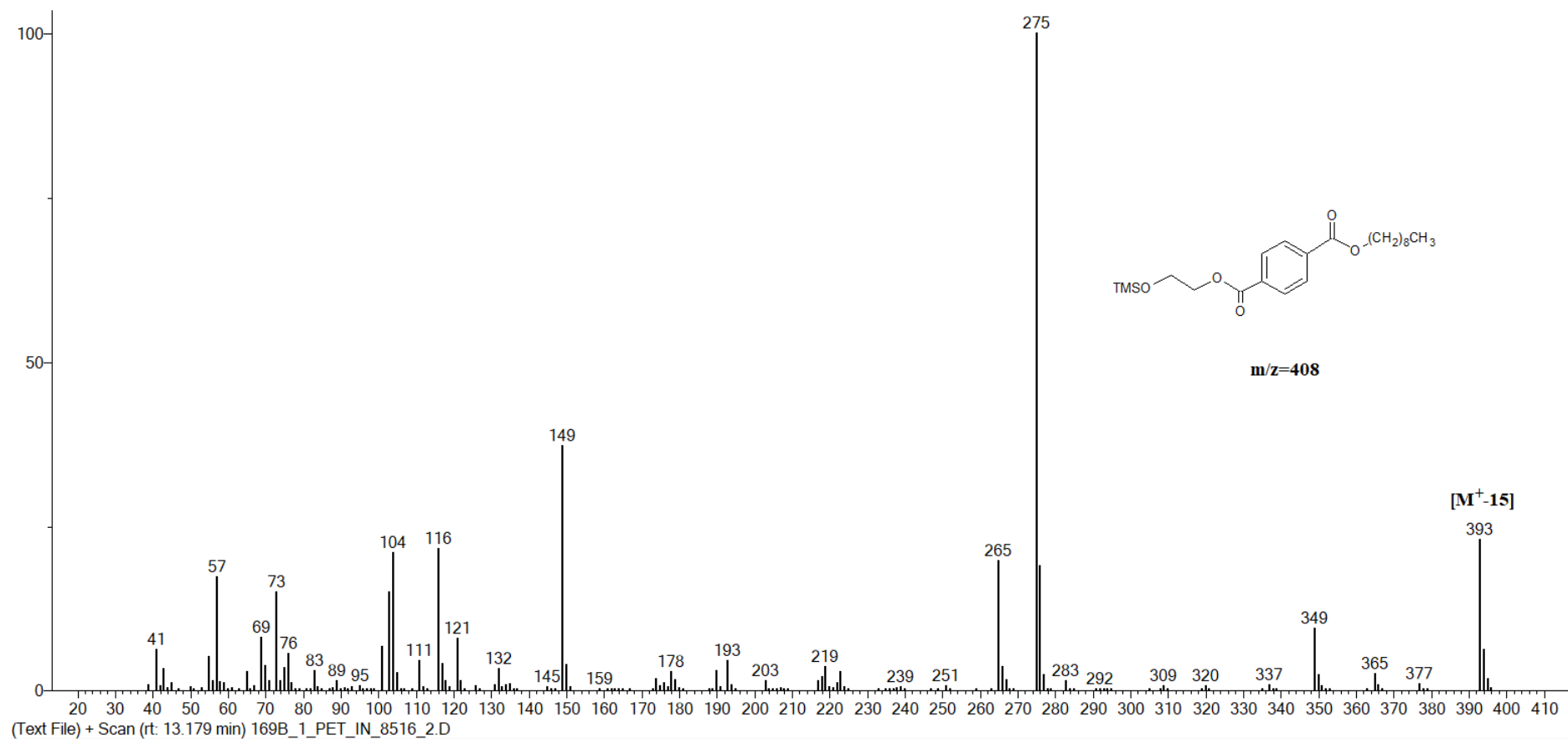
9	12.7	 tereftalan diizononylu
11	>13.0	Składniki nieznane o wyższych temperaturach wrzenia,



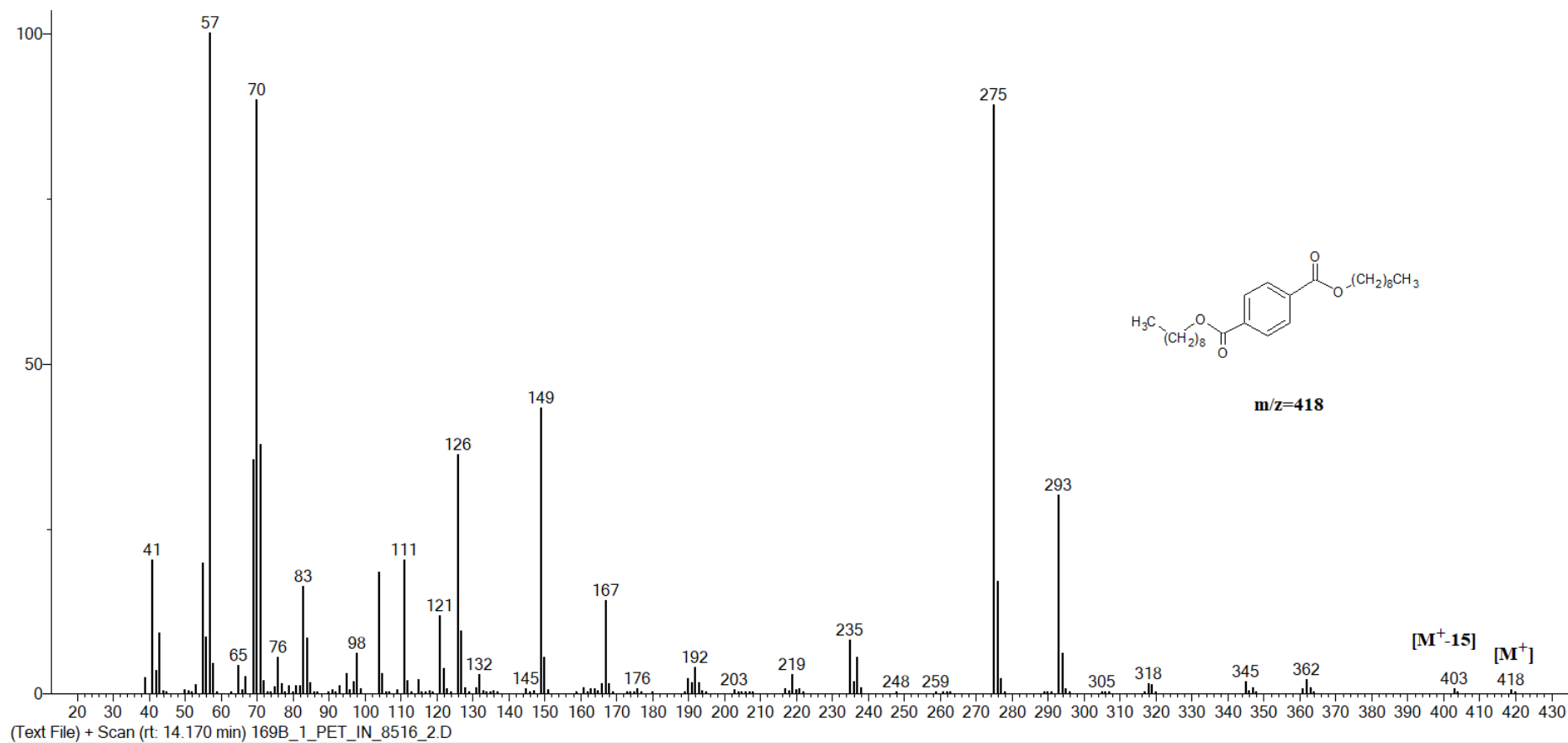
Rys 44. Chromatogram próbki produktu depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) alkoholem izononyłowym



Rys 45. Widmo masowe tereftalanu bis(hydroksyetylu)



Rys 46. Widmo masowe tereftalanu (2-etyloheksylo) (izononylu)



Rys 47. Widmo masowe tereftalanu dizononylu

Przedstawiony na rysunku 45 – to pochodna trimetylosililowa etru kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym. Widmo masowe tego składnika jest takie jak widma masowe tego składnika w pozostałych próbkach. Opis tego widma masowego jest w części dotyczącej widm masowych dla tereftalanu diizopropylu.

Przedstawiony na rysunku 46 – to pochodna trimetylosililowa estru kwasu tereftalowego z alkoholem izononylowym i glikolem etylenowym. Pik macierzysty $M=408$ jest niewidoczny. Ostatnim pikiem w widmie jest pik o masie 393, który powstaje w wyniku oderwania od cząsteczki grupy metylowej z grupy sililowej. Głównym pikiem jest pik o masie 275, który powstaje po rozerwaniu wiązania C-O w grupie karboksylowej i odłączeniu fragmentu $-O-C_2H_4-O-Si(CH_3)_3$. Widoczny jest również pik o masie 265, powstający w wyniku rozerwania wiązania C-O i oderwania grupy nonylowej wraz z atomem tlenu. Jony o masach 73, 89, 103 również zawierają grupę sililową. Fragment o masie 149 jest typowy dla całej grupy ftalanów. Piki o masach 41, 57, 73, 83, 95, 111 – to fragmenty grupy nonylowej. Piki 65, 76, 116 – to układy z pierścieniem aromatycznym.

Przedstawiony na rysunku 47 – to ester dinonylowy kwasu tereftalowego. Pik macierzysty $M=418$ oraz pik o masie 403 ($M-15$) są słabo widoczne. Intensywny pik o masie 275 tworzy się przy rozpadzie wiązania C-O i odrzuceniu grupy nonylowej wraz z atomem tlenu. Powstanie pików o masach 293 i 167 wiąże się z oderwaniem jednej lub dwóch grup nonylowych od cząsteczki estru. Intensywne piki 57 i 70 oraz słabsze 41 – 43, 69 – 71, 83 – 84, 98, 111 – to fragmenty C3 – C8 powstające podczas rozpadu grup nonylowych. Widać też wyraźny pik o masie 149, występujący w widmach masowych ftalanów.

Alkoholiza PET przy użyciu alkoholu izodecylowego

Próby z wykorzystaniem alkoholu izodecylowego prowadzono w warunkach analogicznych do reakcji z alkoholem 2-etyloheksylowym oraz izononylowym. W większości przypadków uzyskano nieznacznie niższe wydajności głównego produktu reakcji. Podobnie jak w poprzednich eksperymentach, najwyższą aktywnością charakteryzował się szczawian cyny (**I**) (Tabela 44). W reakcji katalizowanej tym związkiem uzyskano tereftalan diizodecylu z wydajnością 85,7%, podczas gdy zastosowanie wzorcowego katalizatora (**XVII**) (Tabela 46) prowadziło do wydajności wynoszącej 77,8%. Również katalizatory **III**, oraz **XV** pozwoliły na uzyskanie wyższych wydajności produktu w porównaniu do katalizatora wzorcowego. Pozostałe katalizatory metaloorganiczne wykazały zbliżoną aktywność, osiągając wydajności powyżej 70%, z wyjątkiem katalizatora

VIII, dla którego wydajność wyniosła 67,6%. Szczawian cyny, podobnie jak większość badanych katalizatorów, charakteryzował się wyższą aktywnością już w pierwszej godzinie reakcji. Dla porównania, mieszanina reakcyjna uzyskana przy udziale octanu cyny zawierała po pierwszej godzinie reakcji 12,36 % mas. tereftalanu diizopropylu. Podobne zjawisko odnotowano w reakcji katalizowanej *bis*(2-etyloheksanianem cyny) (**II**), w której po pierwszej godzinie procesu stężenie produktu wynosiło jedynie 6,14 % mas., co było wynikiem niskiej rozpuszczalności katalizatora w alkoholu izodecylovym. Niskie stopnie przereagowania przy tym katalizatorze obserwowano również w reakcjach z udziałem 2-etyloheksanolu i alkoholem izononylovym. Uzyskane produkty miały postać ciekłą, co świadczyło o depolimeryzacji odpadowego poli(tereftalanu etylenu) do tereftalanu dioktylu oraz produktów pośrednich reakcji alkoholizy. Mieszaniny poreakcyjne charakteryzowały się mętną postacią, będącą wynikiem obecności zanieczyszczeń w odpadowym wsadzie polimeru.

Tabela 44. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izodecylowego oraz szczawianu cyny, bis(2-etyloheksanianu) cyny tlenku monobutylocyny, monobutylo tris(2-etyloheksanianu) cyny, dioctanu dibutylocyny i tlenku dibutylocyny jako katalizatora

	I			II			III			IV			V			VI		
Katalizator	szczawian cyny			bis(2-etyloheksanian) cyny			tlenek monobutylocyny			monobutylo tris(2-etyloheksanian) cyny			dioctan dibutylocyny			tlenek dibutylocyny		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]																		
Alkohol izodecylowy	65,08	64,93	64,33	82,79	69,25	68,3	66,78	67,17	65,8	66,88	66,95	67,58	67,16	66,77	67,14	67,47	67,49	67,51
Glikol etylenowy	0,83	0,15	0,03	2,38	0,45	0,71	1,56	1,14	0,1	2,45	0,69	0,33	1,09	0,76	0,28	1,73	1,24	0,49
TFDID	32,26	34,32	35,39	6,14	28,05	29,56	29,14	30,1	33,73	26,41	31,03	31,2	29,59	30,96	32,07	28,61	29,76	31,5
Pozostałe	1,83	0,6	0,25	8,69	2,25	1,43	2,52	1,59	0,37	4,26	1,33	0,89	2,16	1,51	0,51	2,19	1,51	0,5
Wydajność [%]	85,7			71,6			81,7			75,5			77,6			76,3		

Tabela 45. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izodecylowego oraz dilaurynianu dibutylocyny, dibutylohydroksytioglicerolanu cyny, tlenku dioktylocyny, 2-etyloheksanianu cynku, 2-etyloheksanianu manganu i 2-etyloheksanianu kobaltu jako katalizatora

	VII			VIII			IX			X			XI			XII		
Katalizator	dilaurynian dibutylocyny			dibutylohydroksytioglicerolan cyny			tlenek dioktylocyny			2-etyloheksanian cynku			2-etyloheksanian manganu			2-etyloheksanian kobaltu		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]																		
Alkohol izodecylowy	67,2	66,68	66,32	77,53	70,79	70,33	65,04	65,8	67,02	74,06	70,23	67,94	64,44	64,31	63,96	74,36	67,56	67,86
Glikol etylenowy	1,87	1,04	0,95	1,26	1,05	0,58	1,3	0,72	1,03	0,69	0,98	0,83	1,64	1,23	1,15	0,56	0,75	0,57
TFDID	27,96	30,03	30,97	15,19	26,37	27,93	30,97	32,16	29,98	21,69	25,86	29,98	29,72	31,45	31,92	22,03	30,26	30,68
Pozostałe	2,97	2,25	1,76	6,02	1,79	1,16	2,69	1,32	1,97	3,56	2,93	1,25	4,2	3,02	2,97	3,05	1,43	0,89
Wydajność [%]	75,0			67,6			72,6			72,6			77,3			74,3		

Tabela 46. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izodecylowego oraz 2-etyloheksanianu cyrkonu, neodekalianu cynku, neodekalianu bizmutu, tetrabutylotytanianu i octanu cynku jako katalizatora

	XIII			XIV			XV			XVI			XVII		
Katalizator	2-etyloheksanian cyrkonu			neodekalian cynku			neodekalian bizmutu			tetrabutylotytanian			octan cynku		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]															
Alkohol izodecylowy	75,41	65,64	63,89	64,78	65,07	65,4	1,54	0,92	0,33	1,26	0,83	0,62	78,96	68,7	66,17
Glikol etylenowy	0,52	0,86	0,79	1,65	1,18	0,79	65,42	65,81	65,22	66,75	67,07	66,08	1,16	0,84	0,32
TFDID	19,82	28,94	29,65	29,66	31,21	31,06	28,7	29,97	32,77	25,01	29,47	31,25	12,36	25,64	32,14
Pozostałe	4,25	4,56	5,67	3,91	2,54	2,75	4,34	3,3	1,68	6,98	2,63	2,05	7,52	4,82	1,37
Wydajność [%]	71,8			75,2			79,3			75,7			77,8		

Katalizatory superzasadowe (Tabela 47) wykazały dobrą aktywność katalityczną w reakcji alkoholizy poli(tereftalanu etylenu) alkoholem izodecylovym. Zarówno katalizator guanidynowy TBD jak i katalizatory amidynowe DBU oraz DBN pozwoliły na uzyskanie tereftalanu dioktylu z wydajnością powyżej 70%. TBD charakteryzował się najwyższą aktywnością pozwalając na uzyskanie wydajności wynoszącej 79,5% przy niskiej zawartości produktów ubocznych wynoszącej 0,31 % mas. TBD wykazało również wysoką aktywność w pierwszej godzinie reakcji. Mieszanina reakcyjna po 1 godzinie prowadzenia procesu zawierała 28,37% mas. tereftalanu diizodecyłu. W przypadku DBU oraz DBN osiągnięto niższe wydajności reakcji wynoszące odpowiednio 76,5 oraz 72,3%. W przypadku zastosowania obydwu katalizatorów, zaobserwowano niską zawartość tereftalanu diizodecyłu przy podwyższonej zawartości produktów ubocznych. Całkowite rozтворzenie odpadowego PET następowało po ponad dwóch godzinach reakcji, podczas gdy w reakcji katalizowanej TBD rozтворzenie PET następowało w pierwszej godzinie prowadzenia procesu. Superzasadowe ciecze jonowe wykazały nieznacznie niższą aktywność katalityczną w porównaniu do wyjściowych superzasad organicznych (Tabele 48-49). Wodorotlenek butylowy TBD pozwolił na uzyskanie najwyższej wydajności spośród badanych cieczy jonowych, podczas, gdy najniższą wydajność zaobserwowano w przypadku zastosowania wodorotlenku heksylowego DBN. Podobnie jak w poprzednich przypadkach wydłużenie łańcucha alkilowego skutkowało obniżeniem wydajności reakcji. W przypadku wodorotlenków alkilowych TBD wydajność reakcji ulegała obniżeniu z 67,6 do 65,2% natomiast w przypadku cieczy jonowych uzyskanych z wykorzystaniem DBU z 61,4 do 57,8%, a dla cieczy jonowych uzyskanych z DBN z 48 do 45,2%. Mieszaniny reakcyjne zawierały również podwyższone zawartości produktów ubocznych.

Tabela 47. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izodecylovego i TBD, DBN, DBU jako katalizatora

	XVII			XVIII			XIX		
Katalizator	TBD			DBN			DBU		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]									
Alkohol izodecylovym	67,28	69,05	65,8	79,07	67,03	64,69	84,25	68,16	66,14
Glikol etylenowy	1,58	0,04	1,04	0,44	0,83	1,09	0,7	0,86	0,52
TFDID	28,37	30,56	32,85	7,82	21,58	29,85	6,87	26,43	31,58

Pozostałe	2,77	0,35	0,31	12,67	10,56	4,37	8,18	4,55	1,76
Wydajność [%]	79,5			72,3			76,5		

Tabela 48. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izodecylowego i [TBD C₄] (OH), [TBD C₆] (OH), [DBN C₄] (OH) jako katalizatora

	XX			XXI			XXII		
Katalizator	[TBD C ₄] (OH)			[TBD C ₆] (OH)			[DBN C ₄] (OH)		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]									
Alkohol izodecylowy	96,49	79,8	67,1	95,24	79,84	65,48	97,31	74,77	67,81
Glikol etylenowy	0,13	1,31	1,71	0,77	0,55	0,35	0,2	1,24	1,84
TFDID	1,13	9,24	27,92	1,1	9,34	26,93	1,25	8,31	19,84
Pozostałe	2,25	9,65	3,27	2,89	10,37	7,24	1,24	15,68	10,51
Wydajność [%]	67,6			65,2			48,0		

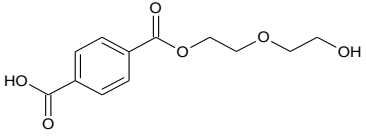
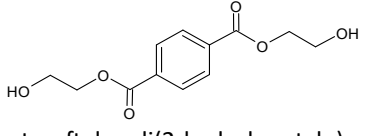
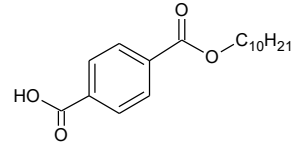
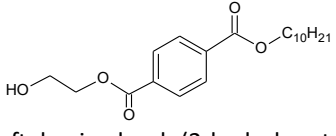
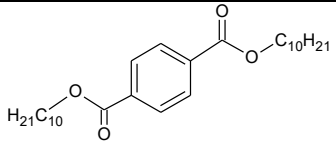
Tabela 49. Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izodecylowego i [DBN C₆] (OH), [DBU C₄] (OH), [DBU C₆] (OH) jako katalizatora

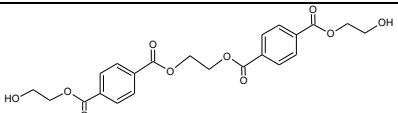
	XXIII			XXIV			XXV		
Katalizator	[DBN C ₆] (OH)			[DBU C ₄] (OH)			[DBU C ₆] (OH)		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]									
Alkohol izodecylowy	97,04	75,13	68,48	98,53	84,43	71,33	98,29	85,41	68,7
Glikol etylenowy	0,24	1,35	0,89	0,07	0,61	0,5	0,12	0,56	0,7
TFDID	1,16	8,14	18,65	0,28	8,16	25,36	0,32	7,68	23,89
Pozostałe	1,56	15,38	11,98	1,12	6,8	2,81	1,27	6,35	6,44
Wydajność [%]	45,2			61,4			60,3		

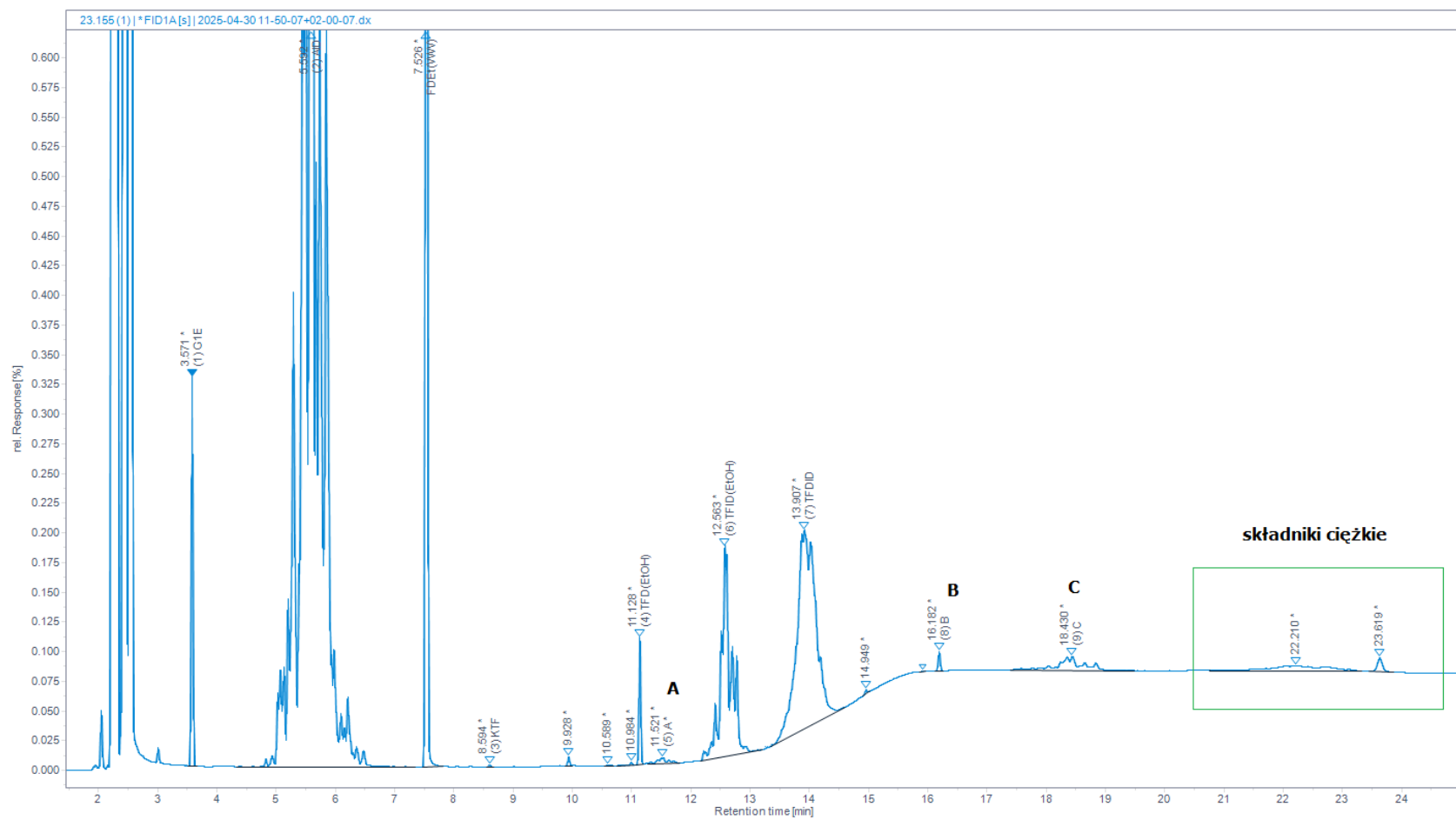
W celu zidentyfikowania poszczególnych składników mieszaniny przeprowadzono analizę jakościową z wykorzystaniem chromatografii gazowej z detektorem masowym. Struktury poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej przedstawiono w Tabeli 50. Widma masowe odpowiadające istotnym składnikom mieszaniny przedstawiono na Rysunkach 48-51.

