

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(Наименование учебного структурного подразделения)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки / специальности)

«Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов»

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: Разработка процесса переработки вторичного полиэтилентерефталата с
получением терефталевой кислоты и моноэтиленгликоля.

Обучающийся

Ю.К.Мишанина

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент кафедры «ХТиР» П.П.Капустин

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2024

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы: Разработка процесса переработки вторичного полиэтилентерефталата с получением терефталевой кислоты и моноэтиленгликоля.

Целью дипломной работы является разработка метода утилизации вторичного полиэтилентерефталата химической переработкой с получением терефталевой кислоты и моноэтиленгликоля.

Задачи работы:

Изучить научно-техническую и патентную литературу по процессам химической переработки вторичного полиэтилентерефталата с получением исходных реагентов - терефталевой кислоты и моноэтиленгликоля; выбрать и обосновать наиболее оптимальное техническое решение по переработки вторичного ПЭТФ; разработать и создать лабораторную установку для проведения опытов; исследовать влияние температуры на процесс деполимеризации ПЭТФ в разрабатываемом процессе; оптимизировать основные технологические параметры проведения процесса; разработать принципиальную технологическую схему опытно - промышленной установки по переработки вторичного ПЭТФ с получением терефталевой кислоты и моноэтиленгликоля, провести технологический расчет реакторного блока.

Экспериментальная часть работы включает в себя проведение процесса получения терефталевой кислоты и моноэтиленгликоля из вторичного полиэтилентерефталата на лабораторной установке.

Выпускная квалификационная работа объемом 51 страница, состоит из введения, литературного обзора, экспериментального раздела, включает в себя 7 рисунков, 11 таблиц и списка литературы из 24 ссылок, включая иностранные источники.

Abstract

The topic of the final qualification work is the development of a process for processing recycled polyethylene terephthalate to produce terephthalic acid and monoethylene glycol.

The purpose of the thesis is to develop a method for recycling recycled polyethylene terephthalate by chemical processing to produce terephthalic acid and monoethylene glycol.

Tasks of the work: To study the scientific, technical and potential literature on the processes of chemical processing of secondary polyethylene terephthalate to obtain the initial reagents - terephthalic acid and monoethylene glycol; to select and justify the most optimal technical solution for the processing of secondary PET; to develop and create a laboratory installation for conducting experiments; to investigate the effect of temperature on the process of PET polymerization in the process under development; to optimize the main technological parameters of conducting the process; to develop a basic technical scheme of a pilot plant for processing secondary PET to produce terephthalic acid and monoethylene glycol, to carry out a technological calculation of the reactor unit.

The experimental part of the work includes carrying out the process of obtaining terephthalic acid and monoethylene glycol from secondary polyethylene terephthal in a laboratory installation.

The final qualification work is 51 pages long, consists of an introduction, a literary review, an experimental section, includes 7 figures, 11 tables and a list of references from 24 references, including foreign sources.

Содержание

Введение.....	6
1 Литературный обзор.....	8
1.1 Современное состояние переработки полимерных материалов.....	8
1.2 Особенности и способы переработки полиэтилентерефталата.....	13
1.3 Химические способы переработки полиэтилентерефталата.....	23
2 Экспериментальная часть.....	26
2.1 Характеристика используемых реагентов и продуктов.....	26
2.2 Методика проведения лабораторных исследований.....	26
2.2.1 Методика проведения опытов по щелочному гидролизу.....	26
2.2.2 Методика выделения натровой соли терефталевой кислоты.....	29
2.2.3 Методика обработки натровой соли ТФК серной кислотой.....	29
2.2.4 Методика выделения чистой терефталевой кислоты.....	30
2.3 Результаты проведения экспериментов.....	30
2.3.1 Условия и результаты проведения опытов.....	30
2.3.2 Результаты обработки экспериментальных данных.....	35
2.3.3 Обработка экспериментальных данных при температурах.....	36
3 Разработка принципиальной технологической схемы.....	41
3.1 Материальный баланс.....	42
3.2 Материальный баланс получения ТФК из динатровой соли.....	44
Заключение.....	47
Список использованной литературы и используемых источников	48

Перечень сокращений и обозначений

ПЭТФ – полиэтилентерефталат

МЭГ – моноэтиленгликоль

ПВХ – поливинилхлорид

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

ПП – полипропилен

ПЭ - полиэтилен

Введение

В наше время полиэтилентерефталат является один из самых частых в использовании полиэфиров. В последнее время потребление ПЭТФ особенно возросло, поскольку такой состав используется для изготовления большинства упаковок и бутылок. Подсчитано, что мировое потребление ПЭТ составляет более 13 миллионов тонн. В связи с этим ПЭТФ широко используется в промышленности, так как не оказывает вредного воздействия на организм человека. Но к сожалению, отходы ПЭТФ создают проблемы с окружающей средой, поскольку занимают большой объем и довольно медленно разлагаются.

В результате таких экологических проблем существуют методы для переработки ПЭТФ, среди которых одним из простейших является так называемая "переработка материалов", состоящая из сбора, очистки, измельчения и гранулирования отработанного полимера с последующим использованием его для производства различных изделий, которые не обязательно должны соответствовать высоким стандартам качества и чистоты, следовательно, область применения этой технологии переработки отходов, безусловно, узка.

Химическая обработка пластмасс может быть определена как процесс, с помощью которого полимеры химически превращаются в мономеры или частично деполимеризуются в олигомеры посредством химической реакции/набора химических реакций. Эти мономеры, полученные в результате химической обработки, могут быть позже использованы для разработки новых полимеров с желаемыми свойствами или для повторного синтеза других пластиков

Целью выпускной квалификационной работы является разработка метода утилизации вторичного полиэтилентерефталата химической переработкой с получением терефталевой кислоты и моноэтиленгликоля.

Задачи работы:

- изучить научно-техническую и патентную литературу по процессам химической переработки вторичного полиэтилентерефталата с получением исходных реагентов - терефталевой кислоты и моноэтиленгликоля;
- выбрать и обосновать наиболее оптимальное техническое решение по переработки вторичного ПЭТФ;
- разработать и создать лабораторную установку для проведения опытов;
- исследовать влияние температуры на процесс д-полимеризации ПЭТФ в разрабатываемом процессе;
- оптимизировать основные технологические параметры проведения процесса;
- разработать принципиальную технологическую схему опытно - промышленной установки по переработки вторичного ПЭТФ с получением терефталевой кислоты и моноэтиленгликоля, провести технологический расчет реакторного блока.

1 Литературный обзор

1.1 Современное состояние переработки бытовых и промышленных отходов полимерных материалов

«Полиэстер - один из часто используемых инженерных пластиков. Полиэтилентерефталат, более известный как ПЭТ, является одним из сложных полиэфиров, который используется в упаковочной промышленности в различных формах. Также ПЭТ широко используется в пищевой промышленности. ПЭТ, как семейство полиэфиров, представляет собой термопластичный полимер с длинными ответвлениями, отходы которого могут быть пригодны для использования и приносить экономическую выгоду при использовании соответствующих методов переработки»[17].

В настоящее время полиэфиры широко используются в ряде продуктов для потребления человеком, среди которых полиэтилентерефталат, более известный как ПЭТ-насыщенный полиэфир из терефталевой кислоты и этиленгликоля, является одним из наиболее известных. В последние годы потребление ПЭТ особенно возросло, поскольку такой состав широко используется при изготовлении емкостей для различных жидких продуктов, таких как вода и другие напитки в бутылках. Подсчитано, что мировое потребление ПЭТ составляет более 13 миллионов тонн, распределяемых на трех основных рынках, а именно в текстильной промышленности, производстве видеокассет и производстве упаковки и тары, причем последняя в основном включает производство бутылок для напитков.

В связи с этим ПЭТ использовался, в частности, при изготовлении бутылок для напитков из-за его малого веса, высокой прочности, низкой газопроницаемости и, прежде всего, из-за того, что ПЭТ не оказывает вредного воздействия на здоровье человека.

«Несмотря на вышеупомянутые преимущества использования ПЭТ, этот материал, однако, создает параллельные проблемы с окружающей средой, поскольку ПЭТ-бутылки после утилизации занимают большой объем, а их разложение происходит довольно медленно, учитывая их значительную устойчивость к атмосферным воздействиям и биологическим агентам. Таким образом, ПЭТ в настоящее время классифицируется как загрязняющий агент. В результате таких экологических проблем и в сочетании с экономическими соображениями уровень техники предусматривает переработку ПЭТ и других полиэфиров с помощью различных технологий-методы и процессы, среди которых одним из простейших является так называемая "переработка материалов", состоящая из сбора, очистки, измельчения и гранулирования отработанного полимера с последующим использованием его для производства различных изделий, которые не обязательно должны соответствовать высоким стандартам качества и чистоты, следовательно, область применения этой технологии переработки отходов, безусловно, узка» [12].

«Полиэтилентерефталат — ПЭТФ (ТУ 6-05-830-76). ПЭТФ, называемый лавсаном, нерастворим в обычных органических растворителях и является химически стойким полимером. Основной способ переработки ПЭТФ — экструзия. Этим способом получают главным образом пленки. Полиэтилентерефталатные пленки характеризуются высокой механической прочностью(в 10 раз выше прочности полиэтиленовой пленки), стойкостью к действию влаги, малой разнотолщинностью и хорошими диэлектрическими свойствами в широком интервале температур(от -20 до $+80^{\circ}\text{C}$). Пленку можно использовать до 175°C . Благодаря высокой прозрачности (пропускают до 90% видимого спектра) пленки из ПЭТФ применяют в парниках, оранжереях и промышленных сооружениях взамен стекла. Сравнительно недавно лавсан стали применять для производства бутылочной тары методом раздува и термоформования. Основным преимуществом лавсановых бутылок перед

стеклянными является значительное снижение массы при сохранении защитных свойств(ПЭТФ практически непроницаем для газов — CO₂ и др.). Масса бутылки емкостью 1,5 л из ПЭТФ составляет 62 - 65 г, а стеклянной бутылки емкостью 1 л - 650 г. В настоящее время промышленностью осуществляется массовый выпуск лавсановых бутылок емкостью от 0,2 до 3 л литьем под давлением преформ их последующим раздувом в изделие. Перспективным направлением является производство крупногабаритной тары из ПЭТФ, например бочек для рыбной продукции, раздувным формованием. Ограничением при переработке ПЭТФ является относительно низкая вязкость расплава. Сдерживающим фактором для массового внедрения лавсановых упаковок является довольно высокая стоимость полимерного сырья и значительные капиталовложения на перерабатывающее оборудование»[5].

«Большинство полиэфирных смол изготавливаются из сырья, которое постоянно дорожает и имеет относительно большой спрос на рынке. Соответственно, извлечение этого сырья из лома, отходов и использованной продукции является важным экономическим, а так же экологическим фактором. Одним из широко используемых полиэфиров является полиэтилентерефталат (ПЭТФ), изготовленный из терефталевой кислоты (ТФК) и этиленгликоля»[6].

