Kemijsko recikliranje poli(etilen-tereftalata)

Dolčić, Ivona

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:243591

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Dolčić

KEMIJSKO RECIKLIRANJE POLI(ETILEN-TEREFTALATA)

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva:
doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT
prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT
izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar, FKIT

Zagreb, rujan 2017.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Ljerki Kratofil Krehula na mentorstvu i pomoći pri izradi diplomskog rada.

KEMIJSKO RECIKLIRANJE POLI(ETILEN-TEREFTALATA)

SAŽETAK

Kemijsko recikliranje (kemoliza) omogućuje potpunu depolimerizaciju poli(etilen-tereftalata) (PET-a) do monomera ili parcijalnu depolimerizaciju do oligomera. Jedna od vrsta kemijskog recikliranja je hidroliza. Hidrolizom PET-a nastaju tereftalna kiselina i etilen-glikol. Cilj ovoga rada bio je ispitati ovisnost temperature, vremena trajanja reakcije te količine kemikalija na stupanj depolimerizacije PET-a pri baznokataliziranoj hidrolizi.

Provedeno je osam reakcija pod različitim kombinacijama uvjeta. Korišten je PET od otpadnih boca plave boje, a reakcija je katalizirana natrijevim hidroksidom. Za svaki uzorak izračunat je maseni postotak oligomera, etilen-glikola i natrijevog tereftalata u odnosu na početnu masu uzorka PET-a. Svaki je uzorak, nakon hidrolize, karakteriziran FTIR spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom.

Iz rezultata je vidljivo da s povećanjem temperature, povećanjem količine katalizatora i produljenjem trajanja reakcije dolazi do depolimerizacije sve većeg udjela početnog uzorka. Za potpunu depolimerizaciju 1 grama PET-a potrebno je provoditi reakciju hidrolize u 50 ml EG-a uz 0,5 g NaOH na 190 °C te uz trajanje reakcije od 2 sata.

TGA i FTIR spektroskopija dokazale su depolimerizaciju uzoraka i dobivanje očekivanih produkata.

KLJUČNE RIJEČI

- poli(etilen-tereftalat)
- kemijsko recikliranje
- depolimerizacija
- hidroliza

CHEMICAL RECYCLING OF POLY(ETHYLENE-TEREPHTALATE)

SUMMARY

Chemical recycling (chemolysis) enables complete depolymerization of poly(ethylene-terephthalate) to monomers or partial depolymerization to oligomers. One of the methods of chemical recycling is hydrolysis. Hydrolysis of PET produces terephthalic acid and ethylene glycol. The aim of this thesis was to investigate the effects of temperature, reaction time and quantity of used chemicals on the degree of depolymerization of PET while conducting base catalyzed hydrolysis.

Eight reactions, with different combinations of laboratory conditions, were conducted. The PET sample that was used came from blue waste bottles, and the reactions were catalyzed with sodium hydroxide. A weight percentage of oligomers, ethylene glycol and disodium terephthalate, in relation to the weight of the PET sample, was calculated for every sample after a conducted reaction. Every sample was also characterized by FTIR spectroscopy and thermogravimetric analysis.

The results show that with the increase of temperature, increase in quantity of the catalyst and prolongation of reaction time, the mass fraction of the depolymerized initial sample increases. It takes 2 hours of hydrolysis in 50 ml of EG and 0,5 g of NaOH at 190 °C to completely depolymerize 1 gram of PET.

TGA and FTIR spectroscopy proved the depolymerization of PET and getting the products that were expected.

KEY WORDS

- poly(ethylene-terephthalate)
- chemical recycling
- depolymerization
- hydrolysis