Badanie składu jakościowego mieszaniny poreakcyjnej uzyskanej w reakcji alkoholizy PET z wykorzystaniem alkoholu izodecyłowego pozwoliło na określenie struktur składników mieszaniny. W jej skład wchodzi produkty częściowej depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) jak na przykład kwas tereftalowy, składniki 3-7 oraz 7, 9 i 10. Wśród składników mieszaniny znajduje się tereftalan *bis*(hydroksyetylu), który jest typowym produktem depolimeryzacji, a także pochodne związki, które uległy częściowej reakcji alkoholizy jak składniki 9 i 10. Ponadto wykryto obecność monopodstawionych pochodnych kwasu tereftalowego (składnik 4 i 6), a także inne produkty o wyższej masie cząsteczkowej. Głównym produktem ubocznym jest tereftalan izodecyłu hydroksyetylu o czasie retencji 12,6 oraz produkt główny, a mianowicie tereftalan diizodecyłu o czasie retencji 13,9.

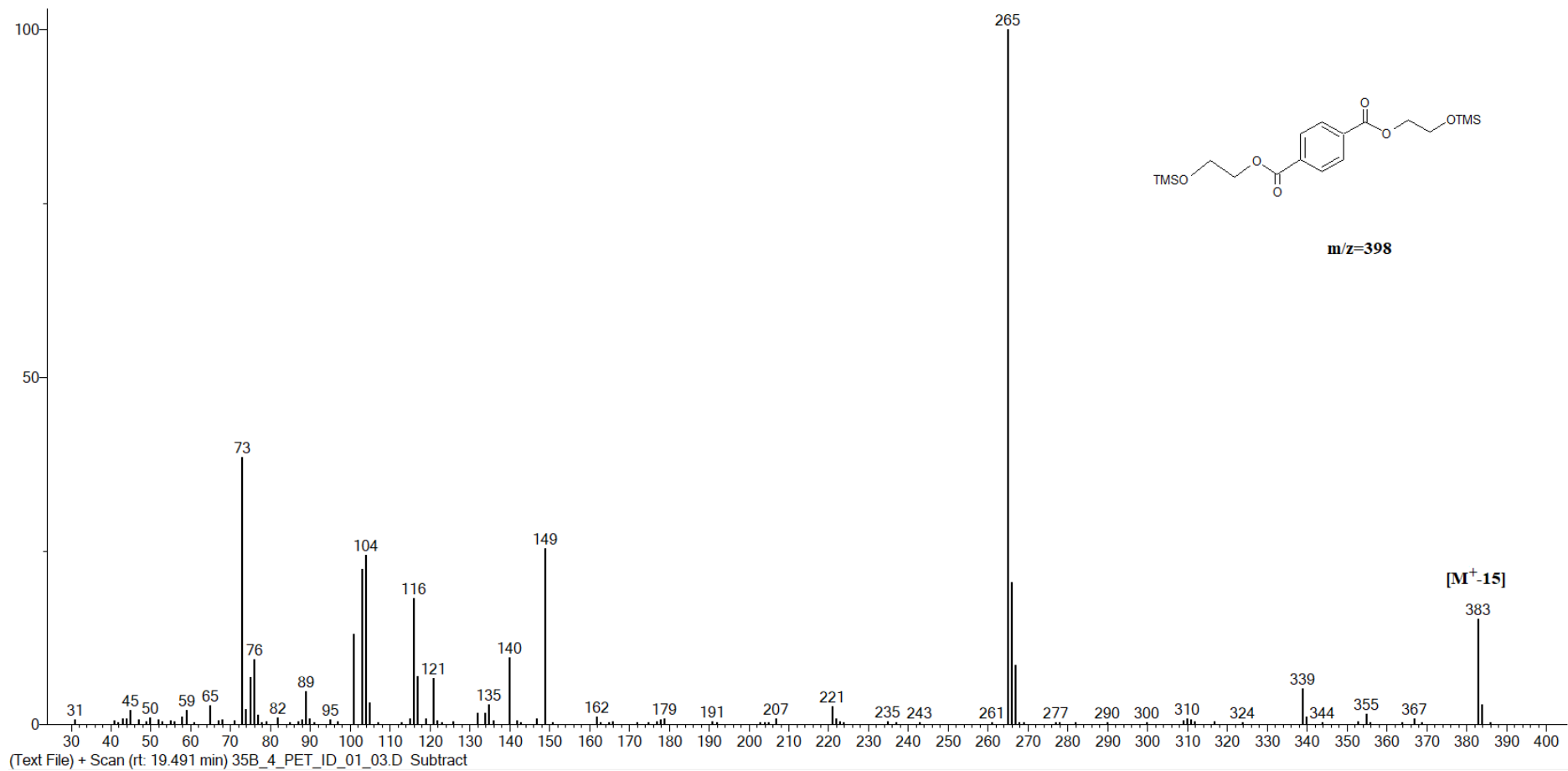
Tabela 50. Składniki mieszaniny reakcyjnej uzyskanej w wyniku depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) z wykorzystaniem alkoholu izodecyłowego

Lp.	Czas retencji (min)	Składnik
1	3,55	glikol monoetylenowy
2	5,56	alkohol izodecyłowy
3	8,57	kwas tereftalowy
4	11,1	 tereftalan mono[2-(2-hydroksyetoksy)etylu]
5	11,56	 tereftalan di(2-hydroksyetylu)
6	12,52	 tereftalan monoizodecyłu
7	13,87	 tereftalan izodecyłu(2-hydroksyetylu)
8	16,25	 tereftalan diizodecyłu

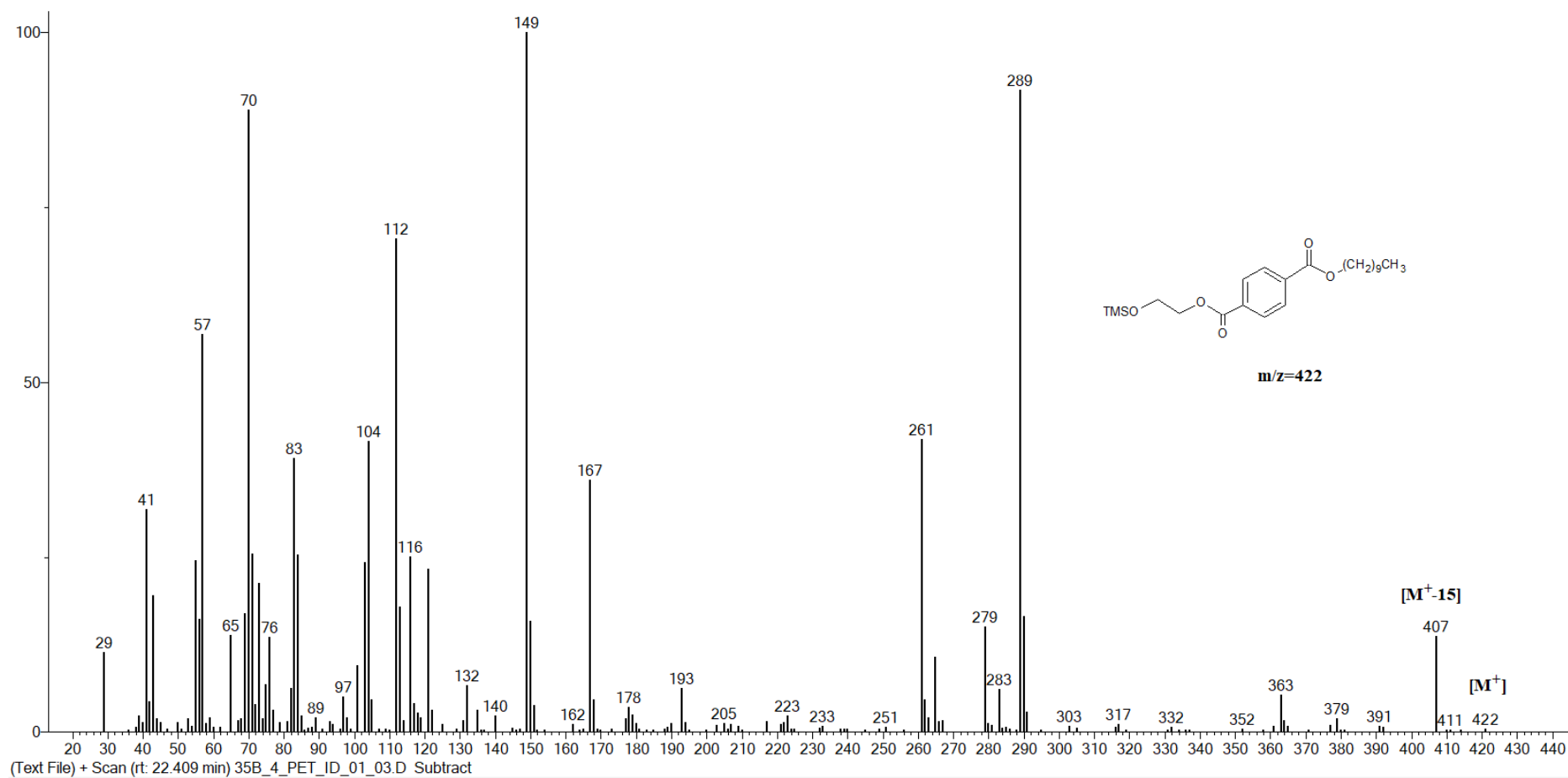
9	18,3	 4,4'-(etano-1,2-diyl) bis(hydroksyetylo) ditereftalan
11	>16,4	Suma składników o wyższych temperaturach wrzenia w zakresie czasu retencji > 16, 4 min.



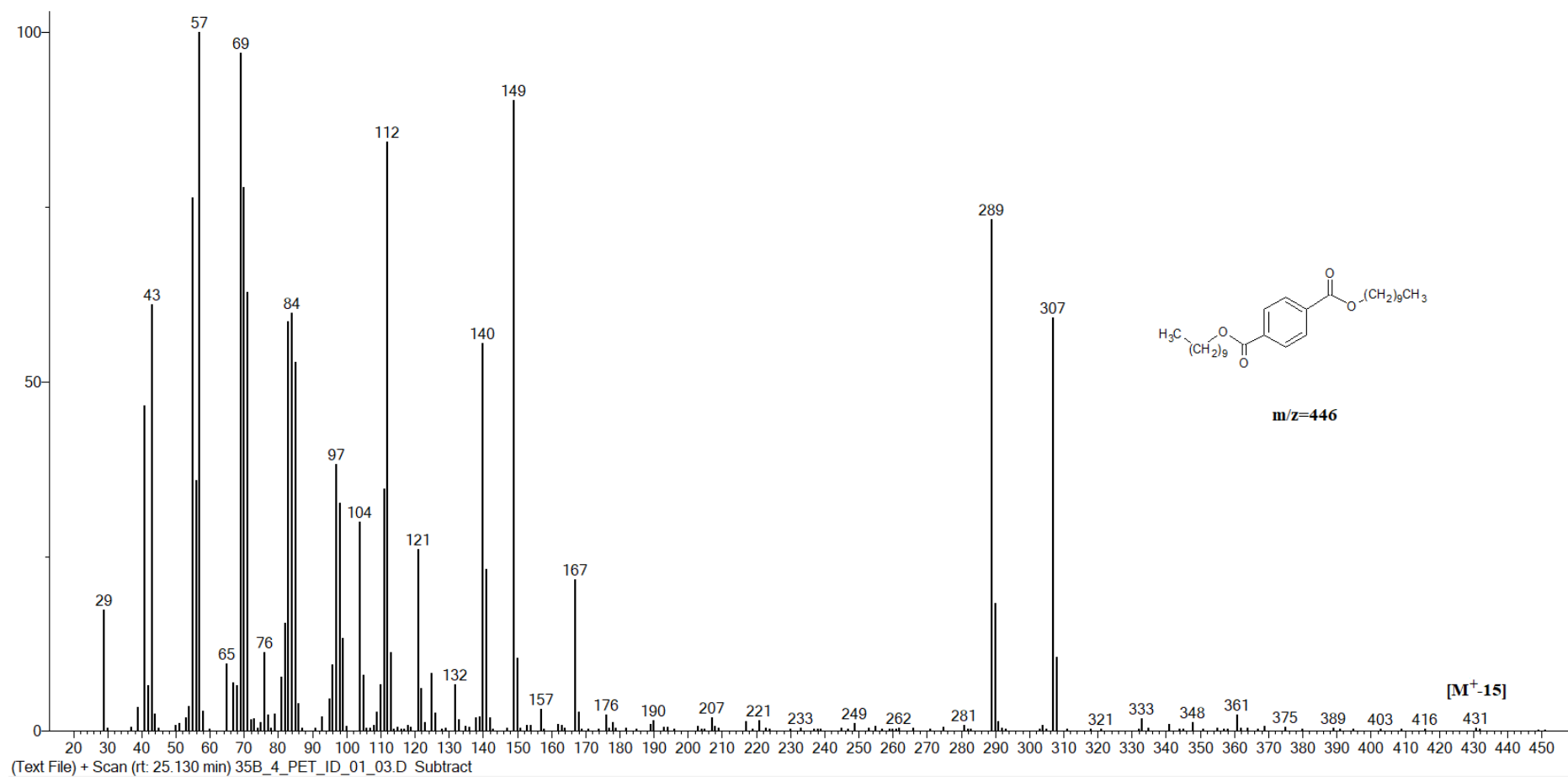
Rys 48. Chromatogram próbki produktu depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) alkoholem izodecylowym



Rys 49. Widmo masowe tereftalanu bis(hydroksyetylu)



Rys 50. Widmo masowe Tereftalan (2-etyloheksylo) (izodecylu)



Rys 51. Widmo masowe tereftalanu dizodecyłu

Składnik Przedstawiony na rysunku 49 – to pochodna trimetylosililowa estru kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym. Analogiczny kształt widma masowego potwierdza identyfikację tego składnika.

Składnik Przedstawiony na rysunku 50 – to pochodna trimetylosililowa estru kwasu tereftalowego z alkoholem izodecylovym i glikolem etylenowym. Pik macierzysty $M=422$ jest słabo widoczny. Wyraźny jest pik o masie 407 ($M-15$), który powstaje w wyniku oderwania grupy $-CH_3$ od jednej z grup sililowych. Intensywny pik o masie 289 powstaje w wyniku rozpadu wiązania C-O i oderwania sililowanego glikolu etylenowego od cząsteczki. Pik o masie 261 tworzy się w wyniku oderwania od pierścienia aromatycznego całego podstawnika zakończonego grupą sililową. W widmie występują intensywne piki o masach 149 i 167, typowe dla układów ftalanowych. Widoczne są też piki o masach 29, 41, 57, 70, 83, 84, 97, 112 – stanowiące produkty rozpadu grupy izodecylovej na fragmenty zawierające od 2 do 8 atomów węgla.

Składnik Przedstawiony na rysunku 51 – to ftalan di(izodecyłu). Pik macierzysty $M=446$ jest niewidoczny ponieważ cząsteczka z dużymi podstawnikami alkilowymi jest bardzo podatna na rozpad podczas jonizacji w spektrometrze mas. Obrazem tego rozpadu w widmie masowym są liczne i intensywne piki o masach od 29 do 141, odpowiadające fragmentom alkilowym mającym od 2 do 10 atomów węgla. Najbardziej charakterystyczne piki o masach 289 i 307 powstają po oderwaniu od cząsteczki albo samej grupy decylovej, albo wraz z atomem tlenu. Widoczne są również piki ftalanowe o masach 149 i 167.

4.3. Synteza próbek aplikacyjnych i badania aplikacyjne

Badania przesiewowe prowadzone w małej skali umożliwiły wytypowanie aktywnych katalizatorów alkoholizy poli(tereftalanu etylenu), ocenę wydajności produktu, określenie zawartości produktów ubocznych oraz identyfikację składników mieszaniny poreakcyjnej. Należy jednak podkreślić, że próby prowadzone w niewielkiej objętości nie pozwalają na pełną ocenę procesu, ze względu na znacznie lepszy transport ciepła oraz lepszą kontrolę temperatury w reaktorze wynikającą z niewielkiej masy reagentów. Układ

taki charakteryzuje się niską bezwładnością, co ułatwia dokładną kontrolę parametrów procesu.

W celu weryfikacji skuteczności wytypowanych katalizatorów przeprowadzono próby w powiększonej skali laboratoryjnej. Do badań wybrano procesy z udziałem wyższych alkoholi, co wynikało z faktu, że ftalany i tereftalany tych alkoholi znajdują najszersze zastosowanie jako plastyfikatory tworzyw sztucznych. Opracowanie technologii ich otrzymywania stanowi więc najbardziej obiecujący kierunek rozwoju badanej metody depolimeryzacji odpadowego poli(tereftalanu etylenu). Otrzymane produkty depolimeryzacji poddano procesowi oczyszczania w dwóch etapach: do uzyskania produktu surowego, obejmującego neutralizację katalizatora, przemywanie oraz oddestylowanie nadmiarowego alkoholu, oraz do produktu czystego uzyskanego dodatkową rektyfikacją głównego produktu. Surowy plastyfikator może znaleźć potencjalne zastosowanie w plastyfikacji tworzyw sztucznych tam, gdzie barwa produktu nie jest istotnym parametrem jakościowym.

Próby procesu alkoholizy poli(tereftalanu etylenu) w powiększonej skali przeprowadzono w reaktorze o pojemności 20 dm³, wykorzystując alkohole 2-etyloheksylowy, izononylowy oraz izodecylowy. Reakcje prowadziło w sposób analogiczny do badań przesiewowych, w temperaturze pod refluksiem przez 6 godzin, przy nadmiarze alkoholu wynoszącym 4,6. Otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddano następnie destylacji próżniowej w celu usunięcia nadmiarowego alkoholu oraz uzyskania oczyszczonego produktu reakcji.

Do reaktora wprowadzono 2000 g surowca odpadowego, 9250 g alkoholu oraz 15 g katalizatora (0,75% mas. względem PET). Jako katalizator zastosowano szczawian cyny (II), wytypowany w badaniach przesiewowych. Reaktor przedmuchano azotem przez okres 5 minut a następnie ogrzewano do temperatury 180°C, po czym dodawano katalizator. Reakcję prowadziło pod refluksiem, aby zapewnić ciągłe usuwanie glikolu etylenowego ze środowiska reakcji. Próby pobierano po 1, 3 i 6 godzinach prowadzenia procesu. Wyniki analizy składu mieszaniny reakcyjnej przedstawiono w Tabeli 51.

Alkoholiza w powiększonej skali skutkowała niewielkim zwiększeniem wydajności produktu w porównaniu do prób przesiewowych z wykorzystaniem wytypowanego

katalizatora. Zaobserwowano również nieznaczne obniżenie zawartości produktów ubocznych. W wyniku reakcji uzyskano mieszaniny poreakcyjne w ilości: 9943,5 g (TFDO), 9884,6 (TFDIN) oraz 9914,5g (TFDID). Po upływie 6 godzin mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C, a następnie dodano 25 % mas. 10 % roztworu wodnego KOH w celu usunięcia kwaśnych półproduktów reakcji. Proces przemycania prowadzono przez 1 godzinę, po czym rozdzielono powstałą warstwę wodną, międzywarstwę zawierającą sole organiczne oraz warstwę estrową. Warstwę organiczną przemycano trzykrotnie wodą destylowaną (10% mas. względem warstwy organicznej), w celu usunięcia nadmiaru wodorotlenku. W wyniku oczyszczania uzyskano warstwy organiczne o masach 9814,2 g (TFDO), 9804,5 (TFDIN) oraz 98154,8g (TFDID). Następnie warstwę organiczną poddano destylacji próżniowej w celu usunięcia nadmiarowego alkoholu i wody obecnej w mieszaninie (Tabela 52).

Tabela 51. Skład mieszaniny reakcyjnej w próbie wielkolaboratoryjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu 2-etyloheksylowego, izononylowego i izodecylowego

Alkohol	Alkohol 2-etyloheksylowy			Alkohol izononylowy			Alkohol izodecylowy		
Czas [h]	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Skład [% mas.]									
Alkohol	66,74	66,7	65,73	67,26	66,14	64,28	64,2	63,3	63,1
Glikol etylenowy	0,76	0,58	0,81	1,25	0,57	0,85	0,4	0,8	0,3
Tereftalan	30,64	31,47	33,17	29,54	32,45	34,57	33,5	35,1	36,31
Pozostałe	1,86	1,25	0,29	1,95	0,84	0,3	1,9	0,8	0,29
Wydajność [%]	91,8			89,3			87,9		

Destylację nadmiarowego alkoholu oraz estrów tereftalowych prowadzono w aparaturze do destylacji próżniowej składającej się z kolby destylacyjnej, ogrzewanej kolumny Vigreux o długości 15 cm, chłodnicy wodnej, odbieralnika oraz układu próżniowego. Destylacja wspomagana była nadmuchem azotu. Parametry destylacji alkoholu i estrów przedstawiono w Tabelach 52 i 53. Skład ilościowy pozostałości po destylacji stanowiącej surowe estry tereftalowe przedstawiono w Tabeli 54.

Tabela 52. Parametry destylacji nadmiarowego alkoholu

Alkohol	Alkohol 2-etyloheksylowy		Alkohol izononyłowy		Alkohol izodecylowy		Ciśnienie
Temperatura [°C]	T _k	T _g	T _k	T _g	T _k	T _g	[mbar]
Początek	131	110	138	119	143	128	15
Koniec	194	115	201	122	210	132	15

Tabela 53. Parametry destylacji estrów tereftalowych

Alkohol	Tereftalan 2-etyloheksylu		Tereftalan izononyłu		Tereftalan izodecylu		Ciśnienie
Temperatura [°C]	T _k	T _g	T _k	T _g	T _k	T _g	[mbar]
Początek	236,8	223,1	246,4	238,6	258	252	2,9
Koniec	276	227,2	285,1	240,3	291	255	2,9

Podczas destylacji nadmiarowego alkoholu usuwana była również woda obecna w środowisku reakcji. Tworzy ona z zastosowanymi alkoholami mieszaninę heteroazeotropową, ulegającą rozdzielaniu w odbieralniku destylatu.

W wyniku destylacji uzyskano następujące ilości surowych estrów tereftalowych: 3287,4 (TFDO), 3328,2g (TFDIN) oraz 3528,5g (TFDID), w postaci lepkich cieczy o niebieskim zabarwieniu pochodzącym od barwników obecnych w odpadowym PET. Otrzymane surowe estry podzielono na dwie części: pierwszą przeznaczono do badań właściwości plastyfikujących w mieszankach z PVC, natomiast drugą poddano procesowi rektyfikacji prowadzonej pod obniżonym ciśnieniem.