«Ключевыми поставщиками ТФК в мире являются Китай, Индия, Тайвань, Южная Корея и США. В течение последних десяти лет мощнейшим драйвером развития глобального производства ТФК выступает ввод новых мощностей в Китае. По информации отраслевого агентства Argus, только в 2020-2021 годах в стране запустили семь установок по выпуску ТФК на 18 млн тонн продукта в год. После этого производство ТФК в КНР превысило 70 млн тонн в год — это 2/3 мирового объема.

В РФ сложная ситуация с собственным ТФК. На всю страну есть только один производитель вещества — завод ПОЛИЭФ из Башкортостана»[8].

«Как и три площадки по производству МЭГ в РФ («СИБУР-Нефтехим», «Нижекамскнефтехим» и «Казаньоргсинтез»), завод принадлежит СИБУРу. ПОЛИЭФ — это крупнейшая отечественная площадка по выпуску ПЭТ. Таким образом, у СИБУРа есть почти вся вертикально-интегрированная цепочка производства ПЭТ из собственных компонентов. Единственное внешнее звено цепочки — параксилон для ТФК. Его ПОЛИЭФ закупает у «Башнефть-Уфанефтехим» (входит в «Роснефть») по долгосрочному контракту — до 2036 года завод СИБУРа должен получать не менее 120 тыс. тонн вещества в год»[8].

Терефталевая кислота

«Терефталевая кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в горячей концентрированной серной кислоте, пиридине, диметилформамиде, плохо растворимое в горячем этаноле, нерастворимое в диэтиловом эфире, ацетоне, хлороформе, ледяной уксусной кислоте.

Терефталевая кислота обладает свойствами бензополикарбоновых кислот. При нагревании с уксусным ангидридом он превращается в полимерный ангидрид, с трихлорокислотой фосфора (V) или тионилхлоридом дает хлорид. Со спиртами образует сложные эфиры, с основаниями-соли. При конденсации терефталевой кислоты с алкандиолами образуются сложные эфиры, с диаминами-полиамиды. Терефталевая кислота участвует в реакциях галогенирования и сульфирования. При обработке дымящейся серной кислотой образуется моносulfоновая кислота, тетрахлортерефталевая кислота получается в результате реакции с хлором в серной кислоте в присутствии йода. При дистилляции с оксидом кальция терефталевая кислота декарбоксилируется до бензола»[7].

«Терефталевая кислота главным образом используется для получения насыщенных полиэфиров. Полиэтилентерефталат занимает 90 % от общего производимого количества этих полимеров. Годовая потребность в нём в 1992

году составила $12,6 \cdot 10^6$ т. Из этого количества примерно 75 % используется в текстильной промышленности и производстве промышленных волокон, ещё 13 % — для получения пищевых контейнеров (например, бутылок для напитков), причём этот процент постоянно растёт. Плёнка для фото, видео, аудиозаписей и фотографий занимает ещё 7 % от этого количества. К другим областям применения терефталевой кислоты относятся производство полибутилентерефталата, используемого как промышленная изоляция»[10].

«Взаимодействие терефталевой кислоты со спиртами приводит к образованию эфиров, из которых наиболее практическое значение имеет диметилтерефталат.

ТФК предназначена для получения сложных полиэфиров терефталевой кислоты, в том числе для получения полиэтилентерефталата (ПЭТФ), диметилтерефталата и полибутилентерефталата (ПБТФ).

Из терефталевой кислоты синтезируют прозрачный термостойкий полимер полиэтилентерефталат.

Его получают в результате поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой. Из него делают бутылки, полиэфирное волокно терилен (лавсан) упаковочные материалы. Терефталевая кислота и диметиловый эфир терефталевой кислоты являются важнейшими мономерами для производства полиэфирных»[9].

«Производство полиэтилентерефталата (ПЭТ) — один из основных полимеров, получаемых из терефталевой кислоты. ПЭТ используется для изготовления пластиковых бутылок, контейнеров для пищевых продуктов, волокон для текстильной промышленности и других изделий.

Производство полиэфирных смол — терефталевая кислота является одним из основных компонентов для производства полиэфирных смол, которые используются в автомобильной промышленности, судостроении и производстве строительных материалов.

Производство красителей - терефталевая кислота широко используется в производстве различных красителей, которые применяются в текстильной, пищевой и других отраслях промышленности.

Производство промышленных смазок - терефталевая кислота используется в производстве различных смазочных материалов, которые применяются в машиностроении, авиации и других областях, требующих эффективной смазки.

Производство лакокрасочных материалов - терефталевая кислота применяется в производстве различных лаков и красок, которые используются для защиты и декорирования поверхностей различных материалов»[11].

«Мировое производство очищенной терефталевой кислоты в 2021 г. оценивается в 103,59 млн. т. К 2026 г. ожидается рост производства более чем на 6 %»[7].

1.2 Особенности и способы переработки полиэтилентерефталата

«Химическая переработка пластмасс может быть определена как процесс, в ходе которого полимеры химически преобразуются в мономеры или частично деполимеризуются в олигомеры с помощью химической реакции/набора химических реакций. Эти мономеры, полученные в процессе химической переработки, могут быть в дальнейшем использованы для разработки новых полимеров с желаемыми свойствами или для повторного синтеза других пластмасс. Преимущество процесса химической переработки перед другими процессами вторичной переработки заключается в том, что этот метод позволяет преобразовывать пластиковые отходы в совершенно новые молекулы, которые пригодны для использования в качестве исходного сырья, включая мономеры, олигомеры и смеси других углеводородных соединений. Существуют различные доступные методы, которые могут быть использованы для химической переработки пластмасс, включая гидролиз,

гликолиз, гидрирование, аминолит, газификацию, аммонолиз, термический крекинг, каталитический крекинг, разрушение при помощи микроволновой печи и т.д. Однако только несколько компаний работают над процессами химической переработки пластмасс, поскольку эти методы требуют значительных первоначальных инвестиций, современных технологий и квалифицированного персонала. Помимо этих процессов, в настоящее время существует множество методов химической переработки, которые находятся в стадии изучения для успешного внедрения в промышленности, в то время как в промышленном масштабе хорошо зарекомендовали себя только процессы переработки пластмасс. Например, в настоящее время процесс газификации подвергается обширным исследованиям в рамках промышленных исследований и разработок с целью оптимизации процесса в промышленном масштабе, тогда как такие процессы, как гликолиз и метанолиз стали коммерчески приемлемыми»[18].

«Вторичная переработка полимерных материалов (полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, поликарбонат, полимерные смеси). Самая большая проблема вторичной переработки полимеров - сортировка. Сортировка проводится: по виду пластмассы, цвету, форме и габариту. Отходы поступают на сортировочный узел, где очищаются от грубых загрязнений. Перед измельчением сырье обязательно моется и хорошо сушится. Измельчение - главный процесс вторичной переработки полимеров. После измельчения частицы полимеров сепарируются пофракциям. Это производится несколькими способами - флотацией, аэросепарацией, разделением в тяжелых средах, химическим методом, электросепарацией. В последнее время активно внедряется криогенный метод сепарации, он имеет ряд преимуществ перед другими - высокая скорость смешивания и однородное распределение гранул в смеси. Производство для вторичной переработки полимеров должно включать ряд технологических линий – сортировки, помывки, сепарации, экструдирования, грануляции, дозирования. Вторичный

ПЭТФ (полиэтилентерефталата) используется для получения штапельного полиэфирного волокна-наполнителя курток, а также для изготовления ковров, контейнеров, поддонов и лотков для непищевых продуктов, дверных панелей, решеток и бамперов для автомобилей»[2].

Утилизация ПЭТФ

«(ПЭТФ) обладает достаточно стабильными механическими свойствами. Поэтому вторичный материал на его основе достаточно легко поддается переработке. Основным сырьем для переработки служат столь распространенные пластиковые бутылки из-под напитков. Важно и то, что вторичный ПЭТ гомогенизируется легче, чем другие вторичные пластмассы. В развитых странах сбор ПЭТ-отходов в достаточной степени налажен, как и технология, их переработки. Общемировой объем переработки вторичного ПЭТ достигает 1 млн ежегодно. Процесс переработки ПЭТ-отходов не требует их пластификации. Они отсортировываются от других видов полимерной тары (на основе ПВХ или ПЭ), затем измельчаются, проходят мойку и очистку от этикеток, клеев, остатков пакуемых составов и прочих загрязнителей, а после этого агломерируются или гранулируются. Вторичным ПЭТ-полимерам при переработке свойственны те же проблемы, что и исходной ПЭТ-основе: низкий порог неньютоновского поведения (когда скорость сдвига сказывается на изменении вязкости полимера), чувствительность к нагреву и, наконец, необходимость просушки. Более того, в процессе сушки, и переработки вторичный материал претерпевает некоторую потерю вязкости, что вызвано не только температурными деформирующими воздействиями в процессе пластикации полимера, но и присутствием загрязнителей (влаги, клея, красителей и т. д.). Эти факторы приводят к снижению молекулярной массы полимера. Недостаточная сушка утилизируемой основы может значительно ухудшить свойства вторичного материала. Область их дальнейшего применения перерабатываемых ПЭТ-отходов определяют их молекулярные веса. Молекулярный вес ПЭТ рассчитывается исходя из его

характеристической вязкости. Очевидно, что вторичные полимеры, лежащие в основе различных видов продукции и, соответственно, обладающие разными молекулярными весами (характеристической вязкостью), требуют совершенно разных технологий вторичной переработки. Вторичный ПЭТ не всегда может служить основой для повторного производства исходной продукции. Другая проблема переработки ПЭТ-отходов связана с вероятным присутствием в них ПВХ. Даже при тщательной сортировке ПЭТ-бутылок есть вероятность попадания ПВХ и ПЭ-примесей в состав вторичного материала. При температуре переработки ПЭТ ПВХ разлагается, выделяя соляную кислоту, которая вызывает интенсивную деструкцию полимера. Поэтому нужно максимально снизить присутствие ПВХ в составе ПЭТ-отходов. Допустимое содержание ПВХ не превышает 50 промилле. Чаще всего ПЭТ-отходы используются повторно для производства пластиковых бутылок, пленок и волокна. Реологические и механические свойства вторичного состава ПЭТ позволяют использовать при изготовлении емкостей для моющих средств, что делает его хорошей альтернативой ПВХ и ПЭВП. Вторичный ПЭТ также часто используется в качестве промежуточного слоя при производстве трехслойной аморфной пленки и выдувке трехслойных ламинированных бутылок с внешними слоями из первичного полимера. Применение соэкструзии смесей из переработанного вторичного и первичного ПЭТ позволяет улучшить реологические свойства вторичного полимера, сделав его более пригодным для выдува. Не менее важной областью применения вторичного ПЭТ является производство волокон. Процесс формирования волокна требует от пластифицируемого вторичного полимера тех же реологических свойств (градиента скорости потока и неизотермального вытягивания), которыми обладает первичный полимер. Как правило, ПЭТ-волокно, формируемое из вторичной основы, имеет механические свойства, удовлетворяющие условиям производства широкой гаммы продуктов. Второволокно перерабатывается в текстиль или тканые основы для