SADRŽAJ

1. UVOD..... 1

2. OPĆI DIO..... 3

2.1. POLIMERI..... 3

2.2. POLI(ETILEN-TEREFTALAT)..... 3

2.2.1. Proizvodnja poli(etilen-tereftalata)..... 3

2.2.2. Svojstva poli(etilen-tereftalata)..... 4

2.3. POLIMERNI OTPAD..... 8

2.3.1. Gospodarenje polimernim otpadom..... 8

2.3.2. Recikliranje polimernih materijala..... 9

2.3.3. Recikliranje poli(etilen-tereftalata)..... 10

2.3.3.1. Priprema PET-a za recikliranje..... 10

2.3.3.2. Mehaničko recikliranje PET-a..... 12

2.3.3.3. Kemijsko recikliranje PET-a..... 14

2.3.3.4. Energijsko recikliranje PET-a..... 24

2.4. KARAKTERIZACIJA MATERIJALA..... 27

2.4.1. FTIR spektroskopija..... 27

2.4.2. Termogravimetrijska analiza..... 28

3. EKSPERIMENTALNI DIO..... 29

3.1. MATERIJALI..... 29

3.2. POSTUPAK DEPOLIMERIZACIJE..... 29

3.3. KARAKTERIZACIJA..... 31

3.3.1. FTIR spektroskopija..... 31

3.3.2. Termogravimetrijska analiza..... 31

4. REZULTATI I RASPRAVA..... 32

4.1. ANALIZA REZULTATA KEMIJSKIH REAKCIJA..... 32

4.2. KARAKTERIZACIJA..... 33

4.2.1. FTIR spektroskopija…….. 33

4.2.2. Termogravimetrijska analiza…… 40

5. ZAKLJUČCI……. 45

6. POPIS SIMBOLA……..……. 47

7. LITERATURA……... 48

8. ŽIVOTOPIS…… 50

1. UVOD

U današnje doba, s razvojem industrije i gospodarstva, raste i upotreba plastičnih materijala (polimera). Plastični materijali imaju mnogo prednosti nad prirodnim materijalima (dobri su električni i toplinski izolatori, otporni su na vodu i koroziju, lako se prerađuju...). Postoji mnogo različitih vrsta polimera raznovrsnih svojstava, a pogodni su i za kombinacije s drugim materijalima (kompoziti). Unatoč mnogim prednostima nad prirodnim materijalima, polimeri imaju jedan veliki nedostatak koji je pogotovo značajan danas kada ljudi postaju sve više ekološki osviješteni. Naime, iako postoje i biorazgradljivi polimeri, većina polimera koji se danas najviše koriste ne mogu se biološki razgraditi. Budući da primjena plastičnih materijala sve više raste, s njom raste i količina plastičnog otpada i problem njegovog zbrinjavanja postaje sve veći. Prioritet kod zbrinjavanja svake vrste otpada, pa tako i plastičnog, jest prvenstveno smanjenje količine otpada. Zatim slijedi recikliranje, spaljivanje te u krajnjem slučaju odlaganje.

Poli(etilen-tereftalat) (PET) jedan je od najvažnijih tehničkih polimera u posljednjih 20 godina zbog njegove široke upotrebe za ambalažne proizvode, ponajviše spremnike za tekućinu (boce). PET nije biološki razgradljiv, kao ni većina polimera, ali može se reciklirati raznim metodama. Metode recikliranja PET-a su mehaničko, kemijsko i energijsko recikliranje. Mehaničko recikliranje relativno je jednostavno, ali veliki nedostatak mu je smanjenje molekulske mase PET-a, tj. degradacija polimernih lanaca uslijed ponovne toplinske obrade. Energijsko recikliranje omogućuje dobivanje energije spaljivanjem plastičnog otpada što je vrlo učinkovit proces, no nailazi na veliki otpor javnosti zbog štetnih produkata koji mogu nastati spaljivanjem.

Kemijsko recikliranje (kemoliza) omogućuje potpunu depolimerizaciju PET-a do monomera ili parcijalnu depolimerizaciju do oligomera. Postoji više vrsta kemolize (metanoliza, hidroliza, glikoliza…) koje različitim postupcima razgrađuju PET do njegovih početnih komponenata koje se zatim koriste za ponovnu proizvodnju polimera. Dakle, kemijsko recikliranje rezultira dobivanjem sirovina, tj. kemikalija. Postupci kemolize, kao i ostali postupci recikliranja, imaju svoje nedostatke. Glavni nedostatak je neekonomičnost kemolize jer je, za sada, kemijski reciklirani PET skuplji od čistog PET-a zbog velikih utrošaka energije i kemikalija tijekom ovih postupaka. Budući da kemijsko recikliranje PET-a zahtijeva još mnogo istraživanja kako bi postalo ekonomski isplativo, upravo je ono izabrano

kao tema ovoga rada. Vrsta kemolize PET-a provedena u ovom radu bila je hidroliza. Hidroliza je depolimerizacija PET-a vodom, lužinom ili kiselinom do tereftalne kiseline i etilen-glikola uz visoke tlakove i temperature. Hidroliza je izabrana jer se može provesti u laboratorijskim uvjetima te može podnijeti PET s velikim udjelom nečistoća.

Cilj ovog rada bio je istražiti kako različiti uvjeti: temperatura, vrijeme trajanja reakcije i količina kemikalija utječu na iskorištenje PET-a pri hidrolizi, tj. alkalnoj depolimerizaciji.

2. OPĆI DIO

2.1. POLIMERI[1]

Polimeri su makromolekulni spojevi sastavljeni od istovrsnih ponavljanih jedinica. Sastoje se od dugih, savitljivih makromolekula koje stalno mijenjaju oblik i ne sadrže određen, za svaku polimernu vrstu jednak broj ponavljanih jedinica, mera, već taj broj mora biti dovoljno velik, da se s povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu, većina njegovih svojstava značajno ne mijenja. Polimeri mogu biti prirodni ili sintetski. Pretežito su organskog podrijetla i sastoje se uglavnom od ugljika, vodika, kisika, dušika i sl. Dobivaju se sintetskim metodama procesima polimerizacije ili modifikacijama prirodnih makromolekulnih tvari.