Tabela 54. Skład surowych estrów tereftalowych po destylacji nadmiarowego alkoholu

Składnik [% mas.]	Alkohol 2-etyloheksylowy	Alkohol izononyłowy	Alkohol izodecylowy
Alkohol	0,68	0,82	0,9
Tereftalan	98,2	97,4	97,8
Pozostałe	1,12	1,78	1,3

Rektyfikację estrów tereftalowych prowadzono, wykorzystując wsady o masie: 1646,6g (TFDO), 1695,3 g (TFDIN) oraz 1789,1 g (TFDID). Szczegółowe parametry procesu destylacji estrów przedstawiono w Tabeli 53. Ze względu na wysokie temperatury wrzenia

otrzymanych estrów tereftalowych konieczne było zastosowanie głębokiej próżni. Ponadto użycie kolumny destylacyjnej wymagało jej podgrzewania w celu zapewnienia stabilnych warunków prowadzenia procesu. Destylację estrów prowadzono w zakresie temperatur 223,1°C-227,2°C dla TFDO, 238,6°C- 240,3°C dla TFDID oraz 252- 255°C dla TFDID, przy ciśnieniu 2,9 mbar. Skład uzyskanych mieszanin przedstawiono w Tabeli 55.

Tabela 55. Skład destylatu estrów tereftalowych uzyskanych w wyniku rektyfikacji surowego estru

Składnik [% mas.]	Alkohol 2-etyloheksylowy	Alkohol izononyłowy	Alkohol izodecylowy
Alkohol	0,3	0,4	0,3
Tereftalan	98,5	98,4	98,6
Pozostałe	1,2	1,2	1,1

W wyniku rektyfikacji uzyskano estry o wysokiej czystości w ilości: 1358,1 g (TFDO), 1324,5 g (TFDIN) oraz 1256,9 g (TFDID). Produkty te zawierały jedynie nieznaczne ilości produktów ubocznych oraz śladowe ilości alkoholu. Otrzymane estry charakteryzowały się jasnożółtą barwą. W celu jej usunięcia przeprowadzono próbę bielenia z wykorzystaniem ziemi bielącej Rafinol 910FF oraz węgla aktywnego Norit PAC 200C, dozowanych w ilości po 0,5 % mas. w odniesieniu do masy destylatu. Bielenie prowadzono w temperaturze 80°C. Po ogrzaniu destylatu do zadanej temperatury dodawano sorbenty, a proces mieszania kontynuowano przez 1 godzinę. Następnie mieszaninę poddano filtracji pod próżnią. Zastosowany proces oczyszczania z wykorzystaniem ziemi bielącej i węgla aktywnego skutkował dodatkowym usunięciem zanieczyszczeń i poprawą jakości destylatu (Tabela 56).

Tabela 56. Skład oczyszczonych estrów tereftalowych po bieleniu z wykorzystaniem sorbentów

Składnik [% mas.]	Alkohol 2-etyloheksylowy	Alkohol izononyłowy	Alkohol izodecylowy
Alkohol	0	0	0
Tereftalan	99,4	99,6	99,5
Pozostałe	0,6	0,4	0,5

Przeprowadzono analizę podstawowych właściwości fizykochemicznych otrzymanych produktów depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) z wykorzystaniem wybranych alkoholi. Wyniki zestawiono w Tabeli 57, uwzględniając dla porównania parametry komercyjnego tereftalanu dioktylu. Otrzymane plastyfikatory spełniają minimalne wymagania jakościowe stawiane komercyjnym odpowiednikom. Produkty charakteryzowały się gęstością zbliżoną do wartości deklarowanych przez producenta, natomiast ich temperatura zapłonu przekraczała minimalne wymagania normatywne.

Zawartość substancji lotnych w przypadku surowych plastyfikatorów była wyższa od minimalnej wymaganej zawartości, co wynika z obecności resztkowych ilości alkoholu w produkcie. Ponadto zawartość tereftalanu w surowym plastyfikatorze była niższa niż deklarowana dla produktu handlowego, co jednak nie dyskwalifikuje go z zastosowań, w których nie wymaga się najwyższej jakości.

Na szczególną uwagę zasługuje barwa produktów oczyszczonych, która przyjmuje wartości dużo niższe od wartości granicznych deklarowanych przez producenta komercyjnego produktu. Górna granica barwy plastyfikatora wynosi 20 jednostek w skali platynowo-kobaltowej, podczas, gdy oczyszczone estry tereftalowe posiadały barwę wynoszącą od 5 do 6 jednostek. Otrzymane estry tereftalowe charakteryzują się zatem dobrymi parametrami jakościowymi, zbliżonymi lub przewyższającymi minimalne parametry deklarowane przez producenta plastyfikatorów. W związku z powyższym należy stwierdzić, że otrzymane plastyfikatory mogą być z powodzeniem stosowane do plastyfikacji tworzyw sztucznych, w tym PVC.

Tabela 57. Właściwości fizyczne otrzymanych plastyfikatorów

Właściwości	Tereftalan dioktylu		Tereftalan diizononylu		Tereftalan diizodecyłu		Wymagania dla komercyjnego plastyfikatora ¹
	Surowy	Oczyszczony	Surowy	Oczyszczony	Surowy	Oczyszczony	
Lepkość dynamiczna 25°C [mPas]	71,42	65,9	71,85	66,2	72,68	63.81	-
Gęstość 20°C [g/cm³]	0,989	0.983	0,979	0,975	0.976	0.959	0.980-0.985
Temperatura zapłonu[°C]	244	235	243	237	246	240	<230
Substancje lotne 150°C [%mas.]	0,26	0,14	0,15	0,14	0.25	0.15	0.15
Tereftalan [% mas.]	98,5	99,4	98,4	99,6	98,6	99,5	<99,5
Barwa [Pt-Co]	-	6	-	5	-	5	>20

¹https://oxoplast.com/wp-content/uploads/2014/08/01_Oxoviflex_Specyfikacja_2023.01.02_PL.pdf

4.4. Badania właściwości plastyfikacyjnych

Otrzymane próbki aplikacyjne plastyfikatorów zostały poddane badaniom w zakresie ich właściwości plastyfikujących. W celu oceny zdolności do plastyfikacji poli(chlorku winylu) PVC sporządzono standardowe mieszanki plastyfikatorów z polimerem zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 3.2.10. Wyniki pomiarów właściwości plastyfikujących zestawiono w Tabeli 58.

Tabela 58. Właściwości plastyfikujące t.j. twardość, gęstość, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, czas plastyfikacji oraz migracja plastifikatora dla TFDO (handlowy), FDID (handlowy), TFDO (oczyszczony), TFDO (surowy), TFDIN (oczyszczony), TFDIN (surowy, TFDID (oczyszczony) oraz TFDID (surowy)

Parametr	Twardość [oShA]	Gęstość [g/cm ³]	Wytrzymałość na rozciąganie [Mpa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Czas plastyfikacji	Migracja plastifikatora [%]	
Plastifikator						7 dni	28 dni
TFDO (handlowy)	90,0	1,298	18,5	230	4,5	22,2	34,0
FDID (handlowy)	94,7	1,288	20,4	250	2,0	16,7	25,8
TFDO (oczyszczony)	91,6	1,305	19,5	240	5,5	21,7	35,4
TFDO (surowy)	91,8	1,301	21,3	230	5,75	19,4	33,1
TFDIN (oczyszczony)	94,4	1,283	20,0	250	6,5	20,8	35,1
TFDIN (surowy)	94,6	1,288	19,1	220	7,0	19,7	31,4
TFDID (oczyszczony)	94,6	1,287	21,1	260	4,0	16,9	25,7
TFDID (surowy)	95,4	1,326	20,6	220	2,0	13,6	21,5

Testy przeprowadzono zarówno z wykorzystaniem plastyfikatorów oczyszczonych, jak i surowych. Dodatkowo wykonano badania porównawcze z zastosowaniem handlowych plastyfikatorów: tereftalanu dioktylu oraz ftalanu diizodecylu. Przeprowadzone testy pozwoliły na ocenę właściwości fizykochemicznych plastyfikowanych mieszanek PVC z wykorzystaniem otrzymanych estrów tereftalowych, uzyskanych w procesie alkoholizy poli(tereftalanu etylenu) wytypowanymi alkoholami. Analiza właściwości mieszanek obejmowała oznaczenie twardości, gęstości, wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia przy zerwaniu, czasu plastyfikacji oraz migracji plastifikatora po 7 i 28 dniach. Twardość badanych próbek mieściła się w zakresie 90,0-95,4 °ShA. Najniższą wartość (90,0 °ShA) odnotowano dla handlowego TFDO, co wskazuje na najwyższy stopień zmiękczenia PVC przy jego zastosowaniu. Z kolei najwyższe wartości,

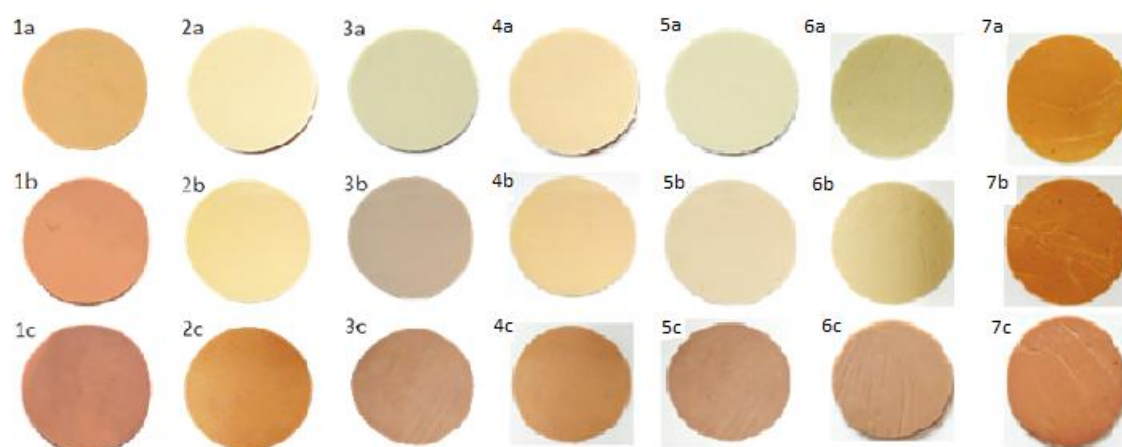
wynoszące od 94,4 do 95,4 °ShA, odnotowano dla TFDIN i TFDID, co potwierdza, że wydłużenie łańcucha alkilowego w cząsteczce plastyfikatora sprzyja wzrostowi twardości, ograniczając efekt uplastycznienia polimeru.

Gęstość uplastycznionych mieszanek zawierała się w granicach 1,283- 1,326 g/cm³. Najniższą wartość uzyskano dla oczyszczonego TFDIN, a najwyższą dla surowego TFDID, co wynika m.in. z różnic w masie cząsteczkowej poszczególnych estrów tereftalowych. Wartości te są zbliżone do parametrów uzyskanych dla próbek otrzymanych z wykorzystaniem komercyjnych plastyfikatorów.

Wytrzymałość na rozciąganie wynosiła od 18,5 do 21,1 MPa. Najniższą wartość uzyskano dla handlowego TFDO, a najwyższą dla oczyszczonego TFDID. Próbki zawierające plastyfikatory surowe wykazywały niższą wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu do produktów oczyszczonych. Sugeruje to, że plastyfikatory surowe zawierają cięższe produkty uboczne, które wpływają negatywnie na właściwości mechaniczne tworzywa.

Wydłużenie przy zerwaniu mieściło się w zakresie 220-260%. Najwyższą wartość osiągnięto w przypadku zastosowania oczyszczonego TFDID, co potwierdza jego korzystny wpływ na zdolność PVC do odkształceń plastycznych. Najniższe wartości wydłużenia wynoszące 220% uzyskano dla mieszanek zawierających surowy TFDIN i TFDID, co podobnie jak w przypadku wytrzymałości na zerwanie wskazuje na negatywny wpływ obecności nieprzereagowanych produktów ubocznych na zdolność plastyfikatora do plastyfikacji tworzyw sztucznych. Ogólnie próbki otrzymane przy użyciu oczyszczonych plastyfikatorów charakteryzowały się wyższymi wartościami wydłużenia przy zerwaniu w porównaniu do próbek uzyskanych z wykorzystaniem surowych plastyfikatorów. Migracja plastyfikatorów była zróżnicowana i po 7 dniach wynosiła 13,6-22,2%, a po 28 dniach mieściła się w zakresie od 21,5 do 35,4%. Największą migrację odnotowano w przypadku handlowego i oczyszczonego TFDO, co wiąże się z krótkim łańcuchem alkilowym tej cząsteczki, ułatwiającym jej dyfuzję z matrycy polimerowej i ograniczającym kompatybilność z polimerem. Plastyfikatory surowe charakteryzowały się niższą migracją w porównaniu do oczyszczonych tereftalanów, przy czym najniższą wartość uzyskano dla surowego TFDID (13,6%). Wynika to zarówno z obecności dłuższych łańcuchów alkilowych, jak i zanieczyszczeń w surowym plastyfikatorze. Na Rysunku 52 przedstawiono

zmiany w wyglądzie uzyskanych wyprasek tworzyw sztucznych, otrzymanych z użyciem badanych estrów tereftalowych.



Rys 52. Próbki PVC plastyfikowane wybranymi plastyfikatorami: 1 – TTFDO handlowy, 2 – TFDO oczyszczony, 3, – TFDO surowy, 4 – TFDIN oczyszczony, 5 – TFDIN surowy, 6 – TFDID oczyszczony, 7 – TFDID surowy; a – próbka po plastyfikacji, b – próbka po 7 dniach, c – próbka po 28 dniach

Podsumowując, uzyskane wyniki potwierdzają istotne różnice pomiędzy badanymi plastyfikatorami. Estry tereftalowe o krótszych łańcuchach alkilowych, takie jak TFDO, wykazują wyraźnie lepsze właściwości uplastyczniające, co znajduje odzwierciedlenie w niższych wartościach twardości oraz krótszym czasie plastyfikacji. Jednocześnie jednak charakteryzują się one większą migracją z tworzywa, co ogranicza ich trwałość aplikacyjną. Z kolei plastyfikatory o dłuższych łańcuchach alkilowych prowadzą do uzyskania mieszanek o wyższej twardości, lecz zapewniają niższą migrację i większe wydłużenie przy zerwaniu, szczególnie w przypadku plastyfikatorów oczyszczonych. Estry surowe posiadają gorsze właściwości plastyfikujące, jednak dzięki obecności produktów ubocznych charakteryzują się niższą migracją z tworzywa. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że badane estry tereftalowe posiadają korzystne właściwości plastyfikujące i mogą stanowić alternatywę dla komercyjnie dostępnych plastyfikatorów tereftalowych i ftalowych, przy czym ewentualne odchylenia w parametrach uzyskanych tworzyw sztucznych mogą zostać skorygowane poprzez odpowiednią modyfikację receptury.

4.5. Usuwanie zabarwienia

Opracowana metoda oczyszczania, choć pozwala na uzyskanie produktu o wysokiej czystości, wymaga zastosowania destylacji, która jest procesem energochłonnym z uwagi na konieczność prowadzenia jej w wysokich temperaturach. Dodatkowym utrudnieniem jest wysoki koszt zakupu i eksploatacji aparatury przemysłowej umożliwiającej pracę pod głęboką próżnią. Ponadto stosowanie wysokich temperatur w obecności substancji palnych wiąże się z koniecznością wdrożenia dodatkowych zabezpieczeń przeciwwybuchowych, co istotnie podnosi koszty inwestycyjne. Wysoka temperatura procesu może również negatywnie wpływać na czystość produktu końcowego ze względu na możliwość rozkładu estrów. Potencjalnym rozwiązaniem powyższych problemów jest zastąpienie destylacji metodami wykorzystującymi sorbenty, umożliwiającymi usunięcie zanieczyszczeń barwnych. Należy podkreślić, że barwa surowego estru jest jednym z głównych czynników obniżających jakość końcowego produktu. Jak wykazano w poprzednim rozdziale, surowe estry mogą z powodzeniem zastępować czyste produkty handlowe w zastosowaniach jako plastyfikatory PVC. W celu ograniczenia niekorzystnych aspektów związanych z procesem destylacji przeprowadzono próby oczyszczania estrów tereftalowych przy użyciu węgla aktywnych. Badania obejmowały ocenę skuteczności usuwania zanieczyszczeń barwnych z zastosowaniem serii węgla aktywnych, co pozwoliło na wytypowanie sorbentu o najlepszych właściwościach adsorpcyjnych. Zastosowane węgle zostały scharakteryzowane pod kątem ich powierzchni właściwej, wielkości oraz objętości porów. Charakterystykę przeprowadzono metodą sorpcji azotu przy użyciu analizatora powierzchni ASAP 2060 Micrometrics. Próbkę węgla aktywnych poddano odgazowaniu w temperaturze 300°C przez okres 24 godzin, a następnie wyznaczono izotermy adsorpcji/desorpcji, na podstawie których określono parametry struktury porowatej w obszarze mikro i mezoporów:

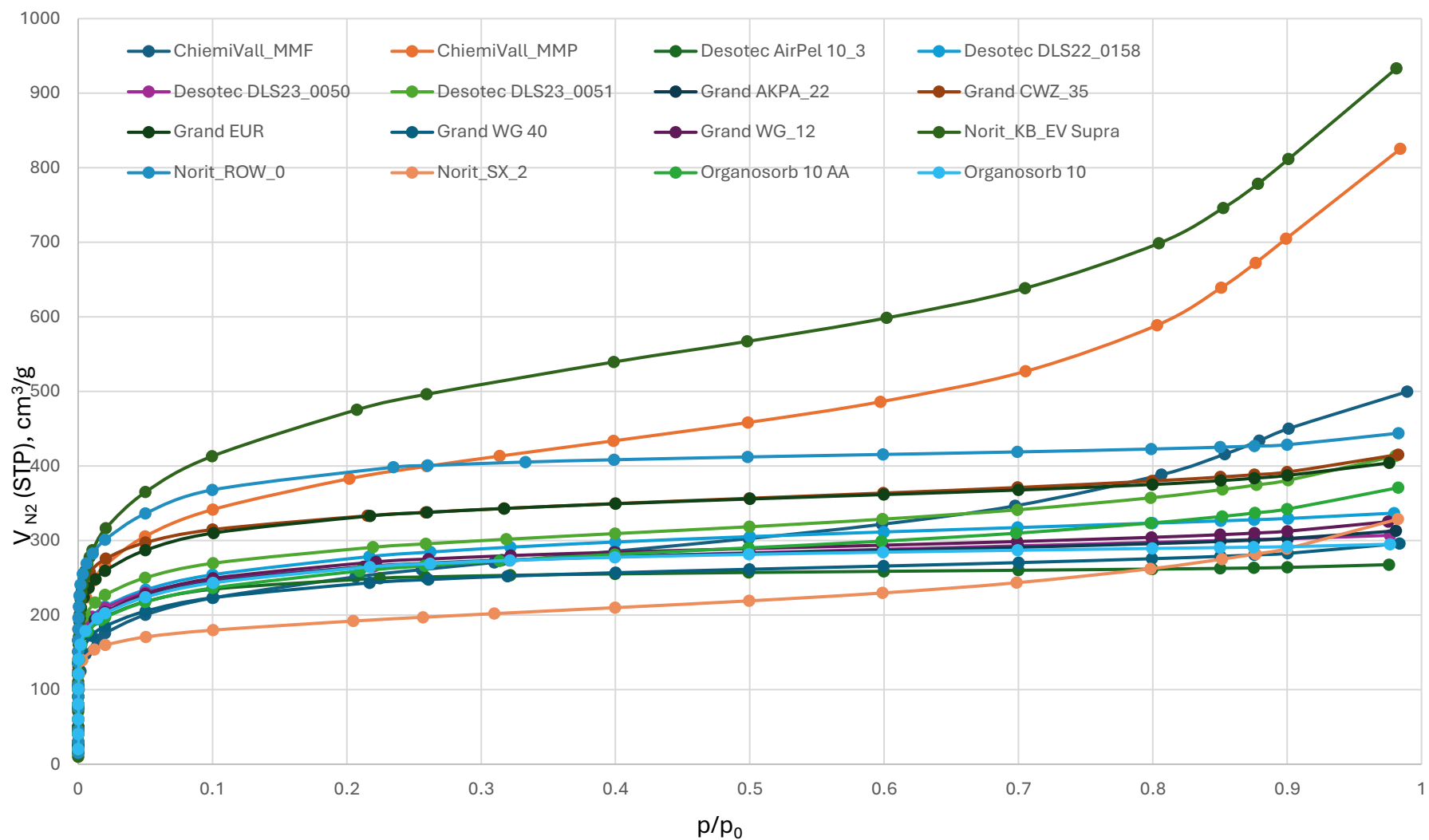
- SBET - powierzchnia porów obliczona z równania BET do ciśnienia cząstkowego $p/p_0 \approx 0,3$,
- VT - objętość całkowita porów, obliczona na podstawie maksymalnej adsorpcji par azotu przy $p/p_0 = 0,98$,
- L0 - średni wymiar mikroporów wg Stoeckliego [258],

- VDR - objętość mikroporów obliczona z równania Dubinina-Raduszkiewicza do $p/p_0 \approx 0,015$,

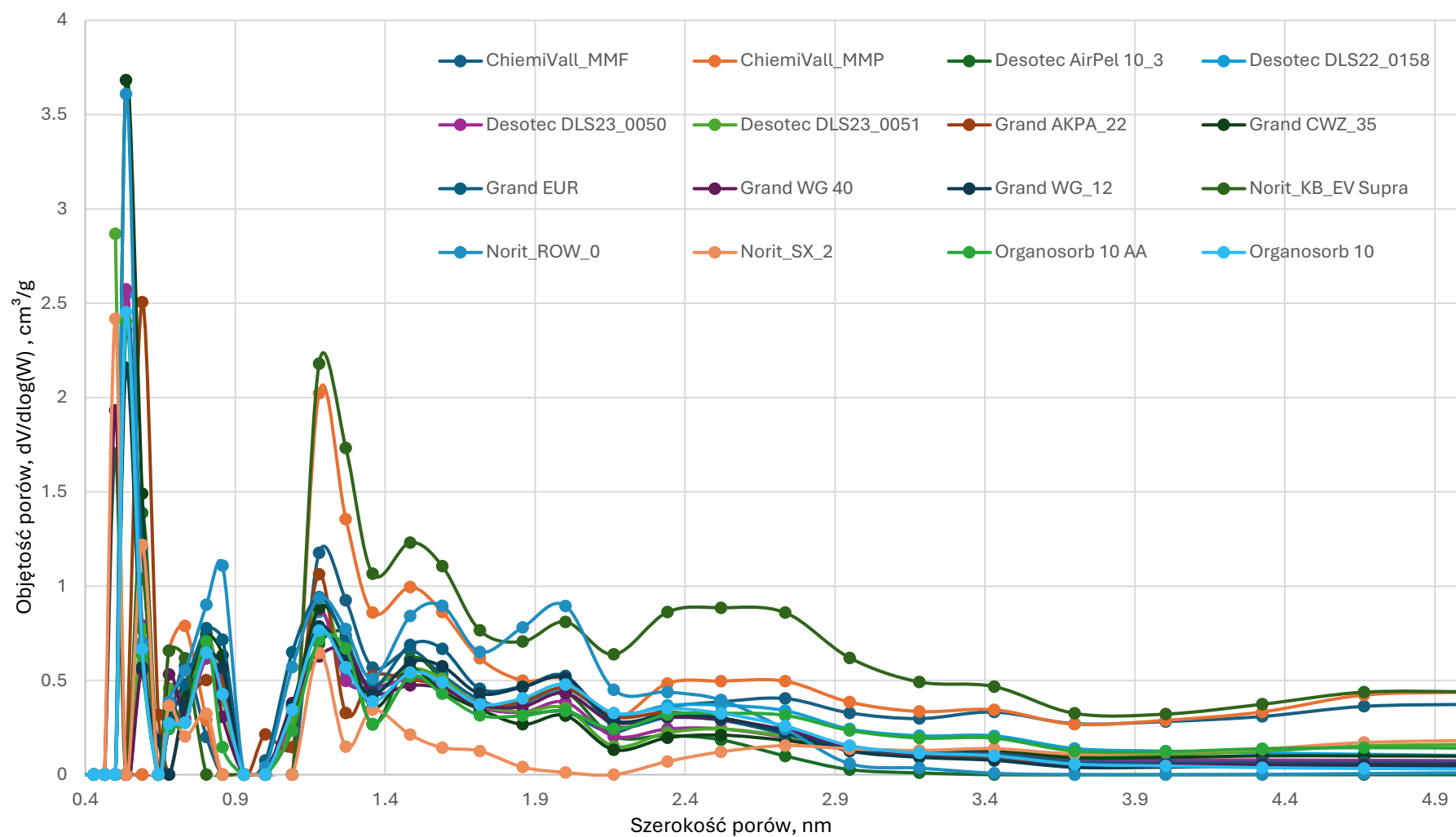
Na Rysunku 53 przedstawiono izotermy adsorpcji/desorpcji azotu, natomiast na Rysunku 54 zaprezentowano rozkład wielkości porów. Podstawowe parametry charakteryzowanych węgli aktywnych zestawiono w Tabeli 59.