производства одежды и ковровых покрытий. Эти приложения могут использовать до 100 % вторичного полимера. Чаще всего ПЭТ-волокно применяют в качестве синтетического утеплителя для зимней одежды либо готовой плисовой фактуры для ее пошива одежды. У ПЭТ-волокна есть ряд преимуществ перед другими синтетическими волокнами. Например, ковры из ПЭТ-волокна не теряют цвет и не требуют специальной химической обработки, необходимой коврам из нейлоновых волокон. ПЭТ-волокна и окрашиваются легче, чем нейлон. Волоконные полотна из ПЭТ, изготовленные по технологии melt-blown, применяются для производства шумоизолирующих материалов, геотекстиля, фильтрующих и абсорбирующих элементов, синтепона. Наконец, небольшой объем вторичного ПЭТ используется для изготовления автомобильных компонентов, электротехнических изделий, различной фурнитуры методом литья под давлением. Последние веяния в теме вторичной переработке ПЭТФ. Кроме выше перечисленных, в последние годы всё активнее в Европе, а также уже и в России, вторичный ПЭТФ используется для экструзии щетины. Щетина представляет собой волокно большой толщины (диапазон толщин -0,1-2,0 мм. Она находит применение при производстве разнообразных щеток как хозяйственного, так и промышленного и сервисного назначения. Объем данного рынка, как и его потенциал, представляется значительным. Кроме ПЭТ в данной индустрии используется и ПП (реже ПА). На нескольких последних выставках в Европе анонсирована технология реальной "второй жизни" ПЭТ. Данная технология предполагает настолько глубокую и полную очистку вторичного ПЭТ от примесей и загрязнений, что он становится пригодным к производству преформ методом литья под давлением. Таким образом, из грязной бутылки после некоторых действий и с небольшими потерями, возможно, получить новую чистую бутылку ПЭТФ. Безусловно, это очень перспективная тема, которую ПластЭксперт продолжит освещать и в дальнейшем»[1].

«Всего существует три основных метода обработки: механический, химический и термический. Механическая переработка (вторичная переработка) является наиболее распространенной, при ее использовании конечным результатом является появление нового пластикового материала. Химический метод позволяет разделить пластиковые отходы на составляющие компоненты. Впоследствии они смешиваются и обрабатываются для создания новых материалов. При термическом методе материал подвергается термообработке, в результате которой вырабатывается энергия»[6].

Термический способ

«В основе способа лежит технология получения топлива в результате проведения пиролиза полимерных отходов. Реакцию пиролиза проводят в температурном интервале 350 - 600°C при атмосферном давлении. В результате пиролиза получают пригодные для дальнейшего применения в качестве топлива различные жидкие нефтеподобные фракции, которые являются углеводородной смесью сложного состава, а также горючий газ, пригодный для сжигания с целью получения энергии.

Наиболее ценные составляющие продуктов получаемые в результате пиролиза полимерных материалов: бензол, толуол, о-, м- и п-ксилолы, стирол, изопрен, ацетон, нафталин, кумарон, крезолы, фенантрен, антрацен, пиррол, азотсодержащие: карбазол, индол, пиридиновые и пиколиновые соединения, серосодержащие: тиофен, сероуглерод и др.

Несмотря на перспективы и преимущества данного способа по утилизации полимерных отходов (не только ПЭТФ, но и ПП, ПЭ и др.), существуют некоторые вопросы технического характера, влияющие на рентабельность пиролитической утилизации полимеров в целом»[6].

Механический способ

«В процессе вторичной переработки обычно используются термопластичные полимеры из-за их переплавки и возможности переработки

в конечные продукты. Механическая переработка не влечет за собой каких-либо изменений в полимерной основе на этапах переработки. Вторичная переработка или механическая вторичная переработка - это такая же физическая переработка, поскольку она включает в себя резку, измельчение или промывку отработанных полимеров в грануляты, хлопья или гранулы подходящего качества в зависимости от их требований, а затем расплавление для получения нового продукта методом экструзии. Было замечено, что в случае вторичной переработки для получения лучших физических и химических свойств переработанных пластмасс иногда в некоторых порциях смешивают первичные пластмассы. Однако основным недостатком, связанным с этими вторичными процессами переработки, является ухудшение физико-химических свойств пластмасс в каждом из них, которое происходит из-за снижения молекулярной массы на стадии переработки и неоднородности, присутствующей в пластиковых отходах. Снижение молекулярной массы переработанных пластмасс по многим причинам, таким как реакции расщепления цепи во время термической переработки, а также присутствие кислотных примесей и молекул воды»[18].

Ферментативная переработка

«Наряду с процессами первичной и вторичной переработки, в последнее время процесс ферментативной/биологической переработки привлекает внимание благодаря своей способности бороться с угрозой загрязнения пластиком экологически безопасным способом. Ферментативная переработка пластмасс включает секрецию внеклеточных ферментов микроорганизмами (к которым относятся бактерии, а также грибы) и последующую реакцию выделяемых ферментов с полимерами; это приводит к перекисное окисление/гидролиз полимеров и образование мономеров, а также полимерных промежуточных продуктов, которые в конечном итоге усваиваются микробными клетками в качестве источников углерода для выделения CO₂. В связи с этим ферментативный биodeградация пластмасс

зависит от различных критических факторов; среди них главным является то, какие типы связей присутствуют в полимерной основе (поскольку активные центры соответствующих ферментов индивидуальны для любой конкретной связи). Таким образом, механизмы разложения синтетических пластмасс обычно подразделяются на три категории: (1) полимеры с углеродными связями; (2) полимеры с эфирными связями и боковыми цепями; и (3) полимеры с гетероуглеродными связями, присутствующими в основной цепи. В дополнение к этой кристалличности полимера на процесс разложения также влияют pH разлагающей среды, температура, специфичность фермента и заместители/добавки, присутствующие в полимерах. На данный момент большинство синтетических пластмасс находятся в стадии исследования на предмет ферментативного разложения. Однако некоторые недавние исследования показали, что полиэтилен, 13,14 PS, 15,16 PP, 17,18 ПВХ, 19PET20,21 и PU22 могут быть переработаны ферментативным путем. В случае ПЭТ, как правило, на ферментативную деградацию тестируются четыре типа ферментов, которые включают кутиназу, липазу, ПЭТ-азу и эстеразу. Однако из-за ряда ограничений процесса ферментативной переработки они не применяются в крупномасштабной промышленности, к которым относятся (1) низкий каталитический оборот из-за недостаточного доступа к активным участкам в полимер как результат субстрата высокой кристалличности, (2) ингибирование промежуточными метаболитами, (3) кинетическая нестабильность и потеря ферментативной активности при превышении определенной температуры»[18].

«Механическая переработка заключается в переработке как чистых, незагрязненных, однотипных отходов ПЭТФ, так и смеси полимерных материалов (ПП, ПЭВД, ПЭНД, этикетки, клей и др.) с той или иной степенью загрязнения.

Данный способ относительно простой и требует малых капиталовложений, но трудоемкий в реализации и имеет множество стадий к

получению нужного результата – переработанные остатки или отходы либо смешиваются с исходным материалом путем термического сплавления – экструзии, либо используются как второсортный материал.

Бутылки из ПЭТФ собираются и сортируются вручную или с помощью оборудования, различающего цвет. При машинной сортировке электроника за считанные доли секунды распознаёт посторонние материалы, такие как ПВХ, стекло и другие, удаляет их, а также сортирует бутылки по размеру и форме. Бутылки затем соединяются в кипы и отправляются на завод по вторичной переработке.

Кипы бутылок из ПЭТФ перемещаются погрузчиком на ленту конвейера. После удаления проволок, которые скрепляют кипы, они разбиваются в барабане сепаратора, из бутылок удаляются крупные частицы грязи. Бутылки режутся на крупные фрагменты на двух резаках, которые затем на режущих мельницах превращаются в частицы одинакового размера. В результате получается смесь из измельченных бутылок из ПЭТФ, этикеток и бутылочных крышек. Бумага и этикетки отделяются от потока с помощью воздушного сепаратора, затем остатки этикеток смываются в ходе интенсивной мойки. Далее следует флотационный процесс, при этом легкие фракции (бутылочные крышки из полиолефинов) отделяются от тяжелой фракции (ПЭТФ). После надлежащей сушки полиолефины используются повторно»[6].

«Вторичная переработка ПЭТФ механическим способом имеет определённые трудности и ограничения:

- следы от наклеек и клеев (на основе канифольевых кислот и сложных эфиров) приводят к потере прозрачности и изменению цвета ПЭТФ;
- недостаточно высушенный и содержащий остаточную влагу ПЭТФ легко разрушается при переработке;
- хлопья ПЭТФ должны быть разделены по цвету;

- засоренность такими включениями, как ПВХ, бумага, клей, грязь, должна быть минимальной;

- внутренняя вязкость (или молекулярная масса) должна сохраняться близкой к первоначальным значениям.

Недостатки данного метода сильно сказываются на качестве конечного продукта в негативную сторону. И к качеству вторичного ПЭТФ предъявляются высокие требования»[6].

Текущие проблемы, связанные с процессом переработки ПЭТ в промышленности:

«Несмотря на то, что существует огромный простор для использования продуктов переработки ПЭТ в качестве сырья в лакокрасочной промышленности, существует несколько основных проблем, связанных с расширением масштабов производства в промышленности. Первая серьезная проблема заключается в том, что либо из-за отсутствия соответствующих знаний, либо для снижения общей стоимости домашнего животного производство различные виды пластмасс часто сочетаются с натуральным ПЭТ в процессах производства изделий на основе ПЭТ, что значительно затрудняет переработку изделий из ПЭТ. Чтобы отделить эти пластмассы от переработанных ПЭТ-продуктов, всегда желательна дополнительная стадия очистки, которая в конечном итоге приводит к увеличению общей стоимости процесса переработки. В дополнение к этому, наряду с пластмассами, в продуктах для домашних животных часто используются некоторые органические красители для придания им цвета. Иногда эти красители также создают проблемы на стадиях очистки. Иногда обнаруживается, что первичное сырье дешевле по сравнению с переработанным, в этом случае нет никакой выгоды с экономической точки зрения. Пластик - многогранный материал, и каждый тип обладает исключительными свойствами, которые определяют его цвет, структуру и температуру плавления. Следовательно, очень важно распределить ПЭТ по различным категориям, чтобы

переработанные продукты попадали в одну и ту же категорию, чтобы характеристики конечного покрытия не менялись от партии к партии. Другая основная проблема заключается в том, что изначально для создания завода по переработке пластика требуются огромные инвестиционные затраты под надлежащим наблюдением квалифицированного персонала, что невозможно для небольших производств»[18].