Makromolekule polimera mogu biti linearne, granate ili umrežene strukture. Oblik molekule određen je prostornim razmještajem atoma, a polimerne molekule zbog svoje makromolekulne prirode imaju velik broj strukturnih prostornih oblika. S obzirom na nadmolekulnu strukturu polimeri mogu biti:

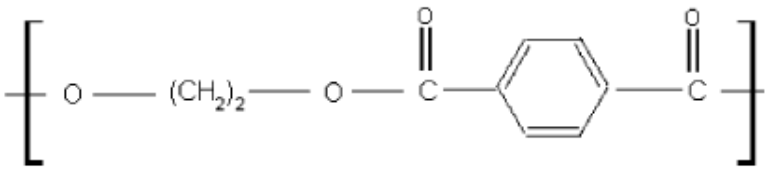
- amorfni - odsutnost bilo kojeg pravilnog poretka molekule; makromolekule u amorfnom stanju opisuju se modelom statističkog klupka kao skup isprepletenih makromolekula,
- kristalni - konfiguracijski regularne makromolekule s konformacijama velike geometrijske pravilnosti; struktura ponavljanih jedinica omogućava da se pojedini makromolekulni segmenti mogu međusobno pravilno poredati,
- kristalasti - sastavljeni od kristalnih i amorfnih područja, tj. područja s uređenim i savijenim lancima i područja s nasumce zapletenim lancima,
- kapljeviti kristalni - molekule orijentiranjem ne stvaraju kristalnu strukturu nego međufazu između trodimenzijske uređenosti kristala i uređenosti bliskog poretka kapljevina.

2.2. POLI(ETILEN-TEREFTALAT)[2]

2.2.1. Svojstva poli(etilen-tereftalata)

Čisti PET se smatra jednim od najvažnijih tehničkih polimera u zadnjih 20 godina zbog ubrzanog rasta njegove uporabe. Smatra se izvrsnim materijalom za mnogo primjena i u širokoj je upotrebi za proizvodnju spremnika za tekućine (boca). Ima odličnu vlačnu i udarnu čvrstoću, kemijsku otpornost, prozirnost, obradivost i umjerenu toplinsku stabilnost.

Komercijalni PET ima širok raspon intrinzičke viskoznosti [η] koji varira od 0,45 do 1,2 dl/g s indeksom polidisperznosti obično jednakim 2. Lanac PET-a smatra se krutim iznad stakliša (T_g) za razliku od većine ostalih polimera. Mala fleksibilnost lanca PET-a rezultat je prirode kratke etilenske grupe i prisutnosti *p*-fenilne grupe. Ova krutost lanca značajno utječe na svojstva PET-a povezana sa strukturom kao što su toplinski prijelazi.