ChiemiVall_MMF

Materiał ChiemiVall_MMF charakteryzuje się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 872 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz całkowitą objętością porów $V_T = 0.773 \text{ cm}^3/\text{g}$, co wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Średni rozmiar mikroporów ($L_0 = 1.83 \text{ nm}$) oraz stosunek $V_{\text{DR}}/V_T = 0.42$ świadczą o istotnym udziale mikroporów w całkowitej objętości porowatej. Wartość objętości mikroporów $V_{\text{DR}} = 0.325 \text{ cm}^3/\text{g}$ potwierdza zdolność materiału do efektywnej adsorpcji cząsteczek gazów. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze 77 K ma charakter typu IV z obecnością pętli histerezy, co dowodzi występowania mezoporów kapilarnych. Taka architektura porów nadaje materiałowi korzystne właściwości sorpcyjne, predestynujące go do zastosowań w adsorpcji gazów oraz procesach separacyjnych.



Rys 53. Wykres objętości zaadsorbowanego azoty dla wybranych węgli aktywnych



Rys 54. Rozkład objętości porów badanych węgli aktywnych

ChiemiVall_MMP

Materiał ChiemiVall_MMP charakteryzuje się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 1335 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością całkowitą porów $V_{\text{T}} = 1.126 \text{ cm}^3/\text{g}$, co wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Średni rozmiar mikroporów ($L_0 = 2.12 \text{ nm}$) oraz stosunek $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}} = 0.45$ świadczą o istotnym udziale mikroporów w całkowitej objętości porowatej. Wartość objętości mikroporów $V_{\text{DR}} = 0.505 \text{ cm}^3/\text{g}$ potwierdza zdolność materiału do efektywnej adsorpcji cząsteczek gazów, przy czym kształt izotermy adsorpcji/desorpcji azotu wskazuje na obecność zarówno mikro-, jak i mezoporów. Izoterma adsorpcji/desorpcji N_2 w 77K ma charakter typu IV, z pętlą histerezy, co świadczy o obecności mezoporów kapilarnych.

Desotec AirPel 10_3

Materiał Desotec AirPel 10_3 charakteryzuje się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 917 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością całkowitą porów $V_{\text{T}} = 0.414 \text{ cm}^3/\text{g}$, co wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Średni rozmiar mikroporów ($L_0 = 1.32 \text{ nm}$) oraz stosunek $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}} = 0.88$ świadczą o istotnym udziale mikroporów w całkowitej objętości porowatej. Wartość objętości mikroporów $V_{\text{DR}} = 0.366 \text{ cm}^3/\text{g}$ potwierdza zdolność materiału do efektywnej adsorpcji cząsteczek gazów, przy czym kształt izotermy adsorpcji/desorpcji azotu wskazuje na obecność zarówno mikro-, jak i mezoporów. Izoterma adsorpcji/desorpcji N_2 w 77K ma charakter typu I, co potwierdza obecność porów o wysokiej energii adsorpcji.

Desotec DLS22_0158

Materiał Desotec DLS22_0158 charakteryzuje się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 958 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością całkowitą porów $V_{\text{T}} = 0.521 \text{ cm}^3/\text{g}$, co wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Średni rozmiar mikroporów ($L_0 = 1.37 \text{ nm}$) oraz stosunek $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}} = 0.75$ wskazują na dominujący charakter mikroporowaty. Wartość objętości mikroporów $V_{\text{DR}} = 0.393 \text{ cm}^3/\text{g}$ potwierdza zdolność materiału do efektywnej adsorpcji cząsteczek gazów, przy czym kształt izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 w 77K wskazuje na obecność zarówno mikro-, jak i mezoporów. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu ma charakter typu I, co potwierdza obecność mikroporów.

Desotec DLS23_0050

Materiał Desotec DLS23_0050 charakteryzuje się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 967 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością całkowitą porów $V_{\text{T}} = 0.475 \text{ cm}^3/\text{g}$, co wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Średni rozmiar mikroporów ($L_0 = 1.23 \text{ nm}$) oraz stosunek $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}} = 0.80$ świadczą o istotnym udziale mikroporów w całkowitej objętości porowatej. Wartość objętości mikroporów $V_{\text{DR}} = 0.378 \text{ cm}^3/\text{g}$ potwierdza zdolność materiału do efektywnej adsorpcji cząsteczek gazów, przy czym kształt izotermy adsorpcji/desorpcji azotu wskazuje na obecność zarówno mikro-, jak i mezoporów. Izoterma adsorpcji/desorpcji N_2 w 77K ma charakter typu I, co potwierdza obecność porów o wysokiej energii adsorpcji.

Desotec DLS23_0051

Materiał Desotec DLS23_0051 charakteryzuje się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 1053 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością całkowitą porów $V_{\text{T}} = 0.640 \text{ cm}^3/\text{g}$, co wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Średni rozmiar mikroporów ($L_0 = 1.26 \text{ nm}$) oraz stosunek $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}} = 0.64$ świadczą o istotnym udziale mikroporów w całkowitej objętości porowatej. Wartość objętości mikroporów $V_{\text{DR}} = 0.411 \text{ cm}^3/\text{g}$ potwierdza zdolność materiału do efektywnej adsorpcji cząsteczek gazów, przy czym kształt izotermy adsorpcji/desorpcji azotu wskazuje na obecność zarówno mikro-, jak i mezoporów. Izoterma adsorpcji/desorpcji N_2 w 77K ma charakter typu I, co potwierdza obecność porów o wysokiej energii adsorpcji.

Grand AKPA_22

Materiał Grand AKPA_22 charakteryzuje się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 916 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością całkowitą porów $V_{\text{T}} = 0.484 \text{ cm}^3/\text{g}$, co wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Średni rozmiar mikroporów ($L_0 = 1.29 \text{ nm}$) oraz stosunek $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}} = 0.76$ świadczą o istotnym udziale mikroporów w całkowitej objętości porowatej. Wartość objętości mikroporów $V_{\text{DR}} = 0.368 \text{ cm}^3/\text{g}$ potwierdza zdolność materiału do efektywnej adsorpcji cząsteczek gazów, przy czym kształt izotermy adsorpcji/desorpcji azotu wskazuje na obecność zarówno mikro-, jak i mezoporów. Izoterma adsorpcji/desorpcji N_2 w 77K ma charakter typu I, co potwierdza obecność porów o wysokiej energii adsorpcji.

Grand CWZ_35

Materiał Grand CWZ_35 charakteryzuje się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 1232 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością całkowitą porów $V_{\text{T}} = 0.642 \text{ cm}^3/\text{g}$, co wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Średni rozmiar mikroporów ($L_0 = 1.19 \text{ nm}$) oraz stosunek $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}} = 0.80$ świadczą o istotnym udziale mikroporów w całkowitej objętości porowatej. Wartość objętości mikroporów $V_{\text{DR}} = 0.515 \text{ cm}^3/\text{g}$ potwierdza zdolność materiału do efektywnej adsorpcji cząsteczek gazów, przy czym kształt izotermy adsorpcji/desorpcji azotu wskazuje na obecność zarówno mikro-, jak i mezoporów. Izoterma adsorpcji/desorpcji N_2 w 77K ma charakter typu I, co potwierdza obecność porów o wysokiej energii adsorpcji.

Grand EUR

Materiał Grand EUR charakteryzuje się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 1209 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością całkowitą porów $V_{\text{T}} = 0.625 \text{ cm}^3/\text{g}$, co wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Średni rozmiar mikroporów ($L_0 = 1.41 \text{ nm}$) oraz stosunek $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}} = 0.77$ świadczą o istotnym udziale mikroporów w całkowitej objętości porowatej. Wartość objętości mikroporów $V_{\text{DR}} = 0.483 \text{ cm}^3/\text{g}$ potwierdza zdolność materiału do efektywnej adsorpcji cząsteczek gazów, przy czym kształt izotermy adsorpcji/desorpcji azotu wskazuje na obecność zarówno mikro-, jak i mezoporów. Izoterma adsorpcji/desorpcji N_2 w 77K ma charakter typu I, co potwierdza obecność mikroporów.

Grand WG 40

Materiał Grand WG 40 charakteryzuje się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 837 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością całkowitą porów $V_{\text{T}} = 0.458 \text{ cm}^3/\text{g}$, co wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Średni rozmiar mikroporów ($L_0 = 1.36 \text{ nm}$) oraz stosunek $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}} = 0.74$ świadczą o istotnym udziale mikroporów w całkowitej objętości porowatej. Wartość objętości mikroporów $V_{\text{DR}} = 0.339 \text{ cm}^3/\text{g}$ potwierdza zdolność materiału do efektywnej adsorpcji cząsteczek gazów, przy czym kształt izotermy adsorpcji/desorpcji azotu wskazuje

na obecność zarówno mikro-, jak i mezoporów. Izoterma adsorpcji/desorpcji N₂ w 77K ma charakter typu I, co potwierdza obecność porów o wysokiej energii adsorpcji.

Grand WG_12

Materiał Grand WG_12 charakteryzuje się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 929 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością całkowitą porów $V_{\text{T}} = 0.503 \text{ cm}^3/\text{g}$, co wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Średni rozmiar mikroporów ($L_0 = 1.48 \text{ nm}$) oraz stosunek $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}} = 0.76$ świadczą o istotnym udziale mikroporów w całkowitej objętości porowatej. Wartość objętości mikroporów $V_{\text{DR}} = 0.383 \text{ cm}^3/\text{g}$ potwierdza zdolność materiału do efektywnej adsorpcji cząsteczek gazów, przy czym kształt izotermy adsorpcji/desorpcji azotu wskazuje na obecność zarówno mikro-, jak i mezoporów. Izoterma adsorpcji/desorpcji N₂ w 77K ma charakter typu I, co potwierdza obecność porów o wysokiej energii adsorpcji.

Norit_KB_EV Supra

Materiał Norit_KB_EV Supra charakteryzuje się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 1618 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością całkowitą porów $V_{\text{T}} = 1.440 \text{ cm}^3/\text{g}$, co wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Średni rozmiar mikroporów ($L_0 = 2.32 \text{ nm}$) oraz stosunek $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}} = 0.42$ wskazują na dominujący charakter mezoporowaty. Wartość objętości mikroporów $V_{\text{DR}} = 0.601 \text{ cm}^3/\text{g}$ potwierdza zdolność materiału do efektywnej adsorpcji cząsteczek gazów, przy czym kształt izotermy adsorpcji/desorpcji azotu wskazuje na obecność zarówno mikro-, jak i mezoporów. Izoterma adsorpcji/desorpcji N₂ w 77K ma charakter typu IV, z pętlą histerezy, co świadczy o obecności mezoporów kapilarnych.

Norit_ROW_0

Materiał Norit_ROW_0 charakteryzuje się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 1431 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością całkowitą porów $V_{\text{T}} = 0.687 \text{ cm}^3/\text{g}$, co wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Średni rozmiar mikroporów ($L_0 = 1.40 \text{ nm}$) oraz stosunek $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}} = 0.83$ świadczą o istotnym udziale mikroporów w całkowitej objętości porowatej. Wartość objętości mikroporów $V_{\text{DR}} = 0.569 \text{ cm}^3/\text{g}$ potwierdza zdolność materiału do efektywnej

adsorpcji cząsteczek gazów, przy czym kształt izotermy adsorpcji/desorpcji azotu wskazuje na obecność zarówno mikro-, jak i mezoporów. Izoterma adsorpcji/desorpcji N₂ w 77K ma charakter typu I, co potwierdza obecność porów o wysokiej energii adsorpcji.

Norit_SX_2

Materiał Norit_SX_2 charakteryzuje się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 672 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością całkowitą porów $V_{\text{T}} = 0.508 \text{ cm}^3/\text{g}$, co wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Średni rozmiar mikroporów ($L_0 = 0.91 \text{ nm}$) oraz stosunek $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}} = 0.54$ świadczą o istotnym udziale mikroporów w całkowitej objętości porowatej. Wartość objętości mikroporów $V_{\text{DR}} = 0.275 \text{ cm}^3/\text{g}$ potwierdza zdolność materiału do efektywnej adsorpcji cząsteczek gazów, przy czym kształt izotermy adsorpcji/desorpcji azotu wskazuje na obecność zarówno mikro-, jak i mezoporów. Izoterma adsorpcji/desorpcji N₂ w 77K ma charakter typu I, co potwierdza obecność porów o wysokiej energii adsorpcji.

Organosorb 10 AA

Materiał Organosorb 10 AA charakteryzuje się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 898 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością całkowitą porów $V_{\text{T}} = 0.574 \text{ cm}^3/\text{g}$, co wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Średni rozmiar mikroporów ($L_0 = 1.26 \text{ nm}$) oraz stosunek $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}} = 0.62$ świadczą o istotnym udziale mikroporów w całkowitej objętości porowatej. Wartość objętości mikroporów $V_{\text{DR}} = 0.355 \text{ cm}^3/\text{g}$ potwierdza zdolność materiału do efektywnej adsorpcji cząsteczek gazów, przy czym kształt izotermy adsorpcji/desorpcji azotu wskazuje na obecność zarówno mikro-, jak i mezoporów. Izoterma adsorpcji/desorpcji N₂ w 77K ma charakter typu I, co potwierdza obecność porów o wysokiej energii adsorpcji.

Organosorb 10

Materiał Organosorb 10 charakteryzuje się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 911 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętością całkowitą porów $V_{\text{T}} = 0.456 \text{ cm}^3/\text{g}$, co wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Średni rozmiar mikroporów ($L_0 = 1.26 \text{ nm}$) oraz stosunek $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}} = 0.80$ świadczą o istotnym udziale mikroporów w całkowitej objętości porowatej. Wartość

objętości mikroporów $V_{DR} = 0.365 \text{ cm}^3/\text{g}$ potwierdza zdolność materiału do efektywnej adsorpcji cząsteczek gazów, przy czym kształt izotermy adsorpcji/desorpcji azotu wskazuje na obecność zarówno mikro-, jak i mezoporów. Izoterma adsorpcji/desorpcji N_2 w 77K ma charakter typu I, co potwierdza obecność porów o wysokiej energii adsorpcji.

Tabela 59. Zestawienie wyników analizy struktury porowatej materiału

Lp.	Próbka	S_{BET} [m ² /g]	V_T [cm ³ /g]	L_0 [nm]	V_{DR} [cm ³ /g]	V_{DR} / V_T
1	ChiemiVall_MMF	872	0,773	1,83	0,325	0,42
2	ChiemiVall_MMP	1335	1,126	2,12	0,505	0,45
3	Desotec AirPel 10_3	917	0,414	1,32	0,366	0,88
4	Desotec DLS22_0158	958	0,521	1,37	0,393	0,75
5	Desotec DLS23_0050	967	0,475	1,23	0,378	0,80
6	Desotec DLS23_0051	1053	0,640	1,26	0,411	0,64
7	Grand AKPA_22	916	0,484	1,29	0,368	0,76
8	Grand CWZ_35	1232	0,642	1,19	0,515	0,80
9	Grand EUR	1209	0,625	1,41	0,483	0,77
10	Grand WG 40	837	0,458	1,36	0,339	0,74
11	Grand WG_12	929	0,503	1,48	0,383	0,76
12	Norit_KB_EV Supra	1618	1,440	2,32	0,601	0,42
13	Norit_ROW_0	1431	0,687	1,40	0,569	0,83
14	Norit_SX_2	672	0,508	0,91	0,275	0,54
15	Organosorb 10 AA	898	0,574	1,26	0,355	0,62
16	Organosorb 10	911	0,456	1,26	0,365	0,80

Wytypowane węgle aktywne wykorzystano w badaniach sorpcji barwników z mieszaniny poreakcyjnej uzyskanej w procesie alkoholizy odpadowego poli(tereftalanu etylenu) z użyciem alkoholu 2-etyloheksylowego. Dodatkowo, jako czynnik bielący zastosowano kwas azotowy, który pełnił rolę wzorca. Zastosowanie mieszaniny poreakcyjnej, zamiast produktu surowego pozbawionego nadmiarowego alkoholu, uzasadnione było jej niższą lepkością. Proces odbarwiania prowadzono w temperaturze 60 °C przez 1 godzinę. Do zlewki odważano 20 g mieszaniny poreakcyjnej, ogrzewano ją do 60 °C, a następnie dodawano odpowiednią ilość węgla aktywnego. Po zakończeniu procesu roztwór poddawano filtracji.

Do wyznaczenia stopnia usunięcia barwników z próbki poprocesowej zastosowano spektrofotometr UV-Vis (model V-650, Jasco). Widma absorpcji rejestrowano w zakresie 190–900 nm, przy czym główne pasma absorpcji badanych barwników mieściły się w przedziale 500–700 nm. W celu zwiększenia dokładności i powtarzalności każde widmo rejestrowano trzykrotnie. Jako próbkę odniesienia zastosowano wodę dejonizowaną. Pomiary wykonywano przy użyciu kuwety o długości drogi optycznej 1 cm w kontrolowanej temperaturze 20°C.

Stopień usunięcia barwników (R%) obliczono na podstawie różnicy pola powierzchni pod widmem absorpcji próbki przed i po procesie oczyszczania, zgodnie z poniższym wzorem:

$$R\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100\%$$

gdzie: A_0 - pole powierzchni pod widmem absorpcji próbki przed procesem oczyszczania, A_t - pole powierzchni pod widmem próbki po oczyszczaniu.

Wyniki pomiarów przedstawiono w Tabeli 60. Zestawienie wyników badań wykazało istotne zróżnicowanie efektywności procesu odbarwiania w zależności od rodzaju zastosowanego węgla aktywnego. Najwyższy stopień usunięcia barwy, wynoszący 98,9%, uzyskano przy zastosowaniu kwasu azotowego, pełniącego rolę wzorca. Spośród badanych węgli aktywnych największą skutecznością charakteryzował się materiał **Norit_KB_EV Supra**, dla którego redukcja zabarwienia osiągnęła poziom 85%, oraz **Grand EUR**, w przypadku którego odnotowano wartość 73,7%. Uzyskane wyniki wskazują, że

struktura porowata tych sorbentów była szczególnie dobrze dopasowana do adsorpcji cząsteczek obecnych barwników. Stosunkowo wysoką efektywność odbarwiania wykazał również węgiel **ChiemiVall_MMP**, pozwalając na redukcję barwy o 53%.

Średnią skuteczność usuwania barwników odnotowano dla węgla **Grand CWZ_35** oraz **ChiemiVall_MMF**, które umożliwiły redukcję zabarwienia odpowiednio do poziomu 46,5% i 44,1%. Pozostałe analizowane węgle aktywne charakteryzowały się wyraźnie niższą zdolnością sorpcyjną wobec barwników obecnych w badanej mieszaninie poreakcyjnej.

Najniższą skuteczność odbarwiania odnotowano dla węgla **Desotec AirPel 10_3** oraz **Grand AKPA_22**, przy zastosowaniu których redukcja barwy wyniosła odpowiednio 0,4% oraz 2,9%.

Tabela 60. Stopień usunięcia barwy z mieszaniny reakcyjnej uzyskanej w reakcji alkoholizy poli(tereftalanu etylenu) 2-etyloheksanolem

Węgiel	Usunięcie barwy [%]
HNO ₃	98,9
ChiemiVall_MMF	44,10
ChiemiVall_MMP	52,98
Desotec AirPel 10_3	0,385
Desotec DLS22_0158	4,10
Desotec DLS23_0050	4,63
Desotec DLS23_0051	27,05
Grand AKPA_22	2,89
Grand CWZ_35	46,10
Grand EUR	73,66
Grand WG 40	12,13
Grand WG_12	19,55
Norit_KB_EV Supra	84,96
Norit_ROW_098	27,21
Norit_SX_2	22,22
Organosorb 10 AA	11,97
Organosorb 10	2,98

Zestawiając skuteczność usuwania barwy z właściwościami fizykochemicznymi badanych węgla aktywnych, można stwierdzić, że zdolność do adsorpcji barwników w mieszaninie poreakcyjnej zależy w głównej mierze od powierzchni właściwej BET oraz całkowitej objętości porów. Węgla aktywne o objętości porów powyżej 1 cm³/g wykazywały najwyższą zdolność adsorpcyjną, co przekładało się na największy stopień usunięcia barwnika.

Podsumowując, zastosowanie węgla aktywnych w procesie usuwania zanieczyszczeń barwnych z mieszaniny poreakcyjnej uzyskanej w wyniku alkoholizy PET stanowi skuteczną metodę oczyszczania produktu. Chociaż węgle nie zapewniały całkowitego usunięcia barwy, etap ten może zostać zoptymalizowany – odpowiedni dobór parametrów procesu pozwoli na redukcję zabarwienia do poziomu akceptowalnego dla zastosowań praktycznych.

5. Podsumowanie i wnioski

Rozprawa doktorska została poświęcona zagadnieniu zagospodarowania odpadowego poli(tereftalanu etylenu) (PET) poprzez jego depolimeryzację do estrów tereftalowych o właściwościach umożliwiających zastosowanie ich jako plastyfikatorów polimerów. Punktem wyjścia pracy było rosnące znaczenie problemu nadmiaru odpadów PET w gospodarce odpadami oraz potrzeba opracowania zrównoważonych metod odzysku wartościowych produktów chemicznych z recyklatów polimerowych. Szczególną uwagę zwrócono na możliwość zastąpienia tradycyjnych plastyfikatorów ftalanowych, uznawanych za szkodliwe dla środowiska i zdrowia, alternatywnymi związkami o porównywalnych lub korzystniejszych właściwościach, otrzymanymi w wyniku recyklingu chemicznego PET.

Celem głównym pracy było opracowanie oraz zbadanie procesów alkoholizy odpadowego PET prowadzących do uzyskania estrów tereftalowych, a następnie ocena ich przydatności jako plastyfikatorów tworzyw sztucznych. Zakres badań obejmował analizę literaturową i patentową, syntezę cieczy jonowych i ich zastosowanie jako katalizatorów, badania przesiewowe katalizatorów metaloorganicznych oraz superzasadowych, a także przeprowadzenie alkoholizy w skali laboratoryjnej i powiększonej skali półtechnicznej. Wykonano badania właściwości plastyfikacyjnych

otrzymanych produktów w mieszkankach z PVC, ich oczyszczanie i charakterystykę fizykochemiczną, a także porównanie z komercyjnymi plastyfikatorami. Odrębny etap pracy stanowiły badania nad usuwaniem zanieczyszczeń barwnych z mieszaniny poreakcyjnej przy użyciu sorbentów.

Przeprowadzone badania wykazały, że katalizatory cynoorganiczne, takie jak szczawian cyny oraz tris(2-etyloheksanian) monobutylocyny, charakteryzują się najwyższą aktywnością i selektywnością w procesie alkoholizy odpadów PET. Tris(2-etyloheksanian) monobutylocyny pozwolił na uzyskanie najwyższych wydajności tereftalanu w reakcji alkoholizy PET alkoholem izopropylowym oraz n-butyłowym uzyskując wydajności wynoszące 69,5% w przypadku obu alkoholi. Szczawian cyny wykazał najwyższą aktywność w reakcji alkoholizy PET wyższymi alkoholami uzyskując wydajność tereftalanu w reakcji alkoholizy wynoszącą 90,16% dla alkoholu 2-etyloheksylowego, 86,7% w przypadku alkoholu izononylowego oraz 85,7% dla alkoholu izodecylowego. W porównaniu do klasycznego octanu cynku umożliwiały one uzyskanie wysokiej wydajności estrów tereftalowych już w pierwszej godzinie reakcji, przy niskiej zawartości produktów ubocznych. Istotną zaletą była także odporność tych katalizatorów na zanieczyszczenia obecne w surowcu odpadowym. Katalizatory superzasadowe również wykazały dobrą aktywność, jednak uzyskiwane wydajności były niższe niż w przypadku katalizatorów cynoorganicznych.