1.3 Химические способы переработки полиэтилентерефталата

«Одним из самых широко используемых методов переработки ПЭТФ является химическая рециркуляция, включающая в себя процесс полной деполимеризации ПЭТФ в мономеры или частичной деполимеризации в олигомеры. Таким образом, процесс приводит к образованию сырья (мономеров), из которого изготовлен полимер, и нет необходимости в дополнительных источниках (мономерах) для производства ПЭТФ. Теревталева кислота является важнейшим мономером в производстве пластификаторов, полиэфиров, алкидных смол и других полимерных материалов. Полиэфиры надежно закрепились в технике и быту. Они обладают большой прочностью, относительной термостойкостью, а также высокими диэлектрическими характеристиками»[3]. Среди различных типов полимеров полиэфиры наиболее просты в химической переработке, потому что эфирные мостики полимерных цепей легко вступают в реакцию с различными нуклеофильными реагентами, давая высокий выход полезных продуктов. Хотя все полиэфиры могут быть переработаны по этой схеме, на практике ПЭТФ является единственным, подвергаемым вторичной переработке в виду простоты сбора и огромного количества использованных бутылок, волоконного утиля и фотопленок. Химическая переработка ПЭТФ позволяет удалить любой загрязнитель, даже прикрепленный к полимерной цепи [15] применяемые в переработке ПЭТФ, можно разделить на шесть

групп: метанолиз, гликолиз, гидролиз, аммонолиз, аминолит и другие методы»[3].

«Одним из перспективных методов химической переработки ПЭТФ является метод щелочного гидролиза. Под действием сильных щелочей (преимущественно КОН или NaOH) при нагревании ПЭТФ деполимеризуется с образованием соли ТФК и этиленгликоля. При подкислении ТФК осаждается из раствора, отфильтровывается, промывается и сушится. Полученная терефталевая кислота, в зависимости от достигнутой чистоты, может в дальнейшем быть использована как для получения ПЭТФ, так и для получения, например, нетоксичных терефталатных пластификаторов для ПВХ»[6].

«Процессы щелочного гидролиза, как правило, проводят при повышенных температурах и/или давлении, что делает их малопривлекательными с экономической точки зрения из-за высокого потребления энергии или необходимости использования оборудования, способного выдерживать высокое давление. Как следствие, существует большая потребность в разработке процессов, которые в дополнение к их эффективности могут также быть привлекательными экономически.

Это процесс наиболее затратный, чем механическая и термическая переработка, и приводит к более высокой стоимости производства химически переработанного ПЭТФ по сравнению с исходным ПЭТФ. Поэтому химическая переработка должна осуществляться в широком масштабе, чтобы стать экономически целесообразной»[6].

Процесс получения терефталевой кислоты (ТФК) путем щелочного гидролиза вторичного ПЭТФ с последующей обработкой полученной соли серной кислотой исследован в работе [3]. Отмечено, что опыты проводили при температуре 180 - 190 °C и атмосферном давлении. В качестве растворителя использовали воду и моноэтиленгликоль. Если при использовании в данных условиях МЭГ температура кипения которого равна 197,6 °C при давлении

101,3 кПа, проводить щелочной гидролиз можно, то вода кипит при 100 °С и при ее использовании в качестве растворителя достижение температуры проведения опытов 180 - 190 °С при атмосферном давлении невозможно.

К сожалению, в работе совершенно нет какого-либо упоминания о методике проведения опытов и о параметрах, которые характеризуют химико - экономические показатели процесса.

Представлены таблицы материального баланса экспериментов при использовании в качестве растворителей воды и МЭГ, из которых можно увидеть, что всех экспериментах брали 120 мл воды или МЭГ и содержание щелочи (какой?) в данном объеме растворителя составляло 8,45; 9,22; 9,97; 10,71% масс.

Масса ПЭТФ не указывается, а все исходное сырье берется за 100%. Непонятно, что понимается под исходным сырьем. Это только ПЭТФ или ПЭТФ и щелочь в сумме? После проведения эксперимента все полученное принимается за 100%, а именно продукт, непрореагировавший ПЭТФ и потери. Опять же непонятно, что подразумевается под “продуктом”. Это только соль терефталевой кислоты или сюда же включен и образующийся моноэтиленгликоль. Каким образом определены образующиеся продукты?

По итогам проведения такого рода исследований сделано заключение, что оптимальным является проведение процесса в среде моноэтиленгликоля при температуре 190 °С, давлении 1 МПа, количестве растворителя 3,16 мл/г ПЭТФ и концентрации щелочи 9,97% мас.. Из анализа других литературных источников такой вывод является весьма спорным.

2 Экспериментальная часть

2.1 Характеристика используемых реагентов, продуктов, вспомогательных веществ

- Моноэтиленгликоль в/сорт ГОСТ 19710-83 $C_2H_6O_2$, мол. м. 62,068; прозрачная бесцветная жидкость без запаха, консистенция слегка маслянистая. $t_{\text{кип}}$ 197,3 °С, плотность 1,11 г/см³.

- Щелочь ГОСТ 55064-2012 NaOH, мол. м. 39,9771 моль/л; бесцветное вещество в виде круглых гранул. $T_{\text{кип}}$ 1388 °С, плотность 21,3 г/см³.

- Дистиллированная вода ГОСТ 6709 - 72 H_2O , мол. м. 18,0153 моль/л; $T_{\text{кип}}$ 99,20 °С, плотность 1 г/см³.

- Вторичный полиэтилентерефталат - боковые стенки от молочных бутылок, светлый. Размером 5 на 10 мм и толщиной 0,24 мм. Нарезан квадратиками размером 5 - 10 мм и толщиной 0,24 мм.

- Серная кислота ГОСТ 2184 - 2013 H_2SO_4 , мол. м. 98,078 моль/л. $T_{\text{кип}}$ 338,8 °С, плотность 18,34 г/см³.

2.2 Методики проведения лабораторных исследований

2.2.1 Методика проведения опытов по щелочному гидролизу ПЭТФ

Эксперименты по исследованию процесса щелочного гидролиза проводили при атмосферном давлении на лабораторной установке, схема которой представлена на рисунке 1.

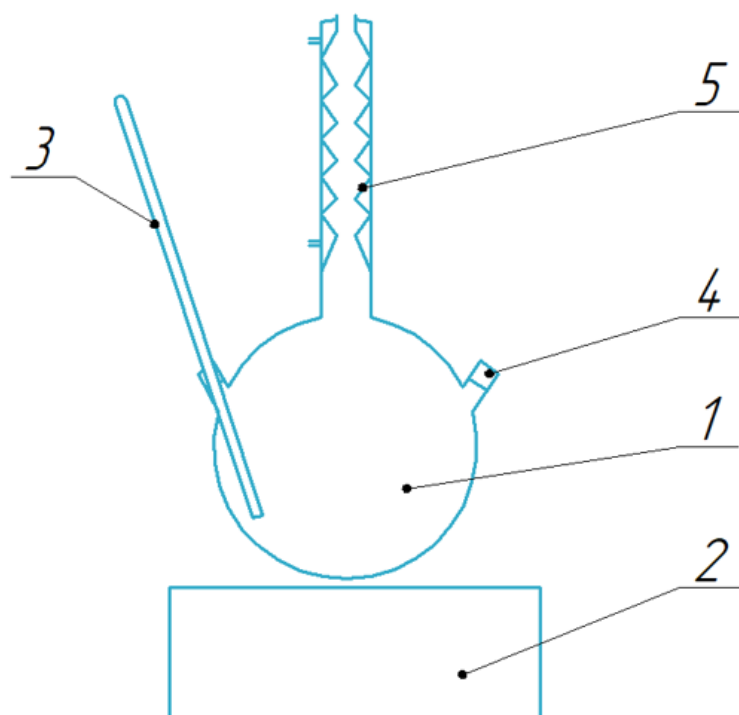


Рисунок 1 - Схема лабораторной установки

- 1 - Стекланный реактор;
- 2 - Магнитная мешалка с подогревом;
- 3 - Термометр с ценой деления 0,1 °С;
- 4 - Горловина для отбора проб;
- 5 - Обратный холодильник.

Перед началом эксперимента в реактор через горловину 5 помещали якорь магнитной мешалки и загружали через воронку навески NaOH твердый в виде гранул и моноэтиленгликоля, взвешенных с точность до $\pm 0,01$ г. Пустую колбу и с загруженными навесками исходных компонентов взвешивали на технических весах с точностью до $\pm 0,01$. После загрузки щелочи и моноэтиленгликоля включали перемешивание на 500 об/мин и нагрев на 100°C для полного растворения щелочи. По окончании растворения

щелочи отбирали пробу и титрованием определяли содержание щелочи в процентах масс.

После приготовления раствора щелочи в моноэтиленгликоле и определения концентрации через горловину 5 вносили в колбу заданную навеску ПЭТФ. После дозировки ПЭТФ включали перемешивание на 700 об/мин и нагрев плитки в интервале 200-300°C в зависимости от требуемой температуры проведения опыта. Полный запуск установки принимаем за начало отсчета времени эксперимента. Записываем температуру каждые 10 минут. Контроль температуры осуществляли по показаниям термометра 4, опущенного в реакционную смесь, с шкалой от 100 до 150°C и ценой деления 0,1. Спустя один час берем первую пробу.

Для отбора пробы реакционной смеси в реакторе через горловину 5 опускали стеклянную трубочку и погружали ее в жидкость на 1-3 см. Верхний конец трубочки зажимали указательным пальцем, трубочку поднимали, а палец отпускали. Таким образом, промывали трубочку реакционной смесью 2-3 раза. После промывки пробу смеси отбирали аналогичным образом, заполняя трубочку и сливая в колбу для титрования. Отобранная единичная навеска реакционной массы составляла 0,5-0,8 г. В эту колбу добавляем 10 мл H_2O , 2 капли фенолфталеина и титруем HCl до обесцвечивания раствора. Далее в эту же колбу добавляем 3 капли бромфеноловый синий и продолжаем титровать до появления желтой окраски.

Во время проведения опыта с интервалом 30 или 60 минут отбираем пробы аналогичным способом и проводим титрование.

Время проведения опыта по щелочному гидролизу ПЭТФ в среде моноэтиленгликоля составляло 6-8 часов в один день. Опыты при низкой температуре (110-125 градусов) проводили в течении двух дней.