Slika 1. Ponavljajuća jedinica PET-a

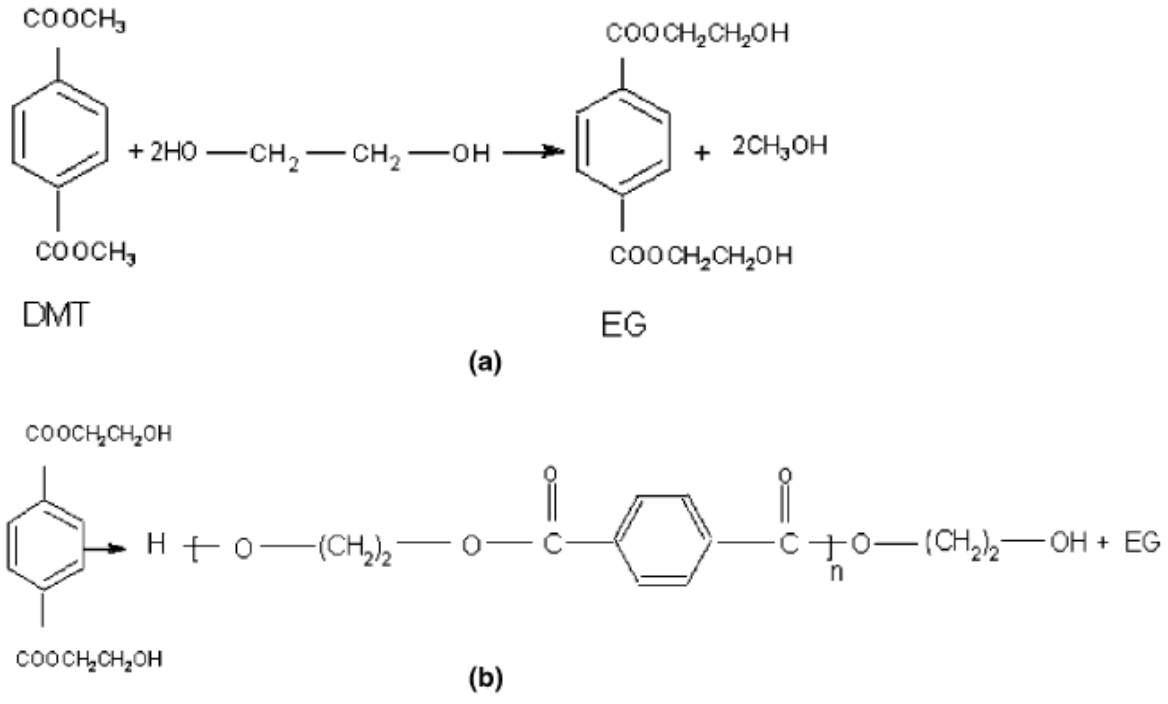
Komercijalni PET ima talište (T_m) između 255 i 265 °C. Staklište čistog PET-a varira od 67 do 140 °C. Toplinski prijelazi i kristaliničnost čistog PET-a analizirani su u nekoliko istraživanja. Zabilježen je zanimljivi fenomen u kojem čisti PET prolazi kroz višestruke endotermne prijelaze tijekom toplinske analize. Ovaj se fenomen pripisuje morfološkoj i strukturnoj reorganizaciji. S povećanjem temperature dobivaju se bolje kristalne strukture zbog reorganizacije manje savršenih kristala. Dobro je poznato da čisti PET ima vrlo sporu kristalizaciju. Brzim hlađenjem PET-a od taljevine do temperature iznad T_g dobiva se amorfni, prozirni PET. Polukristalinični PET dobiva se grijanjem čvrstog amorfnog PET-a do temperature iznad T_g i može se postići 30%-tna kristaliničnost. Brzina kristalizacije čistog PET-a ovisi velikim dijelom o temperaturi i postiže maksimum na temperaturi od 150 do 180 °C. Brzina kristalizacije ovisi i o drugim faktorima kao što je molekulska masa, prisutnost nukleacijskih agenasa, stupnju orijentacije lanca, prirodi polimerizacijskog katalizatora korištenog u prvotnoj proizvodnji PET-a i toplinskoj povijesti.

2.2.2. Proizvodnja poli(etilen-tereftalata)

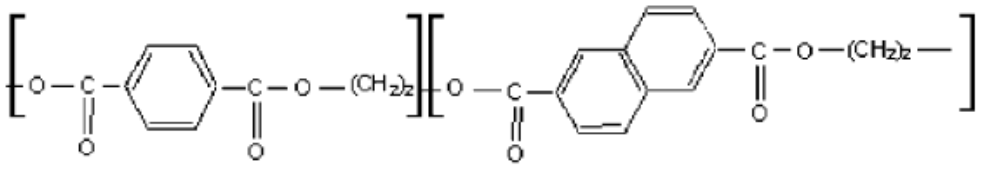
Sinteza PET-a

Proizvodnja PET-a uključuje dvije različite početne reakcije. Prva reakcija je reakcije esterifikacije gdje tereftalna kiselina (TPA) reagira s etilen-glikolom (EG) na temperaturi između 240 i 260 °C i tlaku između 300 i 500 kPa. Druga reakcija je reakcije

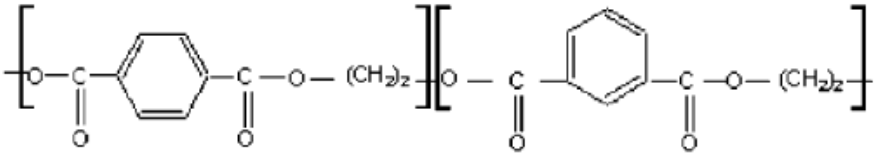
transesterifikacije gdje dimetil tereftalat (DMT) reagira s EG na 140 do 220 °C i 100 kPa. Transesterifikacija je preferirani proces zbog lakšeg pročišćavanja (slika 2.a). Produkt obje reakcije je bis(hidroksietil) tereftalat (BHET). Slijedi stupanj predpolimerizacije u kojem se BHET polimerizira do stupnja polimerizacije (*DP*) od najviše 30 (slika 2.b). Uvjeti predpolimerizacijske reakcije su 250 do 280 °C i 2 do 3 kPa. Treći stupanj je proces polikondenzacije gdje se *DP* dalje povećava do 100. Uvjeti procesa polikondenzacije su 270 do 290 °C i 50 do 100 Pa. Do ovog stupnja PET je pogodan za primjene koje ne zahtijevaju veliku molekulsku masu (*MW*) ili viskoznost kao što su vlakna i filmovi. Polimerizacija u čvrstom stanju (*SSP*) potrebna je za proizvodnju PET-a visoke molekulske mase. *SSP* se koristi za povećanje *DP* do 150 i povećanje molekulske mase. Uvjeti za provođenje *SSP* su 200 do 240 °C na 100 kPa i 5 do 25 h. Proizvođači čistog PET-a zadnjih godina imaju tendenciju proizvoditi PET kopolimere kao što je PET modificiran izoftalnom kiselinom umjesto PET homopolimera. PET boce obično su napravljene od kopolimera PET-a zbog njegove manje kristaliničnosti, poboljšane rastezljivosti, bolje obradivosti i bolje prozirnosti. Neki od najvažnijih kopolimera PET-a prikazani su na slici 3.