Ważnym osiągnięciem było przeprowadzenie procesu w powiększonej skali (20 dm³), co pozwoliło na ocenę stabilności katalizatora, powtarzalności reakcji oraz możliwości przeniesienia technologii na skalę półtechniczną. Otrzymane partie produktów zostały poddane badaniom właściwości plastyfikujących w mieszkankach PVC. Wyniki wskazują, że otrzymane plastyfikatory charakteryzują się właściwościami mechanicznymi i migracyjnymi porównywalnymi, a w niektórych przypadkach nawet lepszymi, niż plastyfikatory handlowe.

Dodatkowo wykazano, że zanieczyszczenia barwne obecne w produktach alkoholizy PET można usuwać przy zastosowaniu sorbentów, w szczególności wybranych węgli aktywnych. Najwyższą skuteczność uzyskano w przypadku materiałów Norit KB EV

Supra (85%) oraz Grand EUR (73,7%), co potwierdza kluczowe znaczenie odpowiednio rozwiniętej struktury porowatej sorbentów dla efektywnej adsorpcji barwników.

Podsumowując, opracowana metoda recyklingu chemicznego PET z wykorzystaniem alkoholi C3, C4 oraz C8–C10 i katalizatorów cynoorganicznych stanowi skuteczne rozwiązanie pozwalające na otrzymywanie estrów tereftalowych o wysokiej czystości i właściwościach porównywalnych z produktami komercyjnymi. Proces ten cechuje się wysoką wydajnością, tolerancją na zanieczyszczenia surowca, a także potencjałem wdrożeniowym w skali przemysłowej. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do dalszych badań nad optymalizacją warunków reakcji, procesów oczyszczania, jak również nad długoterminową stabilnością i bezpieczeństwem stosowania nowych plastyfikatorów.

Rozprawa wnosi istotny wkład w rozwój metod chemicznego recyklingu PET, a także w poszukiwanie alternatywnych plastyfikatorów przyjaznych środowisku. Wyniki badań mogą stanowić punkt wyjścia dla projektów ukierunkowanych na wdrożenie opracowanej technologii do praktyki przemysłowej, wpisując się w aktualne założenia gospodarki o obiegu zamkniętym, minimalizacji odpadów z tworzyw sztucznych oraz rozwoju zielonej chemii.

Wyniki uzyskane w ramach prowadzonych badań zostały zaprezentowane w formie trzech artykułów naukowych oraz XX posterów konferencyjnych. Ponadto złożono XX zgłoszeń patentowych, z których jedno zakończyło się przyznaniem patentu dotyczącego procesu alkoholizy PET. Rezultaty prac badawczych stanowiły również podstawę do przygotowania i złożenia wniosku o finansowanie dalszych prac rozwojowych w ramach dotacji celowej. Planowany projekt obejmuje próby przeniesienia procesu alkoholizy poli(tereftalanu etylenu) z wykorzystaniem wyższych alkoholi C9-C10 do skali półtechnicznej, wykonanie szczegółowych bilansów masowych oraz przygotowanie partii aplikacyjnych wybranych estrów, które następnie zostaną poddane rozszerzonym badaniom aplikacyjnym.

6. Wykaz dorobku

Publikacje opublikowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej:

1. Muszyński M., Nowicki J., Krasuska A., Nowakowska-Bogdan E., Bartoszewicz M., Woszczyński P., Zygałło M., Dudek G.; „Synthesis of Bis(isodecyl Terephthalate) from Waste Poly(ethylene Terephthalate) Catalyzed by Lewis Acid Catalysts”; Int. J. Mol. Sci. 2024, 25, 12953. DOI: doi.org/10.3390/ijms252312953
2. Muszyński M., Nowicki J., Krasuska A., Nowakowska-Bogdan E., Bartoszewicz M., Długosz M., Zygałło M., Dudek G.; „Synthesis of bis(2-ethylhexyl) terephthalate from waste poly(ethylene terephthalate) catalyzed by tin catalysts”; Polymer Degradation and Stability; 2023, 218, 110592.
DOI: doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110592
3. Muszyński, M., Nowicki, J., Zygałło, M., Dudek, G. „Comparison of Catalyst Effectiveness in Different Chemical Depolymerization Methods of Poly(ethylene terephthalate)”; Molecules, 2023, 28(17), 6385. DOI: 10.3390/molecules28176385

Pozostałe publikacje:

4. Nowicki, J., Wójcik, J., Muszyński, M., Woszczyński, P.; „Ultra-deep removal of thiophene from model oil, catalyzed by amphiphilic ionic liquids in reverse micellar system”; Catalysis Communications, 2019, 132, 105811
DOI: 10.1016/j.catcom.2019.105811
5. Bereska, B., Czaja, K., Nowicki, J., Iłowska, J., Bereska, A., Muszyński, M., Szmatoła, M., Grabowski, R.; „Effect of Superbasic Ionic Liquids on the Synthesis of Dendritic

- Polyamines via Aza-Michael Addition Reaction”; ChemistrySelect, 2017, 2(31), 10020–10026 DOI: 10.1002/slct.201702130
6. Nowicki, J., Muszyński, M., Mikkola, J.-P.; „Ionic liquids derived from organosuperbases: en route to superionic liquids”; RSC Advances, 2016, 6(11), 9194–9208 DOI: 10.1039/c5ra23616a
 7. Nowicki, J., Nosal, H., Muszyński, M.; „Hydroxy-functionalized basic ionic liquids - An unexpected hydroxy effect on the transesterification of glycerides with methanol”; ChemPlusChem, 2015, 80(4), 648–651. DOI: 10.1002/cplu.201402366
 8. R. Pezoa-Conte, A. Leyton, I. Anugwom, S. von Schoultz, J. Paranko, P. Mäki-Arvela, S. Willför, M. Muszyński, J. Nowicki, M.E. Lienqueo, J.-P. Mikkola; „Deconstruction of the green alga *Ulva rigida* in ionic liquids: Closing the mass balance”; Algal Research, 2015, 12, 262–273. DOI: 10.1016/j.algal.2015.09.011
 9. Nowicki, J., Muszyński, M., Gryglewicz, S.; : Novel basic ionic liquids from cyclic guanidines and amidines - New catalysts for transesterification of oleochemicals”; Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2014, 89(1), pp. 48–55 DOI: 10.1002/jctb.4114
 10. Nowicki, J., Muszyński, M.; „Ionic liquids as catalysts and reaction media in oleochemical raw materials processing: A review”; Current Organic Chemistry, 2014, 18(22), 2797–2807. DOI: 10.2174/1385272819666140630170909
 11. Gryglewicz, S., Muszyński, M., Nowicki, J.; „Enzymatic synthesis of rapeseed oil-based lubricants”; Industrial Crops and Products, 2013, 45, 25–29. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.11.038

Patenty:

Zgłoszenia patentowe i patenty opracowane w ramach doktoratu:

Przyznane patenty:

1. Patent nr 245503 Sposób otrzymywania estru kwasu tereftalowego i alkoholu alifatycznego C8 z wykorzystaniem odpadowego poli(tereftalanu etylenu).

Zgłoszenia Patentowe

1. Zgłoszenie P.444177 Sposób otrzymywania estru kwasu tereftalowego i alkoholu alifatycznego C8 z wykorzystaniem odpadowego poli(tereftalanu etylenu).
2. Zgłoszenie P.444963 Sposób otrzymywania estru kwasu tereftalowego i alkoholu alifatycznego C9 z wykorzystaniem odpadowego poli(tereftalanu etylenu).
3. Zgłoszenie P.449055 Sposób otrzymywania estru kwasu tereftalowego i alkoholu alifatycznego C10 z wykorzystaniem odpadowego poli(tereftalanu etylenu).
4. P.452199 „Sposób otrzymywania estru alkoholu alifatycznego i kwasu tereftalowego z odpadowego poli(tereftalanu etylenu)”.

Udział w konferencjach:

1. 15th European Congress on Catalysis Marcin Muszyński, Janusz Nowicki, Gabriela Maria Dudek, Ewa Nowakowska-Bogdan, Maria Bartoszewicz; Synthesis of terephthalic plasticizer from waste poly(ethylene terephthalate) in the presence of organotin catalyst. 27 sierpień – 1 wrzesień 2023
2. 3rd Advances in Green Chemistry Conference w formie posteru Marcin Muszyński, Janusz Nowicki, Gabriela Maria Dudek, Ewa Nowakowska-Bogdan, Maria Bartoszewicz;

3. Chemical depolymerization of poly(ethylene terephthalate) using superbasic catalysts. 29-30 wrzesień 2022 r, Poznań
4. Muszyński M., Nowicki J., Dudek G., Nowakowska-Bogdan E., Bartoszewicz M.; „Chemiczny recykling poli(tereftalanu etylenu) w kierunku otrzymywania plastifikatorów”, Konferencja jubileuszowa „Tradycyjnie Innowacyjni”, 01.12.2022, Kędzierzyn Koźle.
5. Zygałto M., Muszyński M., Krasuska A., Nowicki J., Dudek G., „Badanie przesiewowe katalizatorów do syntezy bis(3,5,5-trimetyloheksan-1-olu) z odpadowego poli(tereftalanu etylu)”, Zjazd Wiosenny Sekcji Młodych Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2023, 03-07.05.2023. Chęciny.
6. Zygałto M., Muszyński M., Krasuska A., Nowicki J., Dudek G., Poly(ethylene terephthalate) utilization by production of plasticizers for poly(vinyl chloride), 12th European Young Engineers Conference. EYEC, 15-17.04.2024, Warszawa.
7. Szczepka J., Muszyński M., Dudek G., „Depolimeryzacja poli(tereftalanu etylenu) (PET) w obecności 2-etyloheksanolu”, Ogólnopolska Konferencja Naukowa “MoleCon”, 06.06.2025, Gliwice.

Udział w Projektach:

Projekty w ramach doktoratu:

1. Ministerstwo Edukacji i Nauki, „Studenckie Koła Naukowe Tworzą Innowacje” pn. "Circular economy – otrzymywanie plastifikatora tereftalanu bis(izodecyłu) z odpadowego PET", projekt nr SKN/SP/535370/20220.

Współpraca z przemysłem:

1. NCR 145/2012; 2012 „Opracowanie procesu prowadzącego do baz olejowych typu "Hess" w oparciu o estry kwasów tłuszczowych i alkoholi wielowodorotlenowych z wyłączeniem gliceryny” (Orlen Oil)

2. 83/2013; 2013 „Przygotowanie próbki estrów TMP i kwasów pochodzących z wysokooleinowego oleju słonecznikowego.”
3. 82/2013; 2013 „Opracowanie procesu otrzymywania bazy estrowej do cieczy o lepkości VG 68 w oparciu o pentaerytrytol i olej słonecznikowy”
4. Zakłady Azotowe Kędzierzyn Grupa Azoty umowa nr 11/16, zlec. NM/MB/659/16 2016 „Otrzymywanie próbek modyfikowanego tereftalanu bis(2-etyloheksylu) poprzez transestryfikację glikolem neopentylowym”
5. Zakłady Azotowe Kędzierzyn Grupa Azoty umowa nr 11/16; zlec. 2016 NM/MB/772/16 „Dobór katalizatora do procesu transestryfikacji w skali laboratoryjnej”
6. Zakłady Azotowe Kędzierzyn Grupa Azoty umowa 11/16; zlec. NM/MB/1061/16 2016 „Próba wytworzenia partii informacyjnej 1,3-ftalanu dioktylu”
7. Zakłady Azotowe Kędzierzyn Grupa Azoty umowa nr 77/2016 2016 „Technologia wytwarzania polioli na bazie aldehydu izomasłowego Etap IB Optymalizacja procesu uwodornienia aldehydu hydroksypivalowego do glikolu neopentylowego - dobór parametrów i optymalnego katalizatora”
8. Petrochemia Blachownia umowa nr 8/N/2016 2016 „Wykonanie rozpoznania literaturowego w zakresie metod utleniającego odsiarczania frakcji węglowodorowych(ODS)”
9. Zakłady Azotowe Kędzierzyn Grupa Azoty umowa nr 38/2017 2017 „Opracowanie koncepcji technologicznej procesu otrzymywania 2-butylo-2-etylo-1,3-propadiolu(BEPD). Etap II.: Optymalizacja procesu uwodornienia 2-EHMH”
10. Zakłady Azotowe Kędzierzyn Grupa Azoty umowa nr 32/2017 2017 „Opracowanie nowej dwuetapowej technologii otrzymywania trimetylopropanu - etap I”

11. INNOCHEM umowa nr 2/INN_0025/2016 „Badania nad rozwojem efektywnej metody kompleksowania biologicznie ważnych mikroskładników do matrycy poliamidowej: Etap I. Nowe formy nawozowe o spowolnionym uwalnianiu zawierające dodatkowo biologicznie ważne mikroelementy. Etap II”
12. Zakłady Azotowe Kędzierzyn Grupa Azoty umowa nr 35/2017 „Opracowanie koncepcji otrzymywania węglanu propylenu oraz węglanu etylenu na drodze pętli mocznikowej”
13. Zakłady Azotowe Kędzierzyn Grupa Azoty umowa nr 2/2016 „Nowe formy nawozowe o spowolnionym uwalnianiu zawierające dodatkowo biologicznie ważne mikroelementy. Etap II. Badania nad otrzymaniem formy żelowej lub hydrożelowej”
14. INNOCHEM umowa nr 1/NN_0025/2016 „Badania nad rozwojem dodatków do nawozów na bazie związków nieorganicznych-zeolitów wzbogaconych o biologicznie ważne mikroelementy”

Projekty badawcze zlecone przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego :

1. „Badania nad modernizacją procesów ciśnieniowych (w tym wodorowych) i oleochemicznych” 2006-2007
2. „Badania nad syntezą bazowych smarów i olejów smarowych z surowców oleochemicznych” 2007-2008
3. „Badania nad przetwarzaniem odpadowych tworzyw sztucznych” 2007
4. „Badania nad opracowaniem komponentów paliwowych z surowców odnawialnych” 2007-2008
5. „Nowoczesna kataliza heterogeniczna z wykorzystaniem nośników mezo- i makroporowatych - zastosowanie w wybranych procesach chemicznych” 2009

6. „Badania nad nowymi technologiami wytwarzania produktów o znaczeniu przemysłowym z surowców odnawialnych (katalizatory, procesy)” 2010-2013
7. „Przetwarzanie biomasy na drodze biochemicznej do produktów chemicznych i paliw” 2014
8. „Nowoczesna kataliza heterogeniczna - zastosowanie w wybranych procesach chemicznych ze szczególnym uwzględnieniem chemii surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych” 2015-2016
9. „Opracowanie technologii otrzymywania nowego typu biodegradowalnych alkilofenoli i ich alkoksylatów” 2015
10. „Rozszerzenie zakresu zastosowania wysokosprawnej chromatografii cieczowej w technologicznych pracach badawczych, w badaniach produktów i w próbach środowiskowych” 2016
11. Dotacja Celowa „Badania nad otrzymywaniem nowego typu plastyfikatorów estrowych” 2016
12. „Utleniające odsiarczanie frakcji węglowodorowych” 2017
13. „Opracowanie gamy nowego typu plastyfikatorów do tworzyw sztucznych” 2017
14. „Rozwój technologii plastyfikatorów specjalistycznych” 2018

Projekty badawcze finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR):

1. Eureka E! 3234 BIOWASTEFUEL 2005-2007 „Rozwój technologii przetwarzania odpadów tłuszczowych w MŚP dla celów energetycznych”
2. EUREKA E!3944 RENEVOIL&FUEL 2007-2010 „Rozwój technologii przetwarzania olejów roślinnych i tłuszczów odpadowych jako komponentów bazy olejowej biodegradowalnych środków smarowych i paliw”

3. Eureka E!4018 CAMELINA-BIOFUEL 2007-2010 „Rozwój technologii wytwarzania biopaliw z olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych z wykorzystaniem oleju z Inicznika siewnego jako nowej bazy surowcowej”
4. POIG 01.03.01-00-021/08-00; 2009-2013 „Zagospodarowanie biogliceryny do syntez chemicznych”
5. COST CM0903; 2011-2012 „Badania nad otrzymywaniem heterogenicznych katalizatorów transestryfikacji w aspekcie wytwarzania biodiesla”
6. 7th Framework Programme; 2013-2015 "Development of an automated processing method, a "Green Box", for production of bio heating oil from waste sources"
7. PBS II, LUBOILEST 2015-2016 „Badania nad technologią wytwarzania biodegradowalnych środków smarowych o zwiększonej odporności na utlenianie i polepszonych właściwościach niskotemperaturowych”
8. POIR.01.02.00-00-0041/17 2018-2020 "Technologia otrzymywania bioglikolu propylenowego o jakości farmaceutycznej"
9. POIR.04.01.02-00-0080/16 2017-2020 "Opracowanie i wdrożenie do produkcji nowego typoszeregu laboratoryjnych reaktorów wysokociśnieniowych"
10. CuBR/III/4/NCBR/2017 2017-2020 "Nowe odczynniki zbierające do flotacji polskich rud miedzi"

7. Spis tabel

Tabela 1 - Właściwości fizykochemiczne poli(tereftalanu etylenu)

Tabela 2 - Hydroliza PET w środowisku alkalicznym

Tabela 3 - Hydroliza PET w środowisku kwaśnym

Tabela 4 - Wyniki glikolizy PET

Tabela 5 - Wyniki glikolizy PET z wykorzystaniem DMSO jako rozpuszczalnika

Tabela 6 - Wyniki glikolizy PET z wykorzystaniem cieczy jonowych

Tabela 7 - Etanoliza PET

Tabela 8 - Alkoholiza PET z alkoholami C₃–C₇

Tabela 9 - Wyniki alkoholizy PET z użyciem 2-etyloheksanolu

Tabela 10 - Parametry reakcji depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) izopropanolem
lub n-butanolem

Tabela 11 - Parametry reakcji depolimeryzacji PET wyższymi alkoholami

Tabela 12 - Warunki analizy składu próbek alkoholizy PET

Tabela 13 - Synteza bromków guanidyn i amidyn

Tabela 14 - Wydajność syntezy wodorotlenków guanidyn i amidyn

Tabela 15 - Wartości Tonset i Tdecomp nowych cieczy jonowych

Tabela 16 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izopropylowego oraz szczawianu cyny, bis(2-etyloheksanianu) cyny tlenku monobutylocyny, monobutylo tris(2-etyloheksanianu) cyny, dioctanu dibutylocyny i tlenku dibutylocyny jako katalizatora

Tabela 17 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izopropylowego oraz dilaurynianu dibutylocyny, dibutylohydroksytioglicerolanu cyny, tlenku dioktylocyny, 2-etyloheksanianu

cynku, 2-etyloheksanianu manganu i 2-etyloheksanianu kobaltu jako katalizatora

Tabela 18 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholuizopropylowego oraz 2-etyloheksanianu cyrkonu, neodekanianu cynku, neodekanianu bizmutu, tetrabutylotytanianu i octanu cynku jako katalizatora

Tabela 19 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z wykorzystaniem izopropanolu oraz TBD, DBN lub DBU jako katalizatora

Tabela 20- Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z wykorzystaniem izopropanolu oraz [TBD C₄] (OH), [TBD C₆] (OH) lub [DBN C₄] (OH) jako katalizatora

Tabela 21 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z wykorzystaniem izopropanolu oraz [DBN C₆] (OH), [DBU C₄] (OH) lub [DBU C₆] (OH) jako katalizatora

Tabela 22 - Składniki mieszaniny reakcyjnej uzyskanej w wyniku depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) z użyciem izopropanolu

Tabela 23 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem n-butanolu oraz szczawianu cyny, bis(2-etyloheksanianu) cyny tlenku monobutylocyny, monobutylo tris(2-etyloheksanianu) cyny, dioctanu dibutylocyny i tlenku dibutylocyny jako katalizatora

Tabela 24 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem n-butanolu oraz dilaurynianu dibutylocyny, dibutylohydroksytioglicerolanu cyny, tlenku dioktylocyny, 2-etyloheksanianu cynku, 2-etyloheksanianu manganu i 2-etyloheksanianu kobaltu jako katalizatora

Tabela 25 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem n-butanolu oraz 2-etyloheksanianu cyrkonu, neodekanianu cynku, neodekanianu bizmutu, tetrabutylotytanianu i octanu cynku jako katalizatora

- Tabela 26 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem n-butanolu i TBD, DBN, DBU jako katalizatora
- Tabela 27 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem n-butanolu i [TBD C₄] (OH), [TBD C₆] (OH), [DBN C₄] (OH) jako katalizatora
- Tabela 28 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem n-butanolu i [DBN C₆] (OH), [DBU C₄] (OH), [DBU C₆] (OH) jako katalizatora
- Tabela 29 - Składniki mieszaniny reakcyjnej uzyskanej w wyniku depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) z wykorzystaniem n-butanolu
- Tabela 30 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu 2-etyloheksylowego oraz szczawianu cyny, bis(2-etyloheksanianu) cyny, tlenku monobutylocyny, monobutylo tris(2-etyloheksanianu) cyny, dioctanu dibutylocyny i tlenku dibutylocyny jako katalizatora
- Tabela 31 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu 2-etyloheksylowego oraz dilaurynianu dibutylocyny, dibutylohydroksytioglicerolanu cyny, tlenku dioktylocyny, 2-etyloheksanianu cynku, 2-etyloheksanianu manganu i 2-etyloheksanianu kobaltu jako katalizatora
- Tabela 32 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu 2-etyloheksylowego oraz 2-etyloheksanianu cyrkonu, neodekanianu cynku, neodekanianu bizmutu, tetrabutylotytanianu i octanu cynku jako katalizatora
- Tabela 33 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem 2-etyloheksanolu i TBD, DBN, DBU jako katalizatora
- Tabela 34 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem 2-etyloheksanolu i [TBD C₄] (OH), [TBD C₆] (OH), [DBN C₄] (OH) jako katalizatora

Tabela 35 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem 2-etyloheksanolu i [DBN C₆] (OH), [DBU C₄] (OH), [DBU C₆] (OH) jako katalizatora

Tabela 36 - Składniki mieszaniny reakcyjnej uzyskanej w wyniku depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) z wykorzystaniem alkoholu 2-etyloheksylowego

Tabela 37 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izononylowego oraz szczawianu cyny, bis(2-etyloheksanianu) cyny tlenku monobutylocyny, monobutylo tris(2-etyloheksanianu) cyny, dioctanu dibutylocyny i tlenku dibutylocyny jako katalizatora

Tabela 38 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izononylowego oraz dilaurynianu dibutylocyny, dibutylohydroksytioglicerolanu cyny, tlenku dioktylocyny, 2-etyloheksanianu cynku, 2-etyloheksanianu manganu i 2-etyloheksanianu kobaltu jako katalizatora

Tabela 39 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izononylowego oraz 2-etyloheksanianu cyrkonu, neodekanianu cynku, neodekanianu bizmutu, tetrabutylotytanianu i octanu cynku jako katalizatora

Tabela 40 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izononylowego i TBD, DBN, DBU jako katalizatora

Tabela 41 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izononylowego i [TBD C₄] (OH), [TBD C₆] (OH), [DBN C₄] (OH) jako katalizatora

Tabela 42 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izononylowego i [DBN C₆] (OH), [DBU C₄] (OH), [DBU C₆] (OH) jako katalizatora

Tabela 43 - Składniki mieszaniny reakcyjnej uzyskanej w wyniku depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) z wykorzystaniem alkoholu izononylowego

Tabela 44 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izodecyłowego oraz szczawianu cyny, bis(2-etyloheksanianu) cyny tlenku monobutylocyny, monobutylo tris(2-etyloheksanianu) cyny, dioctanu dibutylocyny i tlenku dibutylocyny jako katalizatora

Tabela 45 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izodecyłowego oraz dilaurynianu dibutylocyny, dibutylohydroksytioglicerolanu cyny, tlenku dioktylocyny, 2-etyloheksanianu cynku, 2-etyloheksanianu manganu i 2-etyloheksanianu kobaltu jako katalizatora