Через некоторое время после проведения опытов реакционная смесь расслаивалась с образованием двух фаз. Белый осадок и верхний слой МЭГ высотой 1 см.

2.2.2 Методика выделения натровой соли терефталевой кислоты из реакционной смеси

Перед началом фильтрации смесь подогревали до 170°C и взбалтыванием переливали в воронку. Воронку устанавливаем в колбу для фильтрования и подключаем к водоструйному насосу. Заливаем туда суспензию и фильтруем. Взвешиваем трёхголовую колбу после слива суспензии. В результате получаем на фильтре соль терефталевой кислоты, а в колбе МЭГ. Схема установки для фильтрации представлена на рисунке 2.

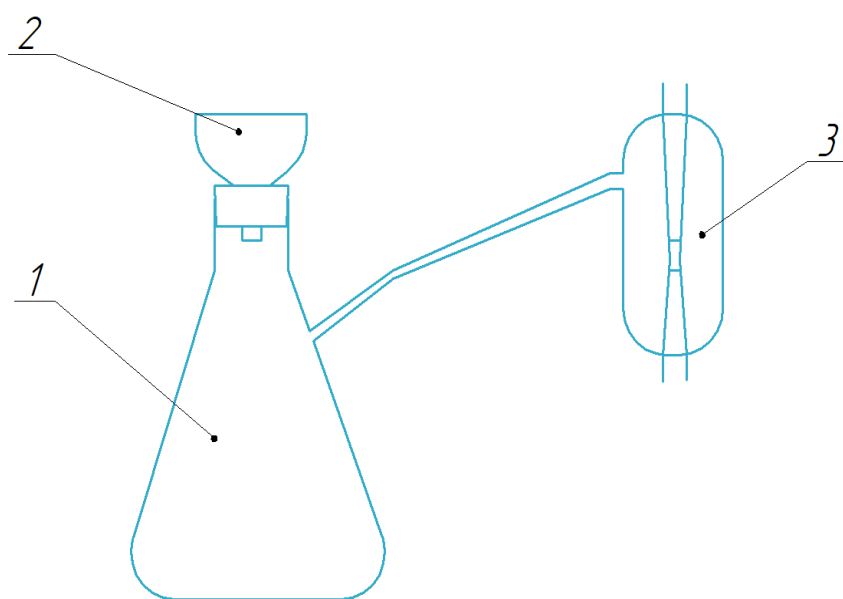


Рисунок 2 - Установка для фильтрации

- 1 - Колба Бунзена
- 2 - Воронка Бюхнера
- 3 - Водоструйный насос

2.2.3 Методика обработки натровой соли терефталевой кислоты соляной кислотой

В колбу на 100 мл, выгружаем соль после фильтрации. Добавляем туда 50 мл воды. Далее берем пробу этой соли растворенной в воде. Для этого

взвешиваем новую колбу. Добавляем в эту колбу 10 мл воды, три капли бромфенол синий и титруем HCl. Далее нужно посчитать сколько надо добавить кислоты H₂SO₄. Берем колбу с солью растворенную в воде и добавляем туда кислоту. МЭГ который от фильтровался переливаем в отдельную бутылку, т.к он пойдет на следующий опыт.

2.2.4 Методика выделения чистой терефталевой кислотой

Проводится так же как пункт 3 на фильтровальной воронке с водоструйным насосом. С исключением, добавления воды 5 раз на фильтр для промывки терефталевой кислоты от сульфата натрия.

2.3 Результаты проведения экспериментов

2.3.1 Условия и результаты проведения опытов

Опыты проводили с использованием чистого моноэтиленгликоля, твердой щелочи и полиэтилентерефталата представляющего собой квадратики из боковых стенок молочных бутылок. Изучали влияние температуры на скорость протекания реакции щелочного гидролиза. Условия проведения опытов представлена в таблице ниже.

Таблица 1 - Условия проведения опытов

№ опыта н/н	t, °C	Загрузка исходных компонентов			Время проведения опытов, мин
		NaOH тв	МЭГ	ПЭТФ	
1	110	4,15	77,45	7,98	720
2	116	3,72	77,63	8,04	620
3	125	3,86	77,64	7,97	540
4	130-140	3,90	77,49	7,07	420
5	140	3,87	77,50	6,82	420
6	150	4,15	78,98	7,61	300

При проведение опыта за начало считали момент включения обогрева и перемешивания исходной реакционной смеси. В основной серии опытов отбирали пробу каждый час. Результаты эксперимента, а именно вес пустой и колбы с пробой, объем на титрования представлены в следующих таблицах.

Таблица 2 - Результаты опыта при 110 °С

Время отбора пробы, н/н	Вес колбы, г		Проба, г	V _{NaOH} , мл	
	пустая	с пробой		ф-ф	бром- синий
60	38,3192	38,9460	0,6268	4,9	1,05
120	34,7357	35,2307	0,495	3,7	1,1
180	34,7039	35,2373	0,5334	3,1	1,45
240	34,7063	35,2729	0,5666	3,1	2,0
300	34,7048	35,2112	0,5064	2,45	2,05
360	33,2244	33,8210	0,5966	2,85	2,60
420	34,7035	35,3218	0,6183	2,4	3,25
480	33,3509	33,9375	0,5866	2,0	5,25
540	38,3427	38,9871	0,6444	2,5	3,55
600	33,3505	34,0195	0,669	2,0	6,0
660	38,3427	38,9394	0,5967	1,65	3,65
720	33,3529	34,0246	0,6717	1,35	6,05

График изменения температуры при 110°С:



Рисунок 3 - График изменения температуры во времени

Таблица 3 - Результаты опыта при 125 °С

№ пробы, н/н	Вес колбы, г		Проба, г	V _{NaOH} , мл	
	пустая	с пробой		ф-ф	бром-синий
60	38,3422	39,0028	0,6606	5,05	0,6
120	40,1826	40,8011	0,6185	4,9	2,05
180	38,3407	38,9467	0,606	3,45	3,25
240	40,1834	40,7790	0,5956	2,7	3,8
300	38,3381	38,9721	0,634	2,25	4,6
360	34,7161	35,3681	0,652	2,05	5,15
420	32,3855	32,9352	0,5497	1,55	5,75
480	40,1822	40,6919	0,5097	1,2	4,57
540	34,7021	35,2432	0,5411	1,1	5,05

График изменения температуры при 125°С:

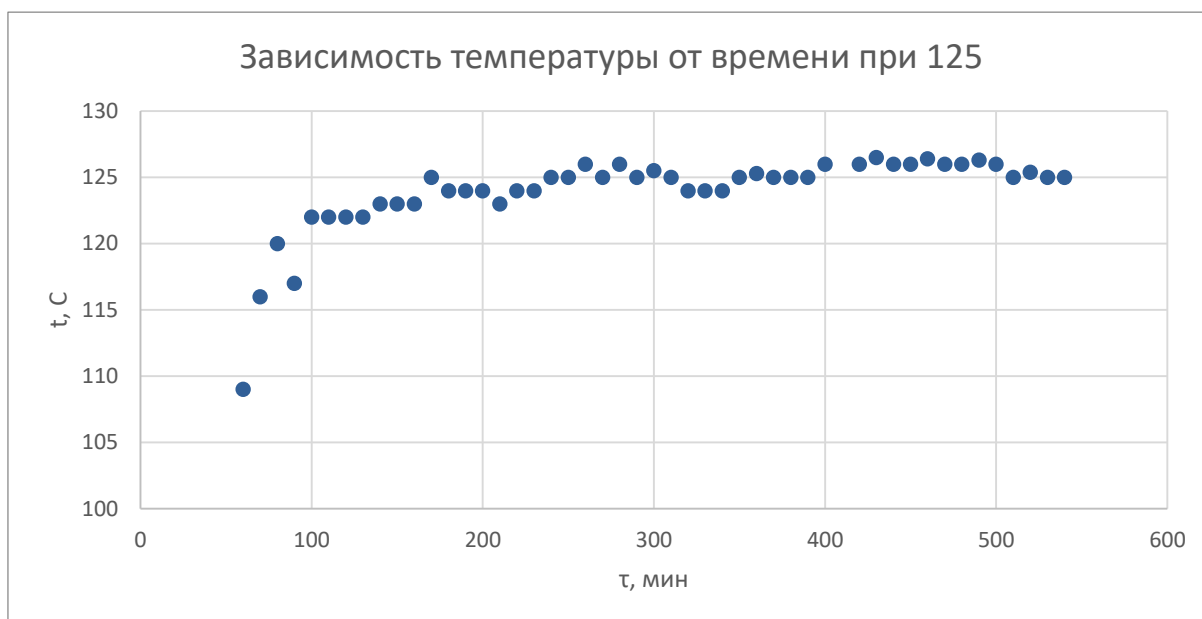


Рисунок 4 - График изменения температуры во времени

Таблица 4 - Результаты опыта при 140 °С

№ пробы, н/н	Вес колбы, г		Проба, г	V _{NaOH} , мл	
	пустая	с пробой		ф-ф	бром-синий
60	38,3426	39,1028	0,7602	6,15	2,1
120	34,7044	35,4285	0,7241	3,08	4,57
180	32,3717	32,9739	0,6022	1,7	4,6
240	33,2232	33,8286	0,6054	1,65	4,7
300	39,1014	39,7513	0,6499	1,65	4,95
360	33,2229	33,9213	0,6984	1,7	5,6
420	34,7032	35,4398	0,7366	1,65	5,75

График изменения температуры при 140°С:

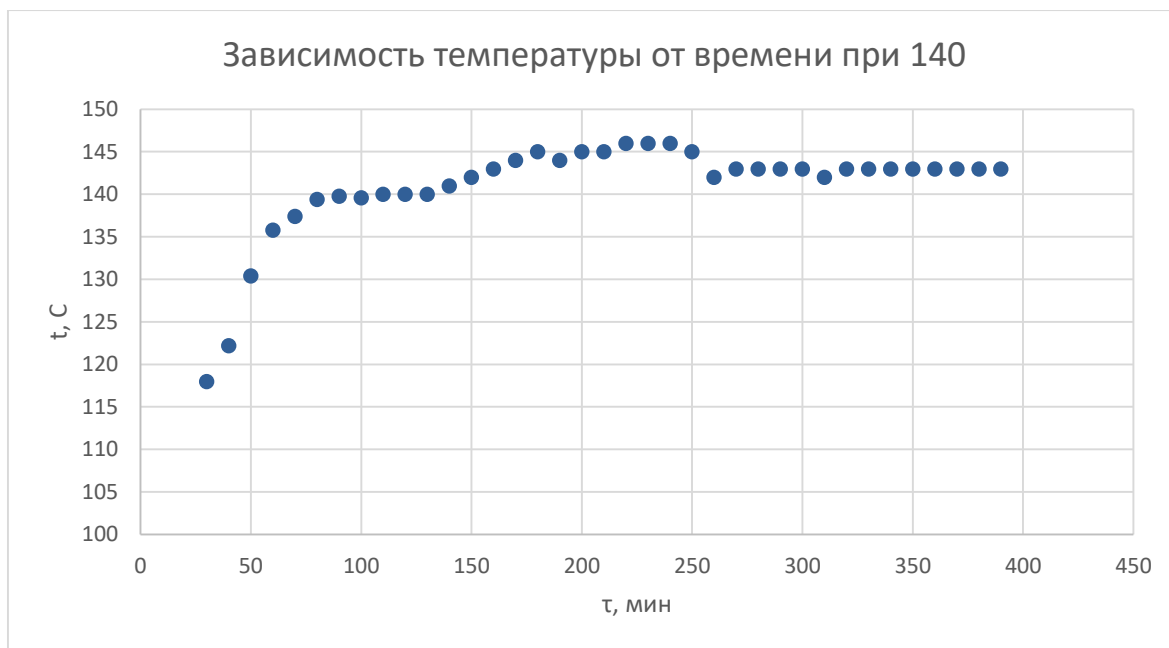


Рисунок 5 - График изменения температуры во времени

Таблица 5 - Результаты опыта при 150 °С

№ пробы, н/н	Вес колбы, г		Проба, г	V _{NaOH} , мл	
	пустая	с пробой		ф-ф	бром-синий
30	33,1706	33,9366	0,766	9,8	1,6
60	34,7672	35,3546	0,5874	5,1	3,8
90	33,1329	33,8801	0,7472	3,2	7,3
120	36,0440	36,7980	0,754	2,35	8,2
150	33,1174	33,8415	0,7241	2,1	8,2
180	36,0433	36,7950	0,7517	2,1	8,5
210	33,1178	33,8881	0,7703	2,1	8,7
240	36,0440	36,8018	0,7578	2,1	8,7
270	33,1197	33,8729	0,7532	2,1	8,7
300	36,0438	36,7766	0,7328	2,1	8,2

График изменения температуры при 150°С:



Рисунок 6 - График изменения температуры во времени

2.3.2 Результаты обработки экспериментальных данных

Концентрацию щелочи для каждой пробы находим по формуле:

$$C_{NaOH} = \frac{M_{NaOH} \cdot V_{HCl} \cdot C_{HCl}}{m_{навески} \cdot 1000} \cdot 100\% \quad (1)$$

где M_{NaOH} - молярная масса гидроксида натрия, г/моль;

V_{NaOH} - объем гидроксида натрия, израсходованный на титрование навески реакционной массы, мл;

C_{HCl} - массовая концентрация соляной кислоты, % масс;

$m_{навески}$ - масса навески реакционной массы, г.

Находим количество щелочи прореагировавшей в каждый момент времени отбора пробы по формуле:

$$\Delta m_{NaOH} = \frac{m_{NaOH} - C_{NaOH} \cdot (m_{NaOH} + m_{МЭГ})}{1 + 2,402 \cdot C_{NaOH}} \quad (2)$$

где $m_{щ}$ - масса NaOH в реакционной смеси, г;

$C_{щ}$ - массовая концентрация NaOH в реакционной смеси, % масс.;

$m_{МЭГ}$ - масса МЭГ в реакционной смеси.

Находим количество ПЭТФ прореагировавшего в момент времени по формуле:

$$\Delta m_{\text{ПЭТФ}} = \frac{\Delta m_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{ПЭТФ}}}{M_{\text{NaOH}} \cdot 2} \quad (3)$$

$\Delta m_{\text{щ}}$ - количество щелочи прореагировавшего в момент времени;

$M_{\text{ПЭТФ}}$ - молярная масса ПЭТФ, г/моль;

$M_{\text{щ}}$ - молярная масса NaOH, г/моль.

Находим степень превращения ПЭТФ по формуле:

$$X_{\text{ПЭТФ}} = \frac{\Delta m_{\text{ПЭТФ}}}{m_{\text{ПЭТФ}}} \cdot 100\% \quad (4)$$

$\Delta m_{\text{ПЭТФ}}$ - количество ПЭТФ прореагировавшего во момент времени;

$m_{\text{ПЭТФ}}$ - масса ПЭТФ в реакционной смеси, г.

Находим массу соли по формуле:

$$m_{\text{соли}} = \frac{\Delta m_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{соли}}}{M_{\text{NaOH}} \cdot 2} \quad (5)$$

где Δm_{NaOH} - количество щелочи прореагировавшего в момент времени;

$M_{\text{соли}}$ - молярная масса соли терефталевой кислоты, г/моль;

M_{NaOH} - молярная масса гидроксида натрия, г/моль.

2.3.3 Обработка экспериментальных данных при различных температурах.

$t = 110^\circ\text{C}$:

Находим концентрацию щелочи для каждой пробы:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{39,9971 \cdot 4,9 \cdot 0,13652}{0,6268 \cdot 1000} \cdot 100\% = 4,2687\% \text{ масс}$$

Находим сколько щелочи прореагировало в момент времени по формуле

6:

$$\Delta m_{\text{щ}} = \frac{m_{\text{щ}} - C_{\text{щ}} \cdot (m_{\text{щ}} + m_{\text{МЭГ}})}{1 + 2,402 \cdot C_{\text{щ}}} \quad (6)$$

$$1) \Delta m_{\text{щ}} = \frac{4,15 \text{ г} - 0,04269 \cdot (4,15 \text{ г} + 77,45 \text{ г})}{1 + 2,402 \cdot 0,04269} = 0,6005 \text{ г}$$

Находим сколько ПЭТФ прореагировало в момент времени по формуле

7:

$$\Delta m_{\text{ПЭТФ}} = \frac{\Delta m_{\text{щ}} \cdot \text{ММ}_{\text{ПЭТФ}}}{\text{ММ}_{\text{щ}} \cdot 2} \quad (7)$$

$$1) \Delta m_{\text{ПЭТФ}} = \frac{0,6005 \text{ г} \cdot 192,17 \text{ г/моль}}{39,997 \text{ г/моль} \cdot 2} = 1,4426 \text{ г}$$

Находим степень превращения ПЭТФ по формуле:

$$X_{\text{ПЭТФ}} = \frac{\Delta m_{\text{ПЭТФ}}}{m_{\text{ПЭТФ}}} \cdot 100\% \quad (8)$$

$$1) X_{\text{ПЭТФ}} = \frac{1,4426 \text{ г}}{7,98 \text{ г}} \cdot 100\% = 18,0777\%$$

Такие расчеты проводим для всех оттитрованных проб и приводим результаты в таблицу 6.

Таблица 6 - Результаты расчетов опыта при 110 °С

Время, мин	C(NaOH), %	$\Delta m_{\text{щ}}$, г	$\Delta m_{\text{ПЭТФ}}$, г	$X_{\text{ПЭТФ}}$, %
60	4,2687	0,6005	1,4426	18,0777
120	4,0815	0,7463	1,7928	22,4662
180	3,1735	1,4499	3,4831	43,6477
240	2,9875	1,5976	3,8379	48,0939
300	2,6418	1,8753	4,5050	56,4536
360	2,6085	1,9023	4,5699	57,2669
420	2,1195	2,3032	5,5329	69,3346
480	1,8617	2,5182	6,0498	75,8120
540	2,1184	2,3041	5,5351	80,3622
600	1,6324	2,7416	6,5861	82,5326
660	1,5099	2,8158	6,7644	84,7669
700	1,4226	2,8904	6,9436	87,0125

t = 125 °С:

Находим концентрацию щелочи для каждой пробы:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{39,9971 \text{ г/моль} \cdot 5,05 \text{ мл} \cdot 0,13652 \text{ моль/л}}{0,6606 \text{ г} \cdot 1000 \text{ мл/л}} \cdot 100\% = 4,1742\%$$

Находим сколько щелочи прореагировало в момент времени по формуле 6:

$$1) \Delta m_{\text{щ}} = \frac{3,86 \text{ г} - 0,04174 \cdot (3,86 \text{ г} + 77,64 \text{ г})}{1 + 2,402 \cdot 0,04174} = 0,7063 \text{ г}$$

Находим сколько ПЭТФ прореагировало в момент времени по формуле 7:

$$1) \Delta m_{\text{ПЭТФ}} = \frac{0,7063 \text{ г} \cdot 192,17 \text{ г/моль}}{39,997 \text{ г/моль} \cdot 2} = 1,6967 \text{ г}$$

Находим степень превращения ПЭТФ по формуле 8:

$$1) X_{\text{ПЭТФ}} = \frac{1,6967 \text{ г}}{7,97 \text{ г}} \cdot 100\% = 21,2886 \%$$

Такие расчеты проводим для всех оттитрованных проб и приводим результаты в таблицу 7.

Таблица 7 - Результаты расчетов опыта при 125 °С

Время, мин	C(NaOH), %	$\Delta m_{\text{щ}}, \text{г}$	$\Delta m_{\text{ПЭТФ}}, \text{г}$	$X_{\text{ПЭТФ}}, \%$
60	4,1742	0,4189	1,0063	12,6261
120	3,5158	0,9198	2,2096	27,7239
180	2,5265	1,7006	4,0854	51,2597
240	2,0118	2,1208	5,0948	63,9247
300	1,5749	2,4854	5,9707	74,9147
360	1,3953	2,6374	6,3358	79,4956
420	1,2514	2,7601	6,6306	83,1945
480	1,0448	2,9377	7,0573	88,5483
540	0,9268	3,0399	7,3003	91,5972

t = 140 °С

Находим концентрацию щелочи для каждой пробы:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{39,9971 \cdot 6,15 \cdot 0,110954}{0,7602 \cdot 1000} \cdot 100\% = 3,5902\%$$

Находим сколько щелочи прореагировало в момент времени по формуле 6:

$$1) \Delta m_{\text{щ}} = \frac{3,87 \text{ г} - 0,035902 \cdot (3,87 \text{ г} + 77,50 \text{ г})}{1 + 2,402 \cdot 0,035902} = 0,8733 \text{ г}$$

Находим сколько ПЭТФ прореагировало в момент времени по формуле 7:

$$1) \Delta m_{\text{ПЭТФ}} = \frac{0,8733 \text{ г} \cdot 192,17 \text{ г/моль}}{39,997 \text{ г/моль} \cdot 2} = 2,0979 \text{ г}$$

Находим степень превращения ПЭТФ по формуле 8:

$$1) X_{\text{ПЭТФ}} = \frac{2,0979 \text{ г}}{6,82 \text{ г}} \cdot 100\% = 30,761 \%$$

Такие расчеты проводим для всех оттитрованных проб и приводим результаты в таблицу 8.