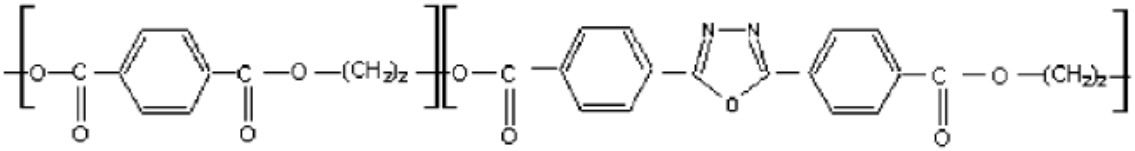
Slika 2. Reakcije sinteze PET-a: (a) transesterifikacijska reakcija i (b) reakcija kondenzacije



Poli(etilen-tereftalat)-ko-(etilen 2,6-naftalat) [PET/PEN]



Poli(etilen-tereftalat)-ko-(etilen izoftalat) [PET/PEI]



Poli(etilen-tereftalat)-ko-(etilen 2,5-bis(4-karboksifenil)1,3,4-oksadiazol)) [PET/PEOD]

Slika 3. Neki od najbitnijih kopolimera PET-a

Primjena i prerada PET-a

PET se široko koristi za proizvode kao što su boce i ostala ambalaža, električki i elektronički instrumenti, automobilski proizvodi, kućanski aparati, rasvjeta, električni alati, oprema za rukovanje materijalima i sportska oprema. PET filmovi i vlakna najstarija su primjena PET-a. PET filmovi koriste se za fotografski film, X-ray listove, pakiranje hrane i trake za snimanje. PET se koristi i kao električni izolator. Izolacijska svojstva PET-a dobra su zbog velikih ograničenja orijentacije dipola na sobnoj temperaturi koja je puno ispod temperature prijelaza. PET vlakna jedna su važna primjena PET-a i proizvode se istiskivanjem rastaljenog PET-a kroz sitne rupe na kalupu. Čvrstoća vlakna postiže se upotrebom sile da bi se poravnali lanci kroz jednoosno rastezanje. Čisti PET proizvodi se s različitim specifikacijama jer različite primjene zahtijevaju različita svojstva. PET granule mogu se prerađivati na mnogo načina ovisno o primjeni i zahtjevima za krajnji produkt. Glavni procesi prerade PET-a su ekstruzija, injekcijsko prešanje i modeliranje puhanjem.

Ekstruzija

Ekstruzija je najstariji i najjednostavniji način prerade PET-a. Najčešći ekstruzijski procesi su ekstruzijsko modeliranje i ekstruzija za proizvodnju pjene.

Ekstruzijsko modeliranje je proces gdje se rastaljeni PET ekstrudira u kalup gdje se ostavlja da poprimi oblik kalupa i zatim reže u modelirani predmet. Ekstruzijsko modeliranje PET-a obično se koristi za proizvodnju većih predmeta. PET se također lako ekstrudira radi proizvodnje filmova, listova, cijevi i monofilamenta.

Ekstruzijski procesi mogu se koristiti za proizvodnju PET pjene. Multifunkcionalni modifikatori dodaju se PET-u da bi se postigao visoko razgranati PET visoke molekulske mase što omogućava proizvođačima proizvodnju PET pjene ekstruzijskim procesom.

Injekcijsko prešanje

Čisti PET ima malu vrijednost kada se injekcijski preša. Injekcijski prešani PET ima loša mehanička svojstva zbog ograničene kristalizacije, koja se pripisuje visokom staklištu PET-a, koja se može dogoditi tijekom hlađenja nakon injekcijskog prešanja. Mnogi istraživači i tvrtke napravili su poboljšanje dodatkom nukleacijskih agenasa i/ili povećanjem temperature prešanja i do 140 °C da bi se potaknula kristalizacija.