Tabela 46 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izodecyłowego oraz 2-etyloheksanianu cyrkonu, neodekanianu cynku, neodekanianu bizmutu, tetrabutylotytanianu i octanu cynku jako katalizatora

Tabela 47 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izodecyłowego i TBD, DBN, DBU jako katalizatora

Tabela 48 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izodecyłowego i [TBD C₄] (OH), [TBD C₆] (OH), [DBN C₄] (OH) jako katalizatora

Tabela 49 - Skład mieszaniny reakcyjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu izodecyłowego i [DBN C₆] (OH), [DBU C₄] (OH), [DBU C₆] (OH) jako katalizatora

Tabela 50 - Składniki mieszaniny reakcyjnej uzyskanej w wyniku depolimeryzacji poli(tereftalanu etyleny) z wykorzystaniem alkoholu izodecyłowego

Tabela 51 - Skład mieszaniny reakcyjnej w próbie wielkolaboratoryjnej w reakcji depolimeryzacji PET z użyciem alkoholu 2-etyloheksylowego, izononyłowego i izodecyłowego

Tabela 52 - Parametry destylacji nadmiarowego alkoholu

Tabela 53 - Parametry destylacji estrów tereftalowych

Tabela 54 - Skład surowych estrów tereftalowych po destylacji nadmiarowego alkoholu

Tabela 55 - Skład destylatu estrów tereftalowych uzyskanych w wyniku rektyfikacji surowego estru

Tabela 56 - Skład oczyszczonych estrów tereftalowych po bieleniu z wykorzystaniem sorbentów

Tabela 57 - Właściwości fizyczne otrzymanych plastyfikatorów

Tabela 58 - Właściwości plastyfikujące t.j. twardość, gęstość, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, czas plastyfikacji oraz migracja plastifikatora dla TFDO (handlowy), FDID (handlowy), TFDO (oczyszczony), TFDO (surowy), TFDIN (oczyszczony), TFDIN (surowy, TFDID (oczyszczony) oraz TFDID (surowy)

Tabela 59 - Zestawienie wyników analizy struktury porowatej materiału

Tabela 60 - Stopień usunięcia barwy z mieszaniny reakcyjnej uzyskanej w reakcji alkoholizy poli(tereftalanu etylenu) 2-etyloheksanolem

8. Spis rysunków

Rysunek 1 - Jednostka powtarzalna PET

Rysunek 2 - rPET w postaci płatków. I – bezbarwne, II – niebieskie, III – zielone, IV – MIX

Rysunek 3 - rPET granulowany I – bezbarwne, II – niebieskie, III – zielone

Rysunek 4 - Hydroliza poli(tereftalanu etylenu)

Rysunek 5 - Alkoholiza poli(tereftalanu etylenu)

Rysunek 6 - Alkoholiza poli(tereftalanu etylenu)

Rysunek 7 - Glikoliza poli(tereftalanu etylenu)

Rysunek 8 - Etanoliza poli(tereftalanu etylenu)

Rysunek 9 - Trzystopniowy proces recyklingu odpadów PET do kwasu tereftalowego

Rysunek 10 - Ciecz jonowa DBU jako katalizator do alkoholizy odpadów poliestrów (PC, PLA, PHB i PET)

Rysunek 11 - Reaktor ciśnieniowy Parr 4848

Rysunek 12 - Układ reakcyjny do depolimeryzacji PET wyższymi alkoholami. 1. Czasza grzejna, 2. Kapilara azotu, 3. Regulator temperatury, 4. Mieszadło mechaniczne, 5. Nasadka azeotropowa, 6. Chłodnica zwrotna, 7. Reaktor

Rysunek 13 - Reaktor ciśnieniowy Parr 4848M

Rysunek 14 - Reaktor szklany 20 dm³

Rysunek 15 - Struktury katalizatorów metaloorganicznych

Rysunek 16 - Katalizatory superzasadowe zastosowane w procesie alkoholizy

Rysunek 17 - Synteza cieczy jonowych

Rysunek 18 - Widmo ¹H NMR cieczy jonowej [TBD C4] [OH]

Rysunek 19 - Widmo ¹H NMR cieczy jonowej [DBN C4] [OH]

Rysunek 20 - Widmo ^1H NMR cieczy jonowej [DBU C4] [OH]

Rysunek 21 - Widmo ^{13}C NMR cieczy jonowej [TBD C4] [OH]

Rysunek 22 - Widmo ^{13}C NMR cieczy jonowej [DBN C4] [OH]

Rysunek 23 - Widmo ^1H NMR cieczy jonowej [DBU C4] [OH]

Rysunek 24 - Widmo FTIR 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-enu (TBD)

Rysunek 25 - Widmo FTIR [TBD-Bu][OH]

Rysunek 26 - Widmo FTIR [DBN-Bu][OH]

Rysunek 27 - Widmo FTIR [DBU-Bu][OH]

Rysunek 28 - Widmo FTIR [TED-Bu][OH]

Rysunek 29 - Krzywe TG/DTG dla [TBD-C4]OH, [DBN-C4]OH i [DBU-C4]OH

Rysunek 30 - Krzywe TG/DTG dla TBD, DBN i DBU

Rysunek 31 - Mechanizm alkoholizy katalizowany kwasem Lewisa

Rysunek 32 - Chromatogram próbki produktu depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu alkoholem izopropylowym

Rysunek 33 - Widmo masowe tereftalanu diizopropylu

Rysunek 34 - Widmo masowe tereftalanu (izopropylu) (2-hydroksyetylu)

Rysunek 35 - Widmo masowe tereftalanu bis(hydroksyetylu)

Rysunek 36 - Chromatogram próbki produktu depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu alkoholem n-butyłowym

Rysunek 37 - Widmo masowe tereftalanu dibutyłu

Rysunek 38 - Widmo masowe tereftalanu (n-butyłu) (2-hydroksyetylu)

Rysunek 39 - Widmo masowe tereftalanu bis(hydroksyetylu)

Rysunek 40 - Chromatogram próbki produktu depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu alkoholem 2-etyloheksylowym

Rysunek 41 - Widmo masowe tereftalanu bis(hydroksyetylu)

Rysunek 42 - Widmo masowe tereftalanu (2-etyloheksylo) (2-hydroksyetylu)

Rysunek 43 - Widmo masowe tereftalanu bis(2-etyloheksylu)

Rysunek 44 - Chromatogram próbki produktu depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu alkoholem izononylowym

Rysunek 45 - Widmo masowe tereftalanu bis(hydroksyetylu)

Rysunek 46 - Widmo masowe tereftalanu (2-etyloheksylo) (izononylu)

Rysunek 47 - Widmo masowe tereftalanu dizononylu

Rysunek 48 - Chromatogram próbki produktu depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu alkoholem izodecylowym

Rysunek 49 - Widmo masowe tereftalanu bis(hydroksyetylu)

Rysunek 50 - Widmo masowe Tereftalan (2-etyloheksylo) (izodecylu)

Rysunek 51 - Widmo masowe tereftalanu dizodecylu

Rysunek 52 - Próbkę PVC plastyfikowane wybranymi plastifikatorami: 1 – TTFDO handlowy, 2 – TFDO oczyszczony, 3, – TFDO surowy, 4 – TFDIN oczyszczony, 5 – TFDIN surowy, 6 – TFDID oczyszczony, 7 – TFDID surowy; a – próbka po plastyfikacji, b – próbka po 7 dniach, c – próbka po 28 dniach

Rysunek 53 - Wykres objętości zaadsorbowanego azotu dla wybranych węgli aktywnych

Rysunek 54 - Rozkład objętości porów badanych węgli aktywnych

9. Literatura

- [1] J. Militky, The chemistry, manufacture and tensile behaviour of polyester fibers, in: *Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres*, Elsevier, 2009: pp. 223–314. <https://doi.org/10.1533/9781845696801.2.223>.
- [2] J. Militký, Tensile failure of polyester fibers, in: *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres*, Elsevier, 2018: pp. 421–514. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101272-7.00013-4>.
- [3] O.C. Zaske, S.H. Goodman, Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Resins, in: *Handbook of Thermoset Plastics*, Elsevier, 1998: pp. 97–168. <https://doi.org/10.1016/B978-081551421-3.50007-2>.
- [4] V.K. KOTHARI, Polyester and polyamide fibres – apparel applications, in: *Polyesters and Polyamides*, Elsevier, 2008: pp. 419–440. <https://doi.org/10.1533/9781845694609.3.419>.
- [5] A. Kandelbauer, G. Tondi, O.C. Zaske, S.H. Goodman, Unsaturated Polyesters and Vinyl Esters, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3107-7.00006-3>.
- [6] F. Pilati, Polyesters, *Comprehensive Polymer Science and Supplements* (1989). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00158-0>.
- [7] C. Silva, A.M. Cavaco-Paulo, J.J. Fu, Enzymatic biofinishes for synthetic textiles, 2015. <https://doi.org/10.1533/9780857098450.1.153>.
- [8] WHINFIELD REX, DICKSON JAMES, Polymeric linear terephthalic esters, US2465319(A), 1949.
- [9] M. Cristea, D. Ionita, B.C. Simionescu, A new insight in the dynamo-mechanical behavior of poly(ethylene terephthalate), *Eur Polym J* 46 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.08.008>.
- [10] G. Antoniadis, K.M. Paraskevopoulos, D. Bikiaris, K. Chrissafis, Kinetics study of cold-crystallization of poly(ethylene terephthalate) nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes, *Thermochim Acta* 493 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.005>.
- [11] H. Salmi-Mani, G. Terreros, N. Barroca-Aubry, C. Aymes-Chodur, C. Regeard, P. Roger, Poly(ethylene terephthalate) films modified by UV-induced surface graft polymerization of vanillin derived monomer for antibacterial activity, *Eur Polym J* 103 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.038>.
- [12] G.P. Karayannidis, D.S. Achilias, I.D. Sideridou, D.N. Bikiaris, Alkyd resins derived from glycolized waste poly(ethylene terephthalate), *Eur Polym J* 41 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.001>.
- [13] O. Becker, G.P. Simon, T. Rieckmann, J. Forsythe, R. Rosu, S. Völker, M. O'Shea, Dielectric relaxation spectroscopy of reactively blended amorphous poly(ethylene terephthalate)–

poly(ethylene naphthalate) films, *Polymer (Guildf)* 42 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00485-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00485-7).

[14] H. Salmi-Mani, C. Aymes-Chodur, G. Balthazar, C.J. Atkins, G. Terreros, N. Barroca-Aubry, C. Regeard, P. Roger, An eco-friendly process for the elaboration of poly(ethylene terephthalate) surfaces grafted with biobased network embedding silver nanoparticles with multiple antibacterial modes, *Eur Polym J* 181 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111638>.

[15] M. Mohammadizadeh, B. Pourabbas, M. Mahmoodian, K. Foroutani, M. Fallahian, Facile and rapid production of conductive flexible films by deposition of polythiophene nanoparticles on transparent poly(ethyleneterephthalate): Electrical and morphological properties, *Mater Sci Semicond Process* 20 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.12.032>.

[16] D. Weissmann, PET Stretch Blow Molding, in: *Handbook of Troubleshooting Plastics Processes*, Wiley, 2012: pp. 237–279. <https://doi.org/10.1002/9781118511183.ch12>.

[17] G. Colomines, J.-J. Robin, G. Tersac, Study of the glycolysis of PET by oligoesters, *Polymer (Guildf)* 46 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.047>.

[18] G. Colomines, J.-J. Robin, P. Notingher, B. Boutevin, Synthesis of thermoplastic elastomers based on PET glycolysates: Study of their dielectric properties, *Eur Polym J* 45 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.04.029>.

[19] M. Essahli, G. Colomines, S. Monge, J.-J. Robin, A. Collet, B. Boutevin, Synthesis and characterization of ionomers based on telechelic phosphonic polyether or aromatic polyesters, *Polymer (Guildf)* 49 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.08.016>.

[20] M. Lanaro, L. Booth, S.K. Powell, M.A. Woodruff, *Electrofluidodynamic technologies for biomaterials and medical devices: melt electrospinning*, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101745-6.00003-7>.

[21] M. Lanaro, L. Booth, S.K. Powell, M.A. Woodruff, *Electrofluidodynamic technologies for biomaterials and medical devices: melt electrospinning*, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101745-6.00003-7>.

[22] K. Bouma, G. de Wit, J.H.G.M. Lohmeijer, R.J. Gaymans, Polyesteramides based on PET and nylon 2,T Part 3. Properties, *Polymer (Guildf)* 41 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00527-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00527-3).

[23] G. Wang, X. Hao, M. Jiang, R. Wang, Y. Liang, G. Zhou, Partially bio-based copolyesters poly(ethylene 2,5-thiophenedicarboxylate-co-ethylene terephthalate): Synthesis and properties, *Polym Degrad Stab* 181 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109369>.

[24] F. Liang, Y.-H. Chen, H.-W. Huang, Y.-C. Chen, P.-J. Huang, Waste-to-resource strategy through green synthesis of PET-derived metal-organic frameworks for efficient photocatalytic dye degradation, *Microporous and Mesoporous Materials* 384 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113431>.

- [25] J.A. Joy, C.Z. Bin Zahid, S.M.I. Islam, Influence of plastic coating temperature on recycled concrete brick coarse aggregate, *Results in Materials* 23 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2024.100616>.
- [26] A. Vozniak, R. Hosseinneshad, I. Vozniak, A. Galeski, PET mechanical recycling. A new principle for chain extender introduction, *Sustainable Materials and Technologies* 40 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e00886>.
- [27] N. Mittal, R.K. Soni, M. Teotia, Innovative approaches to chemical recycling of polyethylene terephthalate waste: Investigating key components and their emerging applications, *J Environ Manage* 373 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123595>.
- [28] M. Ahani, M. Khatibzadeh, M. Mohseni, Studying the thermodynamic parameters of disperse dyeing of modified polyethylene terephthalate sheets using hyperbranched polymeric additive as a nanomaterial, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.03.003>.
- [29] M. Härth, J. Kaschta, D.W. Schubert, Rheological study of the reaction kinetics in a poly(ethylene terephthalate) melt, *Polym Degrad Stab* 120 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.06.001>.
- [30] A. Carniel, V. de A. Waldow, A.M. de Castro, A comprehensive and critical review on key elements to implement enzymatic PET depolymerization for recycling purposes, *Biotechnol Adv* 52 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2021.107811>.
- [31] R. Sablong, R. Duchateau, C.E. Koning, D. Pospiech, A. Korwitz, H. Komber, S. Starke, L. Häußler, D. Jehnichen, M. Auf der Landwehr, Incorporation of a flame retardancy enhancing phosphorus-containing diol into poly(butylene terephthalate) via solid state polycondensation: A comparative study, *Polym Degrad Stab* 96 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.001>.
- [32] P. Wawrzyniak Politechnika Gdańska Wydział Mechaniczny Katedra Mechaniki Mechatroniki, Paweł Wawrzyniak Technical Issues WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE TWORZYWA PET-PRZEGLĄD LITERATURY MECHANICAL PROPERTIES OF PET MATERIAL-LITERATURE REVIEW, (n.d.).
- [33] E.A. Azooz, A.Y.M. Al-Murshedi, A.A.M. Abodiame, G.J. Shabaa, N.K. El Abbadi, D. Snigur, A novel green cloud point extraction-based switchable hydrophilicity solvent method for antimony separation and quantification from various bottled beverages by HGAAS, *Microchemical Journal* 207 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.111824>.
- [34] R.M. Jou, K.D. Macario, C. Carvalho, R.S. Dias, M.C. Brum, F.R. Cunha, C.G. Ferreira, I.S. Chanca, Biogenic fraction in the synthesis of polyethylene terephthalate, *Int J Mass Spectrom* 388 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2015.07.011>.
- [35] S. Carneado, E. Hernández-Nataren, J.F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, Migration of antimony from polyethylene terephthalate used in mineral water bottles, *Food Chem* 166 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.041>.

- [36] K. Yoda, Catalysis of trans-esterification reactions, *Die Makromolekulare Chemie* 136 (1970) 311–313. <https://doi.org/10.1002/macp.1970.021360130>.
- [37] D. Damayanti, B.T. Basae, L. Al Mukarromah, D.S.S. Marpaung, D.R. Saputri, A. Sanjaya, Y. Fahni, D. Supriyadi, T. Taharuddin, H.S. Wu, CO₂ utilization applied on converting of polyethylene terephthalate feedstock materials, *Clean Eng Technol* 17 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.clet.2023.100697>.
- [38] K. Zheng, M.F. Benedetti, E.D. van Hullebusch, Recovery technologies for indium, gallium, and germanium from end-of-life products (electronic waste) – A review, *J Environ Manage* 347 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119043>.
- [39] OTTO BRIGITTA, SEIDEL ECKHARD, STEINBRECHER THOMAS, COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING POLYESTER , DE10121542 (A1), 2003.
- [40] DUAN JIWEN, PUTZIG DONALD, MALLON FREDERIC, DAVIS TIMOTHY, METAL-CONTAINING COMPOSITION AND PROCESS THEREWITH , WO02068497 (A1), 2002.
- [41] A.D. Godwin, Plasticizers, in: *Applied Plastics Engineering Handbook*, Elsevier, 2011: pp. 487–501. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3514-7.10028-5>.
- [42] Plasticizer Market by Type, Application and Region - Global Forecast, Markets and Markets (n.d.). <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/plasticizers-market-688.html> (accessed September 1, 2025).
- [43] Global Plasticizers Market Size, Share, And Business Benefits By Type , Market.Us (n.d.). <https://market.us/report/global-plasticizers-market/#:~:text=Phthalate%20Plasticizers%20dominate%20the%20Plasticizers%20Market%20with,of%20Plasticizers%20Market%2C%20with%20a%2058.3%25%20share>. (accessed September 1, 2025).
- [44] T.T. Bui, G. Giovanoulis, A.P. Cousins, J. Magnér, I.T. Cousins, C.A. de Wit, Human exposure, hazard and risk of alternative plasticizers to phthalate esters, *Science of The Total Environment* 541 (2016) 451–467. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.036>.
- [45] A. Gerofke, R. Lange, N. Vogel, P. Schmidt, T. Weber, M. David, H. Frederiksen, K. Baken, E. Govarts, L. Gilles, L.R. Martin, Ž. Martinšone, T. Santonen, G. Schoeters, M. Scheringer, E. Domínguez-Romero, M.E. López, A.C. Calvo, H.M. Koch, P. Apel, M. Kolossa-Gehring, Phthalates and substitute plasticizers: Main achievements from the European human biomonitoring initiative HBM4EU, *Int J Hyg Environ Health* 259 (2024) 114378. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2024.114378>.
- [46] L. Edwards, N.L. McCray, B.N. VanNoy, A. Yau, R.J. Geller, G. Adamkiewicz, A.R. Zota, Phthalate and novel plasticizer concentrations in food items from U.S. fast food chains: a preliminary analysis, *J Expo Sci Environ Epidemiol* 32 (2022) 366–373. <https://doi.org/10.1038/s41370-021-00392-8>.

- [47] P. Harmon, R. Otter, A review of common non-ortho-phthalate plasticizers for use in food contact materials, *Food and Chemical Toxicology* 164 (2022) 112984. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2022.112984>.
- [48] A. Schwendt, J.-B. Chammas, M. Maric, J.A. Nicell, R. Leask, L.E. Chalifour, Exposure to the non-phthalate plasticizer di-heptyl succinate is less disruptive to C57bl/6N mouse recovery from a myocardial infarction than DEHP, TOTM or related di-octyl succinate, *PLoS One* 18 (2023) e0288491. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0288491>.
- [49] Wypych G., PLASTICIZER TYPES, in: *Handbook of Plasticizers*, Elsevier, 2017: pp. 7–84. <https://doi.org/10.1016/B978-1-895198-97-3.50004-4>.
- [50] P.H. Daniels, A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction, *Journal of Vinyl and Additive Technology* 15 (2009) 219–223. <https://doi.org/10.1002/vnl.20211>.
- [51] M. Bocqué, C. Voirin, V. Lapinte, S. Caillol, J. Robin, Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties, *J Polym Sci A Polym Chem* 54 (2016) 11–33. <https://doi.org/10.1002/pola.27917>.
- [52] A. Kirkpatrick, Some Relations Between Molecular Structure and Plasticizing Effect, *J Appl Phys* 11 (1940) 255–261. <https://doi.org/10.1063/1.1712768>.
- [53] W. Aiken, T. Alfrey, A. Janssen, H. Mark, Creep behavior of plasticized vinylite VYNW, *Journal of Polymer Science* 2 (1947) 178–198. <https://doi.org/10.1002/pol.1947.120020206>.
- [54] T.G. Fox, P.J. Flory, Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight, *J Appl Phys* 21 (1950) 581–591. <https://doi.org/10.1063/1.1699711>.
- [55] A. Marcilla, M. Beltrán, MECHANISMS OF PLASTICIZERS ACTION, in: *Handbook of Plasticizers*, Elsevier, 2023: pp. 139–158. <https://doi.org/10.1016/B978-1-77467-022-4.50008-7>.
- [56] B. Geyer, G. Lorenz, A. Kandelbauer, Recycling of poly(ethylene terephthalate) – A review focusing on chemical methods, *Express Polym Lett* 10 (2016) 559–586. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.53>.
- [57] M. Hong, E.Y.-X. Chen, Chemically recyclable polymers: a circular economy approach to sustainability, *Green Chemistry* 19 (2017) 3692–3706. <https://doi.org/10.1039/C7GC01496A>.
- [58] E. V. Antonakou, D.S. Achilias, Recent Advances in Polycarbonate Recycling: A Review of Degradation Methods and Their Mechanisms, *Waste Biomass Valorization* 4 (2013) 9–21. <https://doi.org/10.1007/s12649-012-9159-x>.
- [59] K.M. Zia, H.N. Bhatti, I. Ahmad Bhatti, Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review, *React Funct Polym* 67 (2007) 675–692. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.05.004>.

- [60] T. Yoshioka, T. Motoki, A. Okuwaki, Kinetics of Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Powder in Sulfuric Acid by a Modified Shrinking-Core Model, *Ind Eng Chem Res* 40 (2001) 75–79. <https://doi.org/10.1021/ie000592u>.
- [61] M. Ghaemy, K. Mossaddegh, Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol, *Polym Degrad Stab* 90 (2005) 570–576. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.011>.
- [62] S. Liu, Z. Wang, L. Li, S. Yu, C. Xie, F. Liu, Butanol alcoholysis reaction of polyethylene terephthalate using acidic ionic liquid as catalyst, *J Appl Polym Sci* 130 (2013) 1840–1844. <https://doi.org/10.1002/app.39246>.
- [63] K. Khait, Recycling, Plastics, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, 2003. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst311>.
- [64] K. Ragaert, L. Delva, K. Van Geem, Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, *Waste Management* 69 (2017) 24–58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>.
- [65] V. Lahtela, T. Kärki, Mechanical Sorting Processing of Waste Material Before Composite Manufacturing – A Review, *Journal of Engineering Science and Technology Review* 11 (2018) 35–46. <https://doi.org/10.25103/jestr.116.06>.
- [66] S. Serranti, G. Bonifazi, Techniques for separation of plastic wastes, in: *Use of Recycled Plastics in Eco-Efficient Concrete*, Elsevier, 2019: pp. 9–37. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102676-2.00002-5>.
- [67] Q. Duan, J. Li, Classification of Common Household Plastic Wastes Combining Multiple Methods Based on Near-Infrared Spectroscopy, *ACS ES&T Engineering* 1 (2021) 1065–1073. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.0c00183>.
- [68] V. Pandey, P. Jash, B. Ruj, V.K. Srivastava, Sorting of plastic waste for effective recycling, *Journal of Applied Sciences and Engineering Research* 4 (2015). <https://doi.org/10.6088/ijaser.04058>.
- [69] K. Bernat, Post-Consumer Plastic Waste Management: From Collection and Sortation to Mechanical Recycling, *Energies (Basel)* 16 (2023) 3504. <https://doi.org/10.3390/en16083504>.
- [70] S.D. Mancini, J.A.S. Schwartzman, A.R. Nogueira, D.A. Kagohara, M. Zanin, Additional steps in mechanical recycling of PET, *J Clean Prod* 18 (2010) 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.09.004>.
- [71] W.-Z. Choi, J.-M. Yoo, B.-G. Cho, Separation of Individual Plastics from Mixed Plastic Waste by Gravity Separation Processes, *Geosystem Engineering* 9 (2006) 65–72. <https://doi.org/10.1080/12269328.2006.10541257>.
- [72] F. Bezati, D. Froelich, V. Massardier, E. Maris, Addition of X-ray fluorescent tracers into polymers, new technology for automatic sorting of plastics: Proposal for selecting some relevant tracers, *Resour Conserv Recycl* 55 (2011) 1214–1221. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2011.05.014>.