Таблица 8 - Результаты расчетов опыта при 140 °С

Время, мин	C(NaOH), %	$\Delta m_{\text{щ}}$, г	$\Delta m_{\text{ПЭТФ}}$, г	$X_{\text{ПЭТФ}}$, %
60	3,5902	0,8733	2,0979	30,761
120	1,8877	2,2333	5,3651	78,667
180	1,2528	2,7673	6,6479	97,477
240	1,2095	2,8044	6,7379	98,796
300	1,1267	2,8754	6,9076	100,0
360	1,0802	2,9154	7,0037	100,0
420	1,1146	2,8858	7,9326	100,0

t = 150 °С

Находим концентрацию щелочи в пробе исходного раствора:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{39,9971 \cdot 10,6 \cdot 0,0945219}{0,7802 \text{ г} \cdot 1000} \cdot 100\% = 5,1364\%$$

Находим сколько щелочи прореагировало в момент времени по формуле 6:

$$1) \Delta m_{\text{щ}} = \frac{4,153 \text{ г} - 0,04837 \cdot (4,153 \text{ г} + 76,7029 \text{ г})}{1 + 2,402 \cdot 0,04837} = 0,2168 \text{ г}$$

Находим сколько ПЭТФ прореагировало в момент времени по формуле 7:

$$1) \Delta m_{\text{ПЭТФ}} = \frac{0,2168 \text{ г} \cdot 192,17 \text{ г/моль}}{39,997 \text{ г/моль} \cdot 2} = 0,5208 \text{ г}$$

Находим степень превращения ПЭТФ по формуле 8:

$$1) X_{\text{ПЭТФ}} = \frac{0,09974 \text{ г}}{7,61 \text{ г}} \cdot 100\% = 1,3106 \%$$

Такие расчеты проводим для всех оттитрованных проб и приводим результаты в таблицу 9.

Таблица 9 - Результаты расчетов опыта при 150 °С

Время, мин	C(NaOH), %	$\Delta m_{\text{щ}}$, г	$\Delta m_{\text{ПЭТФ}}$, г	$X_{\text{ПЭТФ}}$, %
30	4,837	0,2168	0,5208	6,8436
60	3,282	1,3898	3,3387	43,8725
90	1,619	2,7375	6,5763	86,4166
120	1,178	3,1125	7,4772	98,2549
150	1,0964	3,1827	7,6458	100,47
180	1,0561	3,2175	7,7294	101,57
210	1,03067	3,2394	7,7821	102,26
240	1,0477	3,2247	7,7467	101,79
270	1,05407	3,219	7,733	101,62
300	1,0834	3,1938	7,6727	100,82

3 Разработка принципиальной технологической схемы опытно - промышленной установки переработки ПЭТФ

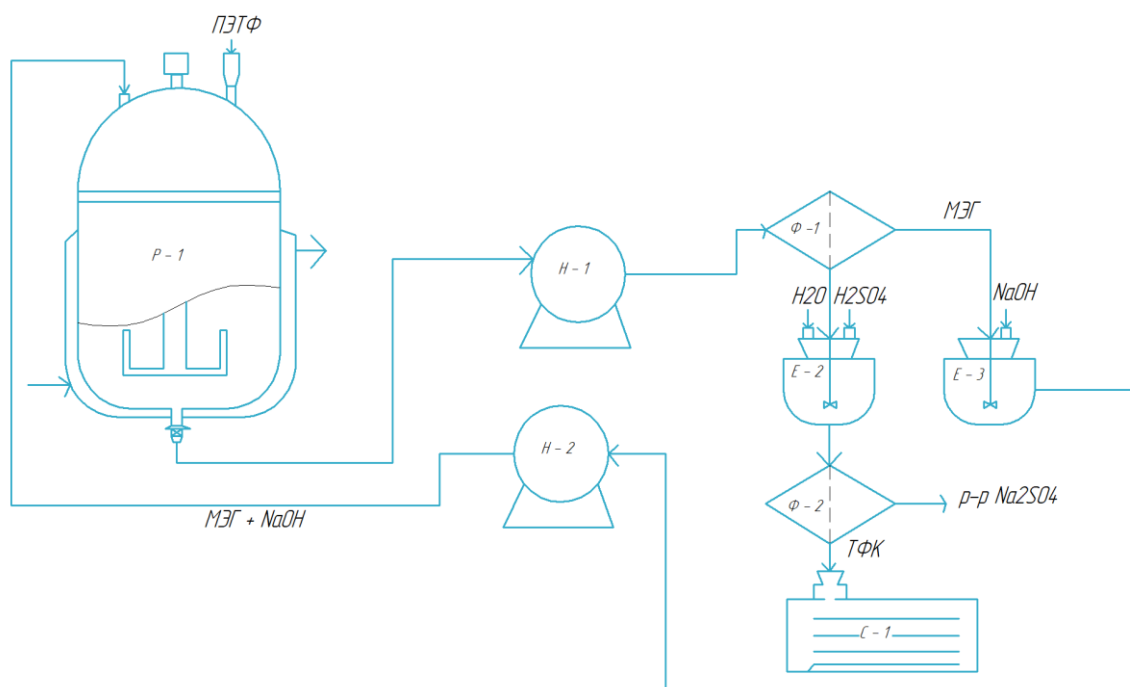


Рисунок 7 - Принципиальная технологическая схема получения терефталевой кислоты из ПЭТФ

В реактор Р - 1 поступает ПЭТФ и смесь моноэтиленгликоля с NaOH. Включается перемешивание и нагрев. После завершения реакции щелочного гидролиза суспензия поступает в емкость Е - 1. Из емкости Е - 1 смесь поступает на фильтрацию в Φ - 1, где отделяется соль терефталевой кислоты от МЭГ и распределяется по емкостям Е - 2 и Е - 3 соответственно. В емкости Е - 2 соль обрабатывается H₂O и H₂SO₄. В емкости Е - 3 МЭГ смешивается с NaOH и затем насосом Н - 1 перекачивается в реактор для последующего использования. Из емкости Е - 2 терефталевая кислота в смеси с Na₂SO₄ поступает на фильтр Φ - 2. Из Φ - 2 Na₂SO₄ идет на выпаривание в атмосферу, а терефталевая кислота поступает в емкость Е - 4 для дальнейшей транспортировки.

3.1 Материальный баланс

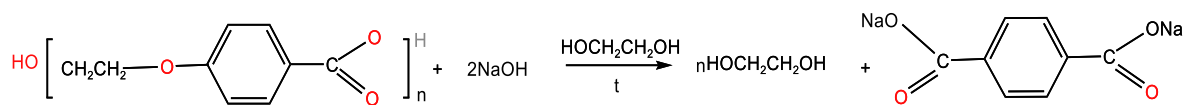


Рисунок 8 - Уравнение реакции ПЭТФ с щелочью

1. Загрузка ПЭТФ 1 тонна
2. Массовое соотношение моноэтиленгликоля(МЭГ):ПЭТФ равно 10:1
3. Мольное соотношение NaOH:ПЭТФ равно 2,2:1
4. Степень превращения ПЭТФ составляет 100%
5. Температура 140-150°C
6. Время проведения химической реакции 4 часа

Молярные массы веществ:

$$M(\text{NaOH}) = 39,997 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(\text{ПЭТФ}) = 192,170 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(\text{МЭГ}) = 62,069 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(\text{Соли}) = 210,098 \text{ кг/кмоль}$$

В реактор подается 500 кг полиэтилентерефталата(ПЭТФ), мольное соотношение моноэтиленгликоля(МЭГ):ПЭТФ равно 10:1, мольное соотношение NaOH:ПЭТФ равно 2,2:1. Степень превращения ПЭТФ составляет 100 %.

Массу МЭГ находим по формуле:

$$m_{\text{МЭГ}} = m_{\text{ПЭТФ}} \cdot \text{мольное соотношение} \quad (9)$$

$$m_{\text{МЭГ}} = 1000 \text{ кг} \cdot 10 \text{ кг МЭГ/кг ПЭТФ} = 10000 \text{ кг}$$

$$n_{\text{ПЭТФ}} = \frac{m_{\text{ПЭТФ}}}{M_{\text{ПЭТФ}}} \quad (10)$$

где $m_{\text{ПЭТФ}}$ - масса ПЭТФ, кг;

$M_{\text{ПЭТФ}}$ - молярная масса элементарного звена ПЭТФ, кг/моль

$$n_{\text{ПЭТФ}} = \frac{1000 \text{ кг}}{192,17 \text{ кг/кмоль}} = 5,2 \text{ кмоль}$$

Загруженное количество NaOH находим по формуле:

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{ПЭТФ}} \cdot \text{мольное соотношение} \quad (11)$$

$$n_{\text{NaOH}} = 5,204 \text{ кмоль} \cdot 2,2 \text{ кмоль/кмоль} = 11,4 \text{ кмоль}$$

Массу NaOH находим по формуле:

$$m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}} \quad (12)$$

$$m_{\text{NaOH}} = 11,4 \text{ кмоль} \cdot 39,99 \text{ кг/кмоль} = 457,8 \text{ кг}$$

Находим сколько NaOH прореагировало:

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{ПЭТФ}} \cdot \text{мольное соотношение} \quad (13)$$

$$n_{\text{NaOH}} = 5,2 \text{ кмоль} \cdot 2 \text{ кмоль/кмоль} = 10,4 \text{ кмоль}$$

$$m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}} \quad (14)$$

$$m_{\text{NaOH}} = 10,4 \text{ кмоль} \cdot 39,997 \text{ кг/кмоль} = 416,3 \text{ кг}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 457,8 - 416,3 = 41,6 \text{ кг}$$

Из уравнения реакции видно, что количество соли равно количеству элементарных звеньев ПЭТФ

$$5,2 \text{ кмоль} = 5,2 \text{ кмоль}$$

Массу образующейся соли находим по формуле:

$$m_{\text{C}_8\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_4} = n_{\text{C}_8\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_4} \cdot M_{\text{C}_8\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_4} \quad (15)$$

$$m_{\text{C}_8\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_4} = 5,2 \text{ кмоль} \cdot 210,10 \text{ кг/кмоль} = 1092,4 \text{ кг}$$

Из уравнения реакции видно, что количество МЭГ равно количеству элементарных звеньев ПЭТФ

$$5,204 \text{ кмоль} = 5,204 \text{ кмоль}$$

Массу МЭГ находим по формуле:

$$m_{\text{МЭГ}} = n_{\text{МЭГ}} \cdot M_{\text{МЭГ}} \quad (16)$$

$$m_{\text{МЭГ}} = 5,2 \text{ кмоль} \cdot 62,1 \text{ кг/кмоль} = 323,0 \text{ кг}$$

Таблица 10 – Материальный баланс

Наименование компонента	Приход		Расход	
	кг	кмоль	кг	кмоль
ПЭТФ	1000	5,2	0	0
NaOH	457,8	10,4	41,6	10,4
МЭГ	10000	165,1	323,0	165,7
C ₈ H ₆ Na ₂ O ₄	0	0	1092,4	5,2
Итого	11457,8	180,7	11457,8	181,3

3.2 Материальный баланс получения ТФК из динатровой соли

Взаимодействие динатровой соли терефталевой кислоты с серной кислотой протекает по следующей реакции:

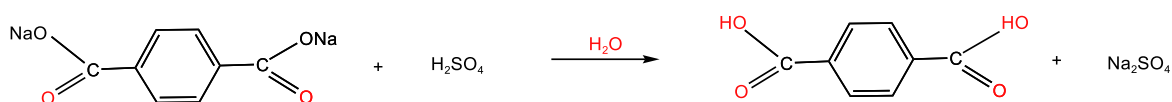


Рисунок 9 - Уравнение получения чистой терефталевой кислоты из ее соли

Растворимость динатровой соли в воде составляет 14,0% масс соли при температуре 20 °С.