Modeliranje puhanjem

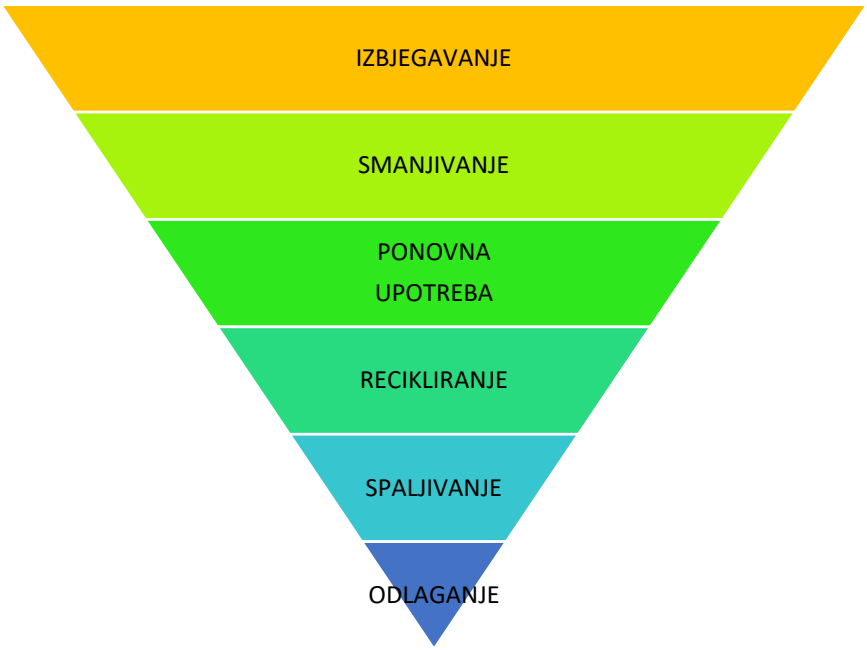
Modeliranje puhanjem PET-a opsežno se koristi za proizvodnju boca. Proces modeliranja puhanjem započinje ubrizgavanjem PET-a u hladni kalup da bi se dobila amorfna predforma. Kod injekcijskog modeliranja puhanjem u jednom stupnju, predforma se direktno prenosi u jedinicu za upuhavanje zraka gdje se predforma rasteže i upuhuje u kalup. Kod injekcijskog modeliranja puhanjem u dva stupnja, predforma se ponovno zagrijava do oko 10 °C iznad T_g i onda upuhuje u kalup u drugoj jedinici za upuhavanje zraka. Prozirna i transparentna predforma dobar je pokazatelj uspješnog procesa injekcijskog modeliranja puhanjem.

2.3. POLIMERNI OTPAD

2.3.1. Gospodarenje polimernim otpadom[3]

Gospodarenje otpadom bitno je pitanje u zaštiti okoliša. Problemi gospodarenja otpadom postali su sve veći s razvojem gradova i industrijalizacijom. Gospodarenje otpadom je ekonomično i po okoliš razumno upravljanje cjelokupnim životnim vijekom otpada. Pod tim se podrazumijeva briga o otpadu koji nastaje u svim fazama nastajanja proizvoda te odlaganje nakon upotrebe.

Količine plastičnog otpada porasle su s porastom primjene plastičnih materijala, a time je i porastao problem njegovog zbrinjavanja. Uspješno gospodarenje polimernim otpadom dovodi do smanjenja onečišćenja, ali i ekonomske dobiti. Kako bi se smanjilo nastajanje otpada potrebna je suradnja vlade i industrije za donošenje jedinstvene i efikasne politike o gospodarenju polimernim otpadom. Osnovni principi zaštite okoliša vezani uz gospodarenje otpadom prikazani su na slici 4. Dijelovi takozvane 'piramide prioriteta' su: a) izbjegavanje upotrebe toksičnih tvari u procesima proizvodnje, b) smanjenje upotrebe prirodnih resursa, c) ponovna upotreba proizvoda, d) recikliranje, e) energetski oporavak i f) minimalno odlaganje.



Slika 4. 'Piramida prioriteta' u postupanju tijekom gospodarenja otpadom

Postupci pripreme polimernih materijala za gospodarenje i recikliranje uključuju:

- Predobradu plastike za recikliranje
    - Prikupljanje
    - Razdvajanje
    - Pranje
    - Usitnjavanje
- Recikliranje (produkata i energije)
    - Mehaničko recikliranje
    - Kemijsko recikliranje
    - Energijsko recikliranje
    - Biorazgradnja
- Odlaganje

2.3.2. Recikliranje polimernih materijala[3]

Glavni ciljevi recikliranja polimernih materijala su: smanjivanje upotrebe prirodnih resursa, smanjivanje količine otpada, ekonomska dobit te zaštita okoliša. Međutim, ako je potrošnja kod recikliranja veća od potrošnje za primarnu proizvodnju tada recikliranje nije niti ekološki niti gospodarski isplativo. U tu potrošnju ubraja se i potrošnja energije za sakupljanje i prijevoz otpada što znači da je potrebno pažljivo isplanirati zbrinjavanje polimernog otpada.