- [73] F. Perugini, M.L. Mastellone, U. Arena, Environmental Aspects of Mechanical Recycling of PE and PET: A Life Cycle Assessment Study, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* 20 (2004) 69–84. <https://doi.org/10.1177/147776060402000106>.
- [74] A. Kassouf, J. Maalouly, D.N. Rutledge, H. Chebib, V. Ducruet, Rapid discrimination of plastic packaging materials using MIR spectroscopy coupled with independent components analysis (ICA), *Waste Management* 34 (2014) 2131–2138. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.06.015>.
- [75] M. Kumagai, H. Suyama, T. Sato, T. Amano, N. Ogawa, Discrimination of Plastics Using a Portable near Infrared Spectrometer, *J Near Infrared Spectrosc* 10 (2002) 247–255. <https://doi.org/10.1255/jnirs.341>.
- [76] N. Fomina, V. Khozin, A. Strakhov, A. Ismagilov, Shredding of polyethylene terephthalate waste, *E3S Web of Conferences* 263 (2021) 01018. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126301018>.
- [77] L. Yi, H. Miao, Y. Dong, L. Zhu, J. Li, H. Zhong, D. Li, J. Wu, H. Zhang, Y. Huang, Behavior and removal of semi-volatile organic compounds during PET mechanical recycling processes, *Food Packag Shelf Life* 49 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2025.101480>.
- [78] L.U. Okonye, J. Ren, A comprehensive review of PETW recycling for supercapacitor applications, *Heliyon* 10 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e35285>.
- [79] A. Sheel, D. Pant, Chemical Depolymerization of PET Bottles via Glycolysis, in: *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, Elsevier, 2019: pp. 61–84. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811361-5.00004-3>.
- [80] L. Umdagas, R. Orozco, K. Heeley, W. Thom, B. Al-Duri, Advances in chemical recycling of polyethylene terephthalate (PET) via hydrolysis: A comprehensive review, *Polym Degrad Stab* 234 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2025.111246>.
- [81] C. Fiorillo, L. Trossaert, E. Bezeraj, S. Debie, H. Ohnmacht, P.H.M. Van Steenberge, D.R. D’hooge, M. Edeleva, Molecular and material property variations during the ideal degradation and mechanical recycling of PET, *RSC Sustainability* 2 (2024) 3596–3637. <https://doi.org/10.1039/D4SU00485J>.
- [82] I. Berkane, I. Aracil, A. Fullana, Evaluation of thermal drying for the recycling of flexible plastics, *Waste Management* 168 (2023) 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.05.054>.
- [83] F. Awaja, D. Pavel, Recycling of PET, *Eur Polym J* 41 (2005) 1453–1477. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005>.
- [84] J. Zhou, T. Hsu, J. Wang, Mechanochemical Degradation and Recycling of Synthetic Polymers, *Angewandte Chemie International Edition* 62 (2023). <https://doi.org/10.1002/anie.202300768>.

- [85] F. Cao, L. Wang, R. Zheng, L. Guo, Y. Chen, X. Qian, Research and progress of chemical depolymerization of waste PET and high-value application of its depolymerization products, *RSC Adv* 12 (2022) 31564–31576. <https://doi.org/10.1039/D2RA06499E>.
- [86] G.P. Karayannidis, D.S. Achilias, Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate), *Macromol Mater Eng* 292 (2007) 128–146. <https://doi.org/10.1002/mame.200600341>.
- [87] D. Stanica-Ezeanu, D. Matei, Natural depolymerization of waste poly(ethylene terephthalate) by neutral hydrolysis in marine water, *Sci Rep* 11 (2021) 4431. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83659-2>.
- [88] J.V. Valh, B. Vončina, A. Lobnik, L.F. Zemljič, L. Škodič, S. Vajnhandl, Conversion of polyethylene terephthalate to high-quality terephthalic acid by hydrothermal hydrolysis: the study of process parameters, *Textile Research Journal* 90 (2020) 1446–1461. <https://doi.org/10.1177/0040517519893714>.
- [89] M. Čolnik, Ž. Knez, M. Škerget, Sub- and supercritical water for chemical recycling of polyethylene terephthalate waste, *Chem Eng Sci* 233 (2021) 116389. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116389>.
- [90] K. Ikenaga, T. Inoue, K. Kusakabe, Hydrolysis of PET by Combining Direct Microwave Heating with High Pressure, *Procedia Eng* 148 (2016) 314–318. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.442>.
- [91] M.N. Siddiqui, D.S. Achilias, H.H. Redhwi, D.N. Bikiaris, K.G. Katsogiannis, G.P. Karayannidis, Hydrolytic Depolymerization of PET in a Microwave Reactor, *Macromol Mater Eng* 295 (2010) 575–584. <https://doi.org/10.1002/mame.201000050>.
- [92] S. Singh, S. Sharma, A. Umar, S.K. Mehta, M.S. Bhatti, S.K. Kansal, Recycling of Waste Poly(ethylene terephthalate) Bottles by Alkaline Hydrolysis and Recovery of Pure Nanospindle-Shaped Terephthalic Acid, *J Nanosci Nanotechnol* 18 (2018) 5804–5809. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15363>.
- [93] V. Štrukil, Highly Efficient Solid-State Hydrolysis of Waste Polyethylene Terephthalate by Mechanochemical Milling and Vapor-Assisted Aging, *ChemSusChem* 14 (2021) 330–338. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002124>.
- [94] C.S. Bhogle, A.B. Pandit, Ultrasound-Assisted Alkaline Hydrolysis of Waste Poly(Ethylene Terephthalate) in Aqueous and Non-aqueous Media at Low Temperature, *Indian Chemical Engineer* 60 (2018) 122–140. <https://doi.org/10.1080/00194506.2017.1310634>.
- [95] V.S. Zope, Study on Catalytic Depolymerization of Polyurethane Using Zinc and Lead, in: *Progress in Chemical Science Research Vol. 3*, Book Publisher International (a part of SCIENCEDOMAIN International), 2022: pp. 114–124. <https://doi.org/10.9734/bpi/pcsr/v3/7290F>.
- [96] D. Paszun, T. Szychaj, Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate), *Ind Eng Chem Res* 36 (1997) 1373–1383. <https://doi.org/10.1021/ie960563c>.

- [97] S. Ügdüler, K.M. Van Geem, R. Denolf, M. Roosen, N. Mys, K. Ragaert, S. De Meester, Towards closed-loop recycling of multilayer and coloured PET plastic waste by alkaline hydrolysis, *Green Chemistry* 22 (2020) 5376–5394. <https://doi.org/10.1039/D0GC00894J>.
- [98] S. Martínez-Vila, L. Riera-Malgosa, R. Prieto-Fuentes, A. Duran-Serra, F. Carrillo-Navarrete, Chemical recycling of polyester fabrics by alkaline hydrolysis using alcohols as cosolvents, *Sustain Chem Pharm* 43 (2025) 101891. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2024.101891>.
- [99] W. Chen, Y. Yang, X. Lan, B. Zhang, X. Zhang, T. Mu, Biomass-derived γ -valerolactone: efficient dissolution and accelerated alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate, *Green Chemistry* 23 (2021) 4065–4073. <https://doi.org/10.1039/D1GC00665G>.
- [100] H.I. Khalaf, O.A. Hasan, Effect of quaternary ammonium salt as a phase transfer catalyst for the microwave depolymerization of polyethylene terephthalate waste bottles, *Chemical Engineering Journal* 192 (2012) 45–48. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.081>.
- [101] Y. Wang, H. Wang, H. Chen, H. Liu, Towards recycling purpose: Converting PET plastic waste back to terephthalic acid using pH-responsive phase transfer catalyst, *Chin J Chem Eng* 51 (2022) 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.10.028>.
- [102] L. Zhang, J. Gao, J. Zou, F. Yi, Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) waste bottles in the presence of dual functional phase transfer catalysts, *J Appl Polym Sci* 130 (2013) 2790–2795. <https://doi.org/10.1002/app.39497>.
- [103] W. Yang, J. Wang, L. Jiao, Y. Song, C. Li, C. Hu, Easily recoverable and reusable p - toluenesulfonic acid for faster hydrolysis of waste polyethylene terephthalate, *Green Chemistry* 24 (2022) 1362–1372. <https://doi.org/10.1039/D1GC04567A>.
- [104] X. Li, H. Lu, W. Guo, G. Cao, H. Liu, Y. Shi, Reaction kinetics and mechanism of catalyzed hydrolysis of waste PET using solid acid catalyst in supercritical CO₂, *AIChE Journal* 61 (2015) 200–214. <https://doi.org/10.1002/aic.14632>.
- [105] W.-Z. Guo, H. Lu, X.-K. Li, G.-P. Cao, Tungsten-promoted titania as solid acid for catalytic hydrolysis of waste bottle PET in supercritical CO₂, *RSC Adv* 6 (2016) 43171–43184. <https://doi.org/10.1039/C6RA06298A>.
- [106] W. Yang, R. Liu, C. Li, Y. Song, C. Hu, Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate catalyzed by easily recyclable terephthalic acid, *Waste Management* 135 (2021) 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.09.009>.
- [107] D.M. Scremin, D.Y. Miyazaki, C.E. Lunelli, S.A. Silva, S.F. Zawadzki, PET Recycling by Alcoholysis Using a New Heterogeneous Catalyst: Study and its Use in Polyurethane Adhesives Preparation, *Macromol Symp* 383 (2019). <https://doi.org/10.1002/masy.201800027>.
- [108] B. Shojaei, M. Abtahi, M. Najafi, Chemical recycling of PET : A stepping-stone toward sustainability, *Polym Adv Technol* 31 (2020) 2912–2938. <https://doi.org/10.1002/pat.5023>.

- [109] M.A. Rahman, M. Muneer, D. Bahnemann, Photocatalytic degradation of dimethyl terephthalate in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Research on Chemical Intermediates* 29 (2003) 35–50. <https://doi.org/10.1163/156856703321328398>.
- [110] M. Zhang, Y. Yu, B. Yan, X. Song, Y. Liu, Y. Feng, W. Wu, B. Chen, B. Han, Q. Mei, Full valorisation of waste PET into dimethyl terephthalate and cyclic arylboronic esters, *Applied Catalysis B: Environment and Energy* 352 (2024) 124055. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124055>.
- [111] L. Brivio, F. Tollini, PET recycling: Review of the current available technologies and industrial perspectives, in: 2022: pp. 215–267. <https://doi.org/10.1016/bs.ache.2022.09.003>.
- [112] B. -K. Kim, G. -C. Hwang, S. -Y. Bae, S. -C. Yi, H. Kumazawa, Depolymerization of polyethyleneterephthalate in supercritical methanol, *J Appl Polym Sci* 81 (2001) 2102–2108. <https://doi.org/10.1002/app.1645>.
- [113] Y. Yang, Y. Lu, H. Xiang, Y. Xu, Y. Li, Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling, *Polym Degrad Stab* 75 (2002) 185–191. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00217-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00217-8).
- [114] T. Sako, T. Sugeta, K. Otake, N. Nakazawa, M. Sato, K. Namiki, M. Tsugumi, Depolymerization of polyethylene terephthalate to monomers with supercritical methanol., *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* 30 (1997) 342–346. <https://doi.org/10.1252/jcej.30.342>.
- [115] N.L. MUENCH W, Improved process for the recovery of synthetic polyester scrap , 762690, 1956.
- [116] W.G.N.C. Lotz R, Process for the recovery of dimethyl terephthalate from polyethylene terephthalate , US3321510A, 1962.
- [117] K. Dimov, E. Terlemezyan, Catalytic action of calcium acetate and the manganese acetate–sodium acetate mixture in the pre-esterification of dimethyl terephthalate with ethylene glycol, *J Polym Sci A1* 10 (1972) 3133–3141. <https://doi.org/10.1002/pol.1972.170101101>.
- [118] M. Hofmann, J. Sundermeier, C. Alberti, S. Enthaler, Zinc(II) acetate Catalyzed Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate), *ChemistrySelect* 5 (2020) 10010–10014. <https://doi.org/10.1002/slct.202002260>.
- [119] S. Mishra, A.S. Goje, Kinetic and thermodynamic study of methanolysis of poly(ethylene terephthalate) waste powder, *Polym Int* 52 (2003) 337–342. <https://doi.org/10.1002/pi.1147>.
- [120] A. Carné Sánchez, S.R. Collinson, The selective recycling of mixed plastic waste of polylactic acid and polyethylene terephthalate by control of process conditions, *Eur Polym J* 47 (2011) 1970–1976. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.07.013>.
- [121] M.N. Siddiqui, H.H. Redhwi, D.S. Achilias, Recycling of poly(ethylene terephthalate) waste through methanolic pyrolysis in a microwave reactor, *J Anal Appl Pyrolysis* 98 (2012) 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.007>.

- [122] D.D. Pham, J. Cho, Low-energy catalytic methanolysis of poly(ethyleneterephthalate), *Green Chemistry* 23 (2021) 511–525. <https://doi.org/10.1039/D0GC03536J>.
- [123] S. Tang, F. Li, J. Liu, B. Guo, Z. Tian, J. Lv, Calcined sodium silicate as solid base catalyst for alcoholysis of poly(ethylene terephthalate), *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 97 (2022) 1305–1314. <https://doi.org/10.1002/jctb.7025>.
- [124] J.-T. Du, Q. Sun, X.-F. Zeng, D. Wang, J.-X. Wang, J.-F. Chen, ZnO nanodispersion as pseudohomogeneous catalyst for alcoholysis of polyethylene terephthalate, *Chem Eng Sci* 220 (2020) 115642. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115642>.
- [125] V. Sharma, P. Parashar, P. Srivastava, S. kumar, D.D. Agarwal, N. Richharia, Recycling of waste PET-bottles using dimethyl sulfoxide and hydrotalcite catalyst, *J Appl Polym Sci* 129 (2013) 1513–1519. <https://doi.org/10.1002/app.38829>.
- [126] M. Liu, J. Guo, Y. Gu, J. Gao, F. Liu, Versatile Imidazole-Anion-Derived Ionic Liquids with Unparalleled Activity for Alcoholysis of Polyester Wastes under Mild and Green Conditions, *ACS Sustain Chem Eng* 6 (2018) 15127–15134. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03591>.
- [127] T. SAKO, T. SUGETA, K. OTAKE, Y. TAKEBAYASHI, C. KAMIZAWA, M. TSUGUMI, M. HONGO, Kinetic Study on Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) with Methanol at High Temperature and Pressure., *KOBUNSHI RONBUNSHU* 55 (1998) 685–690. <https://doi.org/10.1295/koron.55.685>.
- [128] U.R. Vaidya, V.M. Nadkarni, Polyester polyols for polyurethanes from pet waste: Kinetics of polycondensation, *J Appl Polym Sci* 35 (1988) 775–785. <https://doi.org/10.1002/app.1988.070350317>.
- [129] J.Y. Chen, C.F. Ou, Y.C. Hu, C.C. Lin, Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) resin under pressure, *J Appl Polym Sci* 42 (1991) 1501–1507. <https://doi.org/10.1002/app.1991.070420603>.
- [130] F. Pardal, G. Tersac, Kinetics of poly(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. I. Evolution of liquid and solid phases, *Polym Degrad Stab* 91 (2006) 2840–2847. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.09.009>.
- [131] F. Pardal, G. Tersac, Kinetics of poly(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. Part II: Effect of temperature, catalyst and polymer morphology, *Polym Degrad Stab* 92 (2007) 611–616. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.008>.
- [132] C.N. Hoang, T.T.N. Le, Q.D. Hoang, Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste with diethyleneglycol under microwave irradiation and ZnSO₄·7H₂O catalyst, *Polymer Bulletin* 76 (2019) 23–34. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2369-z>.
- [133] M.Y. Abdelaal, T.R. Sobahi, M.S.I. Makki, Chemical transformation of pet waste through glycolysis, *Constr Build Mater* 25 (2011) 3267–3271. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.03.013>.

- [134] Y. Öztürk, G. Güçlü, Unsaturated Polyester Resins Obtained from Glycolysis Products of Waste PET, *Polym Plast Technol Eng* 43 (2005) 1539–1552. <https://doi.org/10.1081/PPT-200030272>.
- [135] U.R. Vaidya, V.M. Nadkarni, Unsaturated polyesters from PET waste: Kinetics of polycondensation, *J Appl Polym Sci* 34 (1987) 235–245. <https://doi.org/10.1002/app.1987.070340120>.
- [136] B. Dębska, L. Lichołai, A study of the effect of corrosive solutions on selected physical properties of modified epoxy mortars, *Constr Build Mater* 65 (2014) 604–611. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.038>.
- [137] M. Kathalewar, N. Dhopatkar, B. Pacharane, A. Sabnis, P. Raut, V. Bhawe, Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetics and preparation of polyurethane coatings, *Prog Org Coat* 76 (2013) 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.08.023>.
- [138] A.M. Atta, A.F. El-Kafrawy, M.H. Aly, A.-A.A. Abdel-Azim, New epoxy resins based on recycled poly(ethylene terephthalate) as organic coatings, *Prog Org Coat* 58 (2007) 13–22. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.11.001>.
- [139] S. Baliga, W.T. Wong, Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) recycled from post-consumer soft-drink bottles, *J Polym Sci A Polym Chem* 27 (1989) 2071–2082. <https://doi.org/10.1002/pola.1989.080270625>.
- [140] A. Carné Sánchez, S.R. Collinson, The selective recycling of mixed plastic waste of polylactic acid and polyethylene terephthalate by control of process conditions, *Eur Polym J* 47 (2011) 1970–1976. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.07.013>.
- [141] I. Duque-Ingunza, R. López-Fonseca, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, Process optimization for catalytic glycolysis of post-consumer <sc>PET</sc> wastes, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 89 (2014) 97–103. <https://doi.org/10.1002/jctb.4101>.
- [142] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, J.I. Gutiérrez-Ortiz, Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts, *Polym Degrad Stab* 95 (2010) 1022–1028. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.007>.
- [143] N.D. Pingale, V.S. Palekar, S.R. Shukla, Glycolysis of postconsumer polyethylene terephthalate waste, *J Appl Polym Sci* 115 (2010) 249–254. <https://doi.org/10.1002/app.31092>.
- [144] N.D. Pingale, S.R. Shukla, Microwave assisted ecofriendly recycling of poly (ethylene terephthalate) bottle waste, *Eur Polym J* 44 (2008) 4151–4156. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.09.019>.
- [145] S.R. Shukla, V. Palekar, N. Pingale, Zeolite catalyzed glycolysis of poly(ethylene terephthalate) bottle waste, *J Appl Polym Sci* 110 (2008) 501–506. <https://doi.org/10.1002/app.28656>.

- [146] M.E. Viana, A. Riul, G.M. Carvalho, A.F. Rubira, E.C. Muniz, Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction, *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.031>.
- [147] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, L. Flores-Giraldo, J.I. Gutiérrez-Ortiz, Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.031>.
- [148] S.R. Shukla, K.S. Kulkarni, Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste, *J Appl Polym Sci* 85 (2002) 1765–1770. <https://doi.org/10.1002/app.10714>.
- [149] L. Bartolome, M. Imran, K.G. Lee, A. Sangalang, J.K. Ahn, D.H. Kim, Superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles as an easily recoverable catalyst for the chemical recycling of PET, *Green Chem.* 16 (2014) 279–286. <https://doi.org/10.1039/C3GC41834K>.
- [150] C. Shuangjun, S. Weihe, C. Haidong, Z. Hao, Z. Zhenwei, F. Chaonan, Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste catalyzed by mixed Lewis acidic ionic liquids, *J Therm Anal Calorim* 143 (2021) 3489–3497. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10331-8>.
- [151] M.A. Alnaqbi, M.A. Mohsin, R.M. Busheer, Y. Haik, Microwave assisted glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid, *J Appl Polym Sci* 132 (2015). <https://doi.org/10.1002/app.41666>.
- [152] A.M. Al-Sabagh, F.Z. Yehia, A.M.F. Eissa, M.E. Moustafa, Gh. Eshaq, A.M. Rabie, A.E. ElMetwally, Cu- and Zn-acetate-containing ionic liquids as catalysts for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate), *Polym Degrad Stab* 110 (2014) 364–377. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.005>.
- [153] A.M. Al-Sabagh, F.Z. Yehia, A.-M.M.F. Eissa, M.E. Moustafa, G. Eshaq, A.-R.M. Rabie, A.E. ElMetwally, Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Catalyzed by the Lewis Base Ionic Liquid [Bmim][OAc], *Ind Eng Chem Res* 53 (2014) 18443–18451. <https://doi.org/10.1021/ie503677w>.
- [154] Y. Liu, X. Yao, H. Yao, Q. Zhou, J. Xin, X. Lu, S. Zhang, Degradation of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by metal-free choline-based ionic liquids, *Green Chemistry* 22 (2020) 3122–3131. <https://doi.org/10.1039/D0GC00327A>.
- [155] X. Zhou, X. Lu, Q. Wang, M. Zhu, Z. Li, Effective catalysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) degradation by metallic acetate ionic liquids, *Pure and Applied Chemistry* 84 (2012) 789–801. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-11-06-10>.
- [156] V. Sinha, M.R. Patel, J. V. Patel, Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review, *J Polym Environ* 18 (2010) 8–25. <https://doi.org/10.1007/s10924-008-0106-7>.
- [157] J. Xin, Q. Zhang, J. Huang, R. Huang, Q.Z. Jaffery, D. Yan, Q. Zhou, J. Xu, X. Lu, Progress in the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate, *J Environ Manage* 296 (2021) 113267. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113267>.

- [158] C. Chen, C. Chen, Y. Lo, C. Mao, W. Liao, Studies of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. I. Influences of glycolysis conditions, *J Appl Polym Sci* 80 (2001) 943–948. <https://doi.org/10.1002/app.1174>.
- [159] C. Chen, C. Chen, Y. Lo, C. Mao, W. Liao, Studies of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. II. Factorial experimental design, *J Appl Polym Sci* 80 (2001) 956–962. <https://doi.org/10.1002/app.1176>.
- [160] K. Ghosal, C. Nayak, Recent advances in chemical recycling of polyethylene terephthalate waste into value added products for sustainable coating solutions – hope vs . hype, *Mater Adv* 3 (2022) 1974–1992. <https://doi.org/10.1039/D1MA01112J>.
- [161] Y. Hu, Y. Wang, X. Zhang, J. Qian, X. Xing, X. Wang, Synthesis of poly(ethylene terephthalate) based on glycolysis of waste PET fiber, *Journal of Macromolecular Science, Part A* 57 (2020) 430–438. <https://doi.org/10.1080/10601325.2019.1709498>.
- [162] L. Deng, R. Li, Y. Chen, J. Wang, H. Song, New effective catalysts for glycolysis of polyethylene terephthalate waste: Tropine and tropine-zinc acetate complex, *J Mol Liq* 334 (2021) 116419. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116419>.
- [163] J. Moncada, M.D. Dadmun, The structural evolution of poly(ethylene terephthalate) oligomers produced via glycolysis depolymerization, *J Mater Chem A Mater* 11 (2023) 4679–4690. <https://doi.org/10.1039/D2TA07467B>.
- [164] R. Esquer, J.J. García, Metal-catalysed Poly(Ethylene) terephthalate and polyurethane degradations by glycolysis, *J Organomet Chem* 902 (2019) 120972. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.120972>.
- [165] B. Liu, X. Lu, Z. Ju, P. Sun, J. Xin, X. Yao, Q. Zhou, S. Zhang, Ultrafast Homogeneous Glycolysis of Waste Polyethylene Terephthalate via a Dissolution-Degradation Strategy, *Ind Eng Chem Res* 57 (2018) 16239–16245. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03854>.
- [166] C. Shuangjun, S. Weihe, C. Haidong, Z. Hao, Z. Zhenwei, F. Chaonan, Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste catalyzed by mixed Lewis acidic ionic liquids, *J Therm Anal Calorim* 143 (2021) 3489–3497. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10331-8>.
- [167] I. Cano, C. Martin, J.A. Fernandes, R.W. Lodge, J. Dupont, F.A. Casado-Carmona, R. Lucena, S. Cardenas, V. Sans, I. de Pedro, Paramagnetic ionic liquid-coated SiO₂@Fe₃O₄ nanoparticles—The next generation of magnetically recoverable nanocatalysts applied in the glycolysis of PET, *Appl Catal B* 260 (2020) 118110. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118110>.
- [168] S. Najafi-Shoa, M. Barikani, M. Ehsani, M. Ghaffari, Cobalt-based ionic liquid grafted on graphene as a heterogeneous catalyst for poly (ethylene terephthalate) glycolysis, *Polym Degrad Stab* 192 (2021) 109691. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109691>.
- [169] N.H. Le, T.T. Ngoc Van, B. Shong, J. Cho, Low-Temperature Glycolysis of Polyethylene Terephthalate, *ACS Sustain Chem Eng* 10 (2022) 17261–17273. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05570>.