Как видно из уравнения реакции один моль динатровой соли реагирует с одним моле́м серной кислоты и получается 1 моль терефталевой кислоты и один моль сульфата натрия. В нашем случае n - динатровой соли = n - серной кислоты = n - терефталевой кислоты = n - Na_2SO_4 = 5,204 кмоль (моль). Массу серной кислоты находим по формуле:

$$m = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (17)$$

$$m = 5,204 \text{ кмоль} \cdot 98 \text{ кг/кмоль} = 510,0 \text{ кг}$$

Массу терефталевой кислоты находим по формуле 18:

$$m_{\text{ТФК}} = n_{\text{ТФК}} \cdot M_{\text{ТФК}} \quad (18)$$

$$m_{\text{ТФК}} = 5,204 \text{ кмоль} \cdot 166,14 \text{ кг/кмоль} = 863,2 \text{ кг}$$

Массу сульфата натрия находим по формуле 19:

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (19)$$

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 5,204 \cdot 142,04 \text{ кг/кмоль} = 739,2 \text{ кг}$$

По ГОСТ 2184 - 2013 техническая концентрированная серная кислота с концентрацией, которая находится в пределах от 92,5-94,0%.

Для расчетов берем концентрацию серной кислоты равной 93,0% масс.

Массу раствора серной кислоты находим по формуле 20:

$$m_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{93\%} \cdot 100\% \quad (20)$$

$$m_{\text{р-ра}} = \frac{509,992 \text{ кг}}{93\%} \cdot 100\% = 548,4 \text{ кг}$$

Количество воды в данном растворе находим по формуле 21:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (21)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 548,378 \text{ кг} - 509,992 \text{ кг} = 38,4 \text{ кг}$$

Масса воды необходимая для растворения полученной соли находим следующим образом. В начале находим массу раствора в котором содержание динатровой соли составляет 14%, а затем воду.

$$m_{\text{п-ра соли}} = \frac{m_{\text{соли}}}{14\%} \cdot 100\% \quad (22)$$

$$m_{\text{п-ра соли}} = \frac{1092,43 \text{ кг}}{14\%} \cdot 100\% = 7803,1 \text{ кг}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{п-ра соли}} - m_{\text{соли}} \quad (23)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 7803,71 \text{ кг} - 1092,43 \text{ кг} = 6711,3 \text{ кг}$$

Полученные при данном расчете данные сведем в таблицу 11.

Таблица 11 - Материальный баланс полученной терефталевой кислоты

Наименование компонента	Приход		Расход	
	кг	кмоль	кг	кмоль
$\text{C}_8\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_4$	1092,4	5,2	-	-
H_2SO_4	510,0	5,2	-	-
H_2O	6749,7	374,7	6749,7	374,7
Na_2SO_4	-	-	863,2	5,2
$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	-	-	739,2	5,2
Итого	8352,1	385,1	8352,1	382,9

Заключение

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были сделаны следующие выводы:

- в настоящее время в России не развита промышленность по получению терефталевой кислоты из вторичного полиэтилентерефталата. Разработка и внедрение этой технологии поможет решить проблему загрязнения окружающей среды и экономии ресурсов. Исследования подтвердили, что путем вторичной переработки можно получать материалы с характеристиками, аналогичными характеристикам исходного материала. Стабильность приема, свободная доступность и высокий уровень обслуживания.

- изучена научно-техническая и патентная литература по процессам химической переработки вторичного полиэтилентерефталата с получением исходных реагентов -терефталевой кислоты и моноэтиленгликоля.

- разработана и создана лабораторная установка для проведения щелочного гидролиза вторичного ПЭТФ с использованием моноэтиленгликоля в качестве растворителя.

- исследовано влияние температуры на скорость процесса деполимеризации ПЭТФ в интервале 110-150 °С с использованием раствора щелочи в МЭГ.

- показано, что при температуре 140-150 °С полное превращение ПЭТФ происходит за 2-4 часа при мольном соотношении NaOH к ПЭТФ 2,2:1 и при массовом соотношении МЭГ к ПЭТФ 10-11 к 1.

- разработана принципиальная технологическая схема опытно - промышленной установки по переработки вторичного ПЭТФ с получением терефталевой кислоты и моноэтиленгликоля, проведен технологический расчет реакторного блока.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Егоров, А. Н. Отходы нефтехимических производств - сырьё для ресурсосберегающих технологий : учебное пособие / А. Н. Егоров, Г. И. Егоров. — Тюмень : ТюмГНГУ, 2016. — ISBN 978-5-9961-1255-5. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/88567>.

2. Исмаилова, А. А. Промышленная экология : учебник / А. А. Исмаилова, Н. А. Нурбаева. — Астана : КазАТУ, 2018. — ISBN 978-9965-799-15-0. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/233930>.

3. Лихачева, Н.А. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА / Н. А. Лихачева, В. Н. Беякова, О. Б. Прозорова // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». — 2020. — № 2. — С. 175-185. — ISSN 1813-503X. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/326831>.

4. Разработка технологии получения терефталевой кислоты из отходов полиэтилентерефталата [Электронный ресурс] URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/2_2020/ogbus_2_2020_p175-185.pdf.

5. Скопинцев, И. В. Производство тары и упаковки из полимерных материалов : учебное пособие для вузов / И. В. Скопинцев. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — ISBN 978-5-8114-8128-6. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/171873>.

6. Способ переработки вторичного полиэтилентерефталата [Электронный ресурс] URL: <https://scienceforum.ru/2021/article/2018027405>.

7. Терефталевая кислота. Большая российская энциклопедия [Электронный ресурс] URL: <https://bigenc.ru/c/tereftalevaia-kislota-408ed3>.
8. Терефталевая кислота — продуктовый спутник МЭГ. Как устроен ее рынок? [Электронный ресурс] URL: <https://glycols.ru/2022/09/14/tereftalevaya-kislota-produktovyyj-sputnik-mehg/>.
9. Терефталевая кислота (ТФК) - Что такое Терефталевая кислота (ТФК)? [Электронный ресурс] URL: <https://neftegaz.ru/tech-library/neftekhimiya/141616-tereftalevaya-kislota-tfk/>.
10. Формула Терефталевой кислоты структурная химическая [Электронный ресурс] URL: <http://formula-info.ru/khimicheskie-formuly/t/formula-tereftalevoj-kisloty-strukturnaya-khimicheskaya>.
11. Что такое терефталевая кислота: свойства, применение и производство [Электронный ресурс] URL: <https://m-s13.ru/cto-takoe-tereftalevaya-kislota>.
12. Arturo Guadalupe Fregoso-Infante, Playa Langosta “Chemical process for recycling polyethylene terephthalate waste”, 2011 [Электронный ресурс] - URL: <https://patents.google.com/patent/US7893122>.
13. CN104072372A - Preparation method of dioctyl phthalate (DOP) - Google Patents [Электронный ресурс] - URL: <https://patents.google.com/patent/CN104072372A/en>.
14. Depolymerization of polyesters by a binuclear catalyst for plastic recycling [Электронный ресурс] - URL: https://www.researchgate.net/publication/370442427_Depolymerization_of_polyesters_by_a_binuclear_catalyst_for_plastic_recycling
15. Ishalina O.V., Lakeev S.N., Minnigulov R.Z. Analiz metodov pererabotki otkhodov polietilentereftalata [Analysis Methods of Recycling Polyethylene Terephthalate]. Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov –Industrial Production and Use Elastomers, 2015, No. 3, pp. 39-48. [in Russian].

16. Krishanu Ghosal - Recent Advances in Chemical Recycling of Polyethylene Terephthalate Waste into Value Added Products for Sustainable Coating Solutions- Hope Vs Hype, 2022 [Электронный ресурс] - URL: https://www.researchgate.net/publication/357762246_Recent_Advances_in_Chemical_Recycling_of_Polyethylene_Terephthalate_Waste_into_Value_Added_Products_for_Sustainable_Coating_Solutions-_Hope_Vs_Hype.

17. Mohammad Khoonkari, Amir Hossein Haghighi, Yahya Sefidbakht, Khadijeh Shekoohi, and Abolfazl Ghaderian - Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts, 2015 [Электронный ресурс] - URL: https://www.researchgate.net/publication/327289075_Chemical_recycling_of_PET_wastes_with_different_catalysts.

18. Recent advances in chemical recycling of polyethylene terephthalate waste into value added products for sustainable coating solutions – hope vs . hype ... - Materials Advances (RSC Publishing) [Электронный ресурс] - URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/ma/d1ma01112j>.

19. Sci-Hub | Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). Industrial & Engineering Chemistry Research, 36(4), 1373–1383 | 10.1021/ie960563c [Электронный ресурс] - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.1021/ie960563c>.

20. Sunain Katoch Vinay Sharma P. P. Kundu Manab Bandhu Bera Optimization of PET Glycolysis Process by Response Surface Methodological Approach: A Two-Component Modelling Using Glycolysis Time and Temperature [Электронный ресурс] - URL: https://www.researchgate.net/publication/258404206_Optimization_of_PET_Glycolysis_Process_by_Response_Surface_Methodological_Approach_A_Two-Component_Modelling_Using_Glycolysis_Time_and_Temperature.

21. US20200056009A1 - Chemical recycling of polyethylene terephthalate by microwave irradiation - Google Patents [Электронный ресурс] - URL: <https://patents.google.com/patent/US20200056009A1/en>.

22. US3501420A - High purity polyester depolymerization products from polyester scrap by polish hydrogenation - Google Patents [Электронный ресурс] - URL: <https://patents.google.com/patent/US3501420A/en>.

23. US5958987A - Process for separating polyester from other materials - Google Patents [Электронный ресурс] - URL: <https://patents.google.com/patent/US5958987A/en>.

24. US6706843B1 - Method for separating and recovering dimethyl terephthalate and ethylene glycol from polyester waste - Google Patents [Электронный ресурс] - URL: <https://patents.google.com/patent/US6706843B1/en>.