Pojam recikliranje označava ponovnu upotrebu plastičnog otpada što podrazumijeva vraćanje polimera u proizvodni ciklus, depolimerizaciju, iskorištenje energije koja se dobije spaljivanjem otpada ili uključivanje otpada u biološki ciklus ugljika u prirodi. Načini recikliranja plastičnog otpada su:

- mehaničko recikliranje
- kemijsko recikliranje
- energijsko recikliranje
- otopinsko recikliranje
- biorazgradnja – kompostiranje.

Reciklirani polimer karakterizira se određivanjem fizikalno – mehaničkih svojstava kao što su: temperatura taljenja, staklište, prekidna čvrstoća, modul elastičnosti te žilavost.

2.3.3. Recikliranje poli(etilen-tereftalata)

2.3.3.1. Priprema PET-a za recikliranje

Separacija flotacijom

Mljevene pahulje mogu se odvojiti u vodenoj kupki na osnovu razlika u gustoći. PET koji ima specifičnu gustoću 1,30 – 1,36 g/cm^3 tone, zajedno s PVC-om, dok ostale polimerne komponente u bocama kao što su HDPE, PP i EVA plutaju. Za uklanjanje PVC-a od PET-a izumljeni su sofisticirani procesi koji uključuju sortiranje boca pomoću analize infracrvenim ili X-zrakama i sortiranje pahulja prema boji.

Pranje

Značajni korak u recikliranju PET boca je uklanjanje papira, ljepila i nečistoća. Papirnate etikete mogu se ukloniti ciklonskim odvajanjem i ispiranjem vodom. Preostalo ljepilo mora se odvojiti pranjem budući da i u tragovima može uzrokovati smeđi ton kod polimera, dok čestice kao što su prašina, aluminij i papir daju pjegavi izgled. Prozirni reciklirani PET ima najveću vrijednost i zato je od iznimne važnosti da se izbjegne bilo kakva obojenost. Zbog toga se reciklirane pahulje obično odvajaju prema boji da bi se uklonile obojene nečistoće. Različiti drugi procesi patentirani su za čišćenje PET-a uključujući korištenje ekstrakcije superkritičnom tekućinom, propilen glikola i raznih otapala. Korištenje propilen glikola u kombinaciji s visokim temperaturama i visokim vakuumom obećavajuća je metoda za pročišćavanje PET-a.

Uobičajeni proces pranja i separacije PET-a poznat je kao 'mokri proces'. Mokri proces uključuje: (i) granulaciju; (ii) uklanjanje papirnatih i plastičnih etiketa ciklonskim odvajanjem; (iii) pranje radi uklanjanja ljepila i ostataka; (iv) separaciju čepova flotacijom; i (v) separaciju aluminija elektrostatskim separatorima.

a) Pranje vodom

Pranje PET-a vodom može se sastojati od dva stupnja, vrućeg pranja na 80 °C te hladnog pranja. Voda za vruće pranje sadrži 2% NaOH i deterdžent. Ovaj se proces u dva stupnja preferira jer je važno da ne ostane lužnatih tvari za pranje kao što je NaOH u opranom PET-u. Lužnati ostaci mogu katalizirati hidrolizu PET-a što dovodi do smanjenja intrinzičke viskoznosti polimera tijekom prerade i može dovesti do nastajanja karboksilnih kiselina kao krajnjih grupa koje dalje kataliziraju hidrolizu. Ove lužnate tvari mogu ostati zarobljene između granula PET-a i iako reciklirani PET može izgledati čisto i biti u skladu sa specifikacijama za intrinzičku viskoznost, ekstruzija koja mu slijedi dovodi do rapidnog kidanja lanaca i materijala s lošim vrijednostima intrinzičke viskoznosti.

Još jedan kritični korak nakon pranja je sušenje. PET se mora osušiti do manje od 20 ppm-a vode budući da zaostala vlaga uzrokuje hidrolitičku degradaciju tijekom visokotemperaturnih procesa izrade koji slijede kao što su ekstruzija i termoformiranje.

Iako će, nakon pranja PET-a deterdžentom i lužnatom otopinom, mehaničko recikliranje proizvesti čisti polimer, ne smatra se prikladnim za primjenu u kontaktu s hranom, posebno kod tekućih prehrambenih proizvoda.