- [170] F.R. Veregue, C.T. Pereira da Silva, M.P. Moisés, J.G. Meneguín, M.R. Guilherme, P.A. Arroyo, S.L. Favaro, E. Radovanovic, E.M. Girotto, A.W. Rinaldi, Ultrasmall Cobalt Nanoparticles as a Catalyst for PET Glycolysis: A Green Protocol for Pure Hydroxyethyl Terephthalate Precipitation without Water, *ACS Sustain Chem Eng* 6 (2018) 12017–12024. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02294>.
- [171] Z. Wang, Y. Jin, Y. Wang, Z. Tang, S. Wang, G. Xiao, H. Su, Cyanamide as a Highly Efficient Organocatalyst for the Glycolysis Recycling of PET, *ACS Sustain Chem Eng* 10 (2022) 7965–7973. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c01235>.
- [172] D. Lei, X.-L. Sun, S. Hu, H. Cheng, Q. Chen, Q. Qian, Q. Xiao, C. Cao, L. Xiao, B. Huang, Rapid Glycolysis of Waste Polyethylene Terephthalate Fibers via a Stepwise Feeding Process, *Ind Eng Chem Res* 61 (2022) 4794–4802. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c05022>.
- [173] G. Colomines, A. van der Lee, J.-J. Robin, B. Boutevin, X-ray diffraction of the crystallinity of glycolysates derived from PET, *Eur Polym J* 44 (2008) 2874–2885. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.07.008>.
- [174] H.A. Essawy, M.E. Tawfik, N.H. Elsayed, Effect of addition of glycolysis products of poly(ethyleneterephthalate) wastes to urea-formaldehyde resin on its adhesion performance to wood substrates and formaldehyde emission, *J Appl Polym Sci* 123 (2012) 2377–2383. <https://doi.org/10.1002/app.34750>.
- [175] D. Lei, X.-L. Sun, S. Hu, H. Cheng, Q. Chen, Q. Qian, Q. Xiao, C. Cao, L. Xiao, B. Huang, Rapid Glycolysis of Waste Polyethylene Terephthalate Fibers via a Stepwise Feeding Process, *Ind Eng Chem Res* 61 (2022) 4794–4802. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c05022>.
- [176] S.I. El-Sherbiny, F.A. Morsy, A.M. Atta, Synthesis of new cationic surfactants based on recycled poly(ethylene terephthalate) for deinking of solvent-based ink from low-density polyethylene surface, *J Appl Polym Sci* 118 (2010) 1160–1172. <https://doi.org/10.1002/app.32488>.
- [177] A.M. Atta, M.E. Abdel-Rauf, N.E. Maysour, A.M. Abdul-Rahiem, A.-A.A. Abdel-Azim, Surfactants from Recycled Poly (ethylene terephthalate) Waste as Water Based Oil Spill Dispersants, *Journal of Polymer Research* 13 (2006) 39–52. <https://doi.org/10.1007/s10965-005-9003-0>.
- [178] A. Bhattacharyya, P. Mukhopadhyay, N. Pramanik, P.P. Kundu, Effect of Polyethylene Glycol on Bis(2-hydroxyethyl) terephthalate-Based Polyurethane/Alginate pH-Sensitive Blend for Oral Protein Delivery, *Advances in Polymer Technology* 35 (2016). <https://doi.org/10.1002/adv.21525>.
- [179] D. Cevher, S. Sürdem, Polyurethane adhesive based on polyol monomers BHET and BHETA depolymerised from PET waste, *Int J Adhes Adhes* 105 (2021) 102799. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102799>.

- [180] R.E.N. De Castro, G.J. Vidotti, A.F. Rubira, E.C. Muniz, Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) wastes using ethanol and ethanol/water in supercritical conditions, *J Appl Polym Sci* 101 (2006) 2009–2016. <https://doi.org/10.1002/app.23748>.
- [181] O. Sanda, E. Taiwo, G. Osinkolu, Alkaline Solvolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) in Butan-1-ol Media: Kinetics and Optimization Studies, *Br J Appl Sci Technol* 21 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.9734/BJAST/2017/32597>.
- [182] X.-L. Wang, W.-L. An, R. Du, F. Tian, Y. Yang, X. Zhao, S. Xu, Y.-Z. Wang, Rapid hydrolysis of PET in high-concentration alcohol aqueous solution by pore formation and spontaneous separation of terephthalate, *J Environ Chem Eng* 11 (2023) 109434. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109434>.
- [183] A. Fregoso-Infante, R. Vega-Rangel, G. Figueroa, Chemical Method for Recycling Polyethylene Terephthalate (pet) Wastes, WO2005082826, 2005.
- [184] H. Tang, N. Li, G. Li, A. Wang, Y. Cong, G. Xu, X. Wang, T. Zhang, Synthesis of gasoline and jet fuel range cycloalkanes and aromatics from poly(ethylene terephthalate) waste, *Green Chemistry* 21 (2019) 2709–2719. <https://doi.org/10.1039/C9GC00571D>.
- [185] R.L. Anderson, D.L. Sikkenga, Ethanolysis of PET to form DET and Oxidation DET to form Carboxylic Acids, WO2007076384, 2007.
- [186] M. Azimova, P. Nubel, R. Bergeron, Improved Catalyst Performance for Polyester Recycling, WO2021257920, 2021.
- [187] L. Shiwei, Y. Shitao, X. Congxia, L. Fusheng, L. Lu, Method for Preparing Plasticizer Terephthalate by Alcoholysis of Waste Polyester PET, CN102603532, n.d.
- [188] S.L. Fávaro, A.R. Freitas, T.A. Ganzerli, A.G.B. Pereira, A.L. Cardozo, O. Baron, E.C. Muniz, E.M. Giroto, E. Radovanovic, PET and aluminum recycling from multilayer food packaging using supercritical ethanol, *J Supercrit Fluids* 75 (2013) 138–143. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.12.015>.
- [189] J. Rodrigues Fernandes, L. Pereira Amaro, E. Curti Muniz, S.L. Favaro, E. Radovanovic, PET depolymerization in supercritical ethanol conditions catalysed by nanoparticles of metal oxides, *J Supercrit Fluids* 158 (2020) 104715. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104715>.
- [190] Y. Yang, F. Chen, T. Shen, A. Pariatamby, X. Wen, M. Yan, E. Kanchanatip, Catalytic depolymerization of waste polyethylene terephthalate plastic in supercritical ethanol by ZnO/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Process Safety and Environmental Protection* 173 (2023) 881–892. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.04.001>.
- [191] C.S. Nunes, M.J. Vieira da Silva, D. Cristina da Silva, A. dos R. Freitas, F.A. Rosa, A.F. Rubira, E.C. Muniz, PET depolymerisation in supercritical ethanol catalysed by [Bmim][BF₄], *RSC Adv.* 4 (2014) 20308–20316. <https://doi.org/10.1039/C4RA00262H>.

- [192] C. Nunes, P. Souza, A. Freitas, M. Silva, F. Rosa, E. Muniz, Poisoning Effects of Water and Dyes on the [Bmim][BF₄] Catalysis of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Depolymerization under Supercritical Ethanol, *Catalysts* 7 (2017) 43. <https://doi.org/10.3390/catal7020043>.
- [193] P. Lozano-Martinez, T. Torres-Zapata, N. Martin-Sanchez, Directing Depolymerization of PET with Subcritical and Supercritical Ethanol to Different Monomers through Changes in Operation Conditions, *ACS Sustain Chem Eng* 9 (2021) 9846–9853. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02489>.
- [194] M. Yan, Y. Yang, T. Shen, N. Grisdanurak, A. Pariatamby, M. Khalid, D. Hantoko, H. Wibowo, Effect of operating parameters on monomer production from depolymerization of waste polyethylene terephthalate in supercritical ethanol, *Process Safety and Environmental Protection* 169 (2023) 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.11.011>.
- [195] L. Castle, A. Mayo, J. Gilbert, Migration of plasticizers from printing inks into foods, *Food Addit Contam* 6 (1989) 437–443. <https://doi.org/10.1080/02652038909373802>.
- [196] S. Liu, Z. Wang, L. Li, S. Yu, C. Xie, F. Liu, Butanol alcoholysis reaction of polyethylene terephthalate using acidic ionic liquid as catalyst, *J Appl Polym Sci* 130 (2013) 1840–1844. <https://doi.org/10.1002/app.39246>.
- [197] Medimagh R, Improved Method for Recycling Pet by Alcoholysis, WO2022112715, 2022.
- [198] Ye D, Method for Preparing Polyvinyl Chloride (PVC) Plasticizer through Ester Exchange Reaction of Waste Polyethylene Terephthalate (PET) and Monohydric Alcohol, CN102234227, n.d.
- [199] Hu H., Wang L., Method for Preparing Dimethyl Terephthalate from Polybutylene Terephthalate Waste Material, CN105503605A, n.d.
- [200] Fang C., Zhou X., Carbon Nanotube Prepared from Waste PET, Preparation Method and Application in Conductive Material, Super Capacitor and Catalyst Support, CN106986326, n.d.
- [201] L.A. Dupont, V.P. Gupta, Degradative transesterification of terephthalate polyesters to obtain DOTP plasticizer for flexible PVC, *Journal of Vinyl Technology* 15 (1993) 100–104. <https://doi.org/10.1002/vnl.730150210>.
- [202] S. Liu, L. Zhou, L. Li, S. Yu, F. Liu, C. Xie, Z. Song, Isooctanol alcoholysis of waste polyethylene terephthalate in acidic ionic liquid, *Journal of Polymer Research* 20 (2013) 310. <https://doi.org/10.1007/s10965-013-0310-6>.
- [203] J. Chen, J. Lv, Y. Ji, J. Ding, X. Yang, M. Zou, L. Xing, Alcoholysis of PET to produce dioctyl terephthalate by isooctyl alcohol with ionic liquid as cosolvent, *Polym Degrad Stab* 107 (2014) 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.013>.
- [204] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures Electronic supplementary information (ESI) available: spectroscopic data. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b210714g/>, *Chemical Communications* (2003) 70–71. <https://doi.org/10.1039/b210714g>.

- [205] D.Z. Troter, Z.B. Todorović, D.R. Đokić-Stojanović, O.S. Stamenković, V.B. Veljković, Application of ionic liquids and deep eutectic solvents in biodiesel production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 61 (2016) 473–500. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.011>.
- [206] L. Duan, L.-L. Dou, L. Guo, P. Li, E.-H. Liu, Comprehensive Evaluation of Deep Eutectic Solvents in Extraction of Bioactive Natural Products, *ACS Sustain Chem Eng* 4 (2016) 2405–2411. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00091>.
- [207] O.S. Hammond, D.T. Bowron, K.J. Edler, Liquid structure of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline) from neutron diffraction and atomistic modelling, *Green Chemistry* 18 (2016) 2736–2744. <https://doi.org/10.1039/C5GC02914G>.
- [208] Y. Xie, H. Dong, S. Zhang, X. Lu, X. Ji, Solubilities of CO₂, CH₄, H₂, CO and N₂ in choline chloride/urea, *Green Energy & Environment* 1 (2016) 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.09.001>.
- [209] H. Cruz, N. Jordão, P. Amorim, M. Dionísio, L.C. Branco, Deep Eutectic Solvents as Suitable Electrolytes for Electrochromic Devices, *ACS Sustain Chem Eng* 6 (2018) 2240–2249. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03684>.
- [210] Q. Wang, Y. Geng, X. Lu, S. Zhang, First-Row Transition Metal-Containing Ionic Liquids as Highly Active Catalysts for the Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) (PET), *ACS Sustain Chem Eng* 3 (2015) 340–348. <https://doi.org/10.1021/sc5007522>.
- [211] T. Gu, M. Zhang, T. Tan, J. Chen, Z. Li, Q. Zhang, H. Qiu, Deep eutectic solvents as novel extraction media for phenolic compounds from model oil, *Chem. Commun.* 50 (2014) 11749–11752. <https://doi.org/10.1039/C4CC04661G>.
- [212] D. V. Wagle, H. Zhao, C.A. Deakyne, G.A. Baker, Quantum Chemical Evaluation of Deep Eutectic Solvents for the Extractive Desulfurization of Fuel, *ACS Sustain Chem Eng* 6 (2018) 7525–7531. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00224>.
- [213] S.H. Gage, D.A. Ruddy, S. Pylypenko, R.M. Richards, Deep eutectic solvent approach towards nickel/nickel nitride nanocomposites, *Catal Today* 306 (2018) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.016>.
- [214] Q. Wang, X. Yao, Y. Geng, Q. Zhou, X. Lu, S. Zhang, Deep eutectic solvents as highly active catalysts for the fast and mild glycolysis of poly(ethylene terephthalate)(PET), *Green Chemistry* 17 (2015) 2473–2479. <https://doi.org/10.1039/C4GC02401J>.
- [215] J.Y. Cho, H.-M. Choi, K.W. Oh, Rapid hydrophilic modification of poly(ethylene terephthalate) surface by using deep eutectic solvent and microwave irradiation, *Textile Research Journal* 86 (2016) 1318–1327. <https://doi.org/10.1177/0040517515612362>.
- [216] J. Patil, S. Ghodke, R. Jain, P. Dandekar, Extraction of Vitamin D from Button Mushroom (*Agaricus bisporus*) Using Deep Eutectic Solvent and Ultrasonication, *ACS Sustain Chem Eng* 6 (2018) 10578–10586. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01915>.

- [217] K. Radošević, M. Cvjetko Bubalo, V. Gaurina Srček, D. Grgas, T. Landeka Dragičević, I. Radojčić Redovniković, Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents, *Ecotoxicol Environ Saf* 112 (2015) 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.09.034>.
- [218] A.M. Al-Sabagh, F.Z. Yehia, A.M.F. Eissa, M.E. Moustafa, Gh. Eshaq, A.M. Rabie, A.E. ElMetwally, Cu- and Zn-acetate-containing ionic liquids as catalysts for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate), *Polym Degrad Stab* 110 (2014) 364–377. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.005>.
- [219] L. Zhou, X. Lu, Z. Ju, B. Liu, H. Yao, J. Xu, Q. Zhou, Y. Hu, S. Zhang, Alcoholysis of polyethylene terephthalate to produce dioctyl terephthalate using choline chloride-based deep eutectic solvents as efficient catalysts, *Green Chemistry* 21 (2019) 897–906. <https://doi.org/10.1039/C8GC03791D>.
- [220] A. McNeeley, Y.A. Liu, Assessment of PET Depolymerization Processes for Circular Economy. 1. Thermodynamics, Chemistry, Purification, and Process Design, *Ind Eng Chem Res* 63 (2024) 3355–3399. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c04000>.
- [221] D. Parida, A. Aerts, K. Vanbroekhoven, M. Van Dael, H. Mitta, L. Li, W. Eevers, K.M. Van Geem, E. Feghali, K. Elst, Monomer recycling of polyethylene terephthalate, polycarbonate and polyethers: Scalable processes to achieve high carbon circularity, *Prog Polym Sci* 149 (2024) 101783. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2023.101783>.
- [222] A. MURUGAN, V. VISWANATHAN, D. RAVIKUMAR, S. VAJIRAVELU, Zinc Catalysts: Unlocking the Sustainable Transformation of Post-Consumer PET Waste through Chemical Recycling, *Asian Journal of Chemistry* 35 (2023) 2301–2311. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2023.28206>.
- [223] M. Li, Y. Li, J. Lu, X. Li, Y. Lu, Decolorization and reusing of PET depolymerization waste liquid by electrochemical method with magnetic nanoelectrodes, *Environmental Science and Pollution Research* 25 (2018) 34531–34539. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3377-0>.
- [224] M. Li, J. Lu, X. Li, M. Ge, Y. Li, Removal of disperse dye from alcoholysis products of waste PET fabrics by nitric acid-modified activated carbon as an adsorbent: Kinetic and thermodynamic studies, *Textile Research Journal* 90 (2020) 2058–2069. <https://doi.org/10.1177/0040517520909510>.
- [225] J. Huang, D. Yan, H. Dong, F. Li, X. Lu, J. Xin, Removal of trace amount impurities in glycolytic monomer of polyethylene terephthalate by recrystallization, *J Environ Chem Eng* 9 (2021) 106277. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106277>.
- [226] Y. Li, H. Yi, M. Li, M. Ge, D. Yao, Synchronous degradation and decolorization of colored poly(ethylene terephthalate) fabrics for the synthesis of high purity terephthalic acid, *J Clean Prod* 366 (2022) 132985. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132985>.

- [227] X. Fei, H.S. Freeman, D. Hinks, Toward closed loop recycling of polyester fabric: Step 1. decolorization using sodium formaldehyde sulfoxylate, *J Clean Prod* 254 (2020) 120027. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120027>.
- [228] Z. Wang, Y. Tang, L. Zhu, N. Liu, G. Yu, R. Xu, N. Wang, B. Chen, C. Dai, Efficient Decolorization of Recovered Bis(Hydroxyethylterephthalate) from Waste Polyester Textiles by Hydrophobic Deep Eutectic Solvents, *ChemSusChem* 18 (2025). <https://doi.org/10.1002/cssc.202402593>.
- [229] S. Jia, Y. Ren, D. Zhang, J. Hu, Y. Zeng, G. Wang, Stannous oxalate: An efficient catalyst for poly(trimethylene terephthalate) synthesis, *Sci China B Chem* 51 (2008) 257–262. <https://doi.org/10.1007/s11426-007-0124-7>.
- [230] H. Xie, H. Meng, L. Wu, B.-G. Li, P. Dubois, In-situ synthesis, thermal and mechanical properties of biobased poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)/montmorillonite (PEF/MMT) nanocomposites, *Eur Polym J* 121 (2019) 109266. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109266>.
- [231] R.E. Wilfong, Linear polyesters, *Journal of Polymer Science* 54 (1961) 385–410. <https://doi.org/10.1002/pol.1961.1205416010>.
- [232] H. Dong, A.P. Esser-Kahn, P.R. Thakre, J.F. Patrick, N.R. Sottos, S.R. White, J.S. Moore, Chemical Treatment of Poly(lactic acid) Fibers to Enhance the Rate of Thermal Depolymerization, *ACS Appl Mater Interfaces* 4 (2012) 503–509. <https://doi.org/10.1021/am2010042>.
- [233] G. V. Dupont L, Production of terephthalate esters by degradative transesterification of scrap or virgin terephthalate polyesters, US5319128A, 1994.
- [234] Y. Asakuma, Y. Yamamura, K. Nakagawa, K. Maeda, K. Fukui, Mechanism of Depolymerization Reaction of Polyethylene Terephthalate: Experimental and Theoretical Studies, *J Polym Environ* 19 (2011) 209–216. <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0263-3>.
- [235] J. Rusmirovic, D. Milosevic, Z. Velicic, M. Karanac, M. Kalifa, J. Nikolic, A. Marinkovic, Production of rubber plasticizers based on waste PET: Techno-economical aspect, *Zastita Materijala* 58 (2017) 189–197. <https://doi.org/10.5937/zasmat1702189r>.
- [236] R.C. Poller, S.P. Retout, Organotin compounds as transesterification catalysts, *J Organomet Chem* 173 (1979) C7–C8. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)84794-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)84794-4).
- [237] D. Xue, Y. Mu, Y. Mao, T. Yang, Z. Xiu, Kinetics of DBU-catalyzed transesterification for biodiesel in the DBU–ethanol switchable-polarity solvent, *Green Chem.* 16 (2014) 3218–3223. <https://doi.org/10.1039/C4GC00276H>.
- [238] J.G. Kim, G.S. Lee, A. Lee, Triazabicyclodecene: A versatile catalyst for polymer synthesis, *Journal of Polymer Science* 62 (2024) 42–91. <https://doi.org/10.1002/pol.20230643>.
- [239] Q.F. Yue, C.X. Wang, L.N. Zhang, Y. Ni, Y.X. Jin, Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts, *Polym Degrad Stab* 96 (2011) 399–403. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.020>.

- [240] Q. Yue, L. Xiao, M. Zhang, X. Bai, The Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Waste: Lewis Acidic Ionic Liquids as High Efficient Catalysts, *Polymers (Basel)* 5 (2013) 1258–1271. <https://doi.org/10.3390/polym5041258>.
- [241] F. Forouzeshfar, M.R. Coleman, J.G. Lawrence, Glycolysis of poly (ethylene terephthalate) using DBU-based ionic liquid catalysts, *Catal Today* 450 (2025) 115187. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2025.115187>.
- [242] Z. Jiang, D. Yan, J. Xin, F. Li, M. Guo, Q. Zhou, J. Xu, Y. Hu, X. Lu, Poly(ionic liquid)s as efficient and recyclable catalysts for methanolysis of PET, *Polym Degrad Stab* 199 (2022) 109905. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109905>.
- [243] Mosio-Mosiewski J., Warzała M., Nosal H., Olej Iniankowy jako nowe źródło surowca do wytwarzania biodiesla, *Przemysł Chemiczny* 89 (2010) 490–494.
- [244] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, Room Temperature Ionic Liquids from 20 Natural Amino Acids, *J Am Chem Soc* 127 (2005) 2398–2399. <https://doi.org/10.1021/ja043451i>.
- [245] Nowicki J., Muszyński M., *Zasadowe Ciecze Jonowe*, PL212220, 2012.
- [246] Nowicki J., Muszyński M., *Sposób Otrzymywania Zasadowych Cieczy Jonowych*, 2012.
- [247] Nowicki J., Muszyński M., *Zasadowe Ciecze Jonowe*, PL390922, 2012.
- [248] Nowicki J., Muszyński M., *Sposób Otrzymywania Zasadowych Cieczy Jonowych*, PL390925, 2011.
- [249] Nowicki J., Muszyński M., *Sposób Otrzymywania Zasadowych Cieczy Jonowych*, PL214830B1, 2013.
- [250] Nowicki J., Muszyński M., *Zasadowe Ciecze Jonowe*, PL215675, 2014.
- [251] U. Domańska, Thermophysical properties and thermodynamic phase behavior of ionic liquids, *Thermochim Acta* 448 (2006) 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.06.018>.
- [252] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chemistry* 3 (2001) 156–164. <https://doi.org/10.1039/b103275p>.
- [253] M.B.A. Rahman, K. Jumbri, M. Basri, E. Abdulmalek, K. Sirat, A.B. Salleh, Synthesis and Physico-Chemical Properties of New Tetraethylammonium-Based Amino Acid Chiral Ionic Liquids, *Molecules* 15 (2010) 2388–2397. <https://doi.org/10.3390/molecules15042388>.
- [254] D.M. Fox, J.W. Gilman, H.C. De Long, P.C. Trulove, TGA decomposition kinetics of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate and the thermal effects of contaminants, *J Chem Thermodyn* 37 (2005) 900–905. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.04.020>.

- [255] A. Casas, M.J. Ramos, J.F. Rodríguez, Á. Pérez, Tin compounds as Lewis acid catalysts for esterification and transesterification of acid vegetable oils, *Fuel Processing Technology* 106 (2013) 321–325. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.08.015>.
- [256] A. Mousavi Khaneghah, S. Limbo, S. Shoeibi, S. Mazinani, HPLC study of migration of terephthalic acid and isophthalic acid from PET bottles into edible oils, *J Sci Food Agric* 94 (2014) 2205–2209. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6540>.