Za uspješno pranje ključno je dobro miješanje. Zaostali adhezivi uklanjaju se struganjem jedne pahulje o drugu. Zato je proces mljevenja kritičan za uspješno uklanjanje adheziva jer veličina i oblik čestica uvelike ovise o procesu mljevenja.

b) Pranje otapalima

Pranje otapalima može biti potrebno za uklanjanje adheziva koji se ne otapaju pri konvencionalnom pranju vodom.[4] Nađeno je da je tetrakloretilen (TCE) prikladan za uklanjanje ostataka ljepila s PET-a. Heksan je također prikladan i možda i preferiran pred TCE-om budući da je relativno neotrovan; međutim, heksan je zapaljiv. Pahulje polimera se tretiraju TCE-om u ekstraktoru na 80 °C. Testirana otapala ostavljaju malo zaostalih nečistoća u polimeru i relativno su niske toksičnosti što omogućava laku obradu. Efikasnost TCE-a u čišćenju PET-a prikazana je činjenicom da su dobivene pahulje bezbojne i blistavog izgleda.[5] Dobra prozirnost recikliranog PET-a ukazuje na efikasno uklanjanje ljepila.[4]

Ekstraktori čvrsto-tekućim otapalom široko se koriste kod ekstrakcije ulja iz sjemenki i ova se tehnologija pokazala prenosivom na PET. Budući da TCE stvara azeotrop s vodom, može se lako ukloniti od polimera.[6]

Treba napomenuti da u komercijalnoj upotrebi pranje PET-a otapalima kod recikliranja gotovo i ne postoji.[4]

Pročišćavanje otapanjem i taloženjem

Korištene PET boce odvojene od polietilenskih čepova i polipropilenskih etiketa mogu se otopiti u prikladnim otapalima (npr. benzilna kiselina, mješavina fenol/tetrakloretan (PTCE) ili *o*-klorfenol (OCP)) nakon čega slijedi taloženje čistog polimera u metanolu. Odvojeni polimer zatim se može podvrgnuti polikondenzaciji u čvrstom stanju da bi mu se povećala molekulska masa do korisne vrijednosti. Otapanje/taloženje otpadnog PET-a omogućuje proizvodnju PET-a s velikom površinom što povećava učinkovitost polikondenzacijskog procesa.[7]

Treba napomenuti da do danas ne postoje komercijalni procesi recikliranja PET-a bazirani na otapanju i taloženju budući da cijena takvog procesa nadmašuje vrijednost proizvoda.[4]

2.3.3.2. Mehaničko recikliranje PET-a

PET pahulje mogu biti ponovno obrađene u granule konvencionalnom ekstruzijom. Međutim, i voda i tragovi kiselih nečistoća uzrokuju kidanje lanaca koje vodi do smanjenja molekulske mase recikliranog polimera.

Smanjenje intrinzičke viskoznosti

Smanjenje molekulske mase PET koje prati njegovu ponovnu obradu manifestira se padom intrinzičke viskoznosti zbog toplinske i hidrolitičke degradacije polimernih lanaca. Kao rezultat toga, reciklirani PET obično ima intrinzičku viskoznost od 0,68 do 0,72 dl/g u usporedbi s čistim PET-om koji ima u prosjeku 0,80 dl/g.

Prednosti

i. U usporedbi s kemijskim recikliranjem, procesi mehaničkog recikliranja PET-a relativno su jednostavni, zahtijevaju niže investicije, koriste konvencionalnu opremu, fleksibilni su što se tiče količine ulazne sirovine i imaju malo utjecaja na okoliš.

Nedostaci

i. Glavni problem kod mehaničkog recikliranja PET-a je smanjenje viskoznosti zbog toplinske i hidrolitičke degradacije.
ii. Mehaničkim recikliranjem mogu nastati ciklički i linearni oligomeri koji mogu utjecati na svojstva krajnjeg proizvoda.
iii. Mehaničkim recikliranjem povećava se brzina kristalizacije PET-a. To se pripisuje kombiniranom utjecaju smanjenja molekulske mase, nukleacije čestica nečistoće i povećanom udjelu cikličkih oligomera koji djeluju kao nukleanti.
iv. Nečistoće kao što su PVC, PVDC, ljepila, EVA, papir itd. stvaraju kisele komponente koje kataliziraju hidrolizu esterskih veza PET-a tijekom toplinske obrade.
v. Velika prepreka u recikliranju otpadnog PET-a je žućenje polimera. Žuta boja posljedica je intramolekularnog umrežavanja i oksidacijskih reakcija. Žućenje je ozbiljan problem za PET koji se planira ponovno koristiti za izradu boca.

Strategije za zadržavanje intrinzičke viskoznosti tijekom prerade

Postoje različite strategije koje sprječavaju smanjenje viskoznosti tijekom ponovne obrade PET-a. To su: intenzivno sušenje, prerada uz otplinjavanje pod vakuumom, proširenje lanca, povećanje čvrstoće taljevine te dodatak fosfita.[4]

Svojstva mehanički recikliranog PET-a

Razlike u svojstvima mehanički recikliranog PET-a u usporedbi s čistim PET-om (tablica 1.) mogu se pripisati uglavnom dodatnoj toplinskoj povijesti koju ima reciklirani materijal, koja rezultira smanjenjem molekulske mase, povećanjem broja karboksilnih kiselina kao krajnjih grupa, povećanjem obojenja i razine acetaldehida.[8]

Tablica 1. Usporedba svojstava čistog i mehanički recikliranog PET-a[8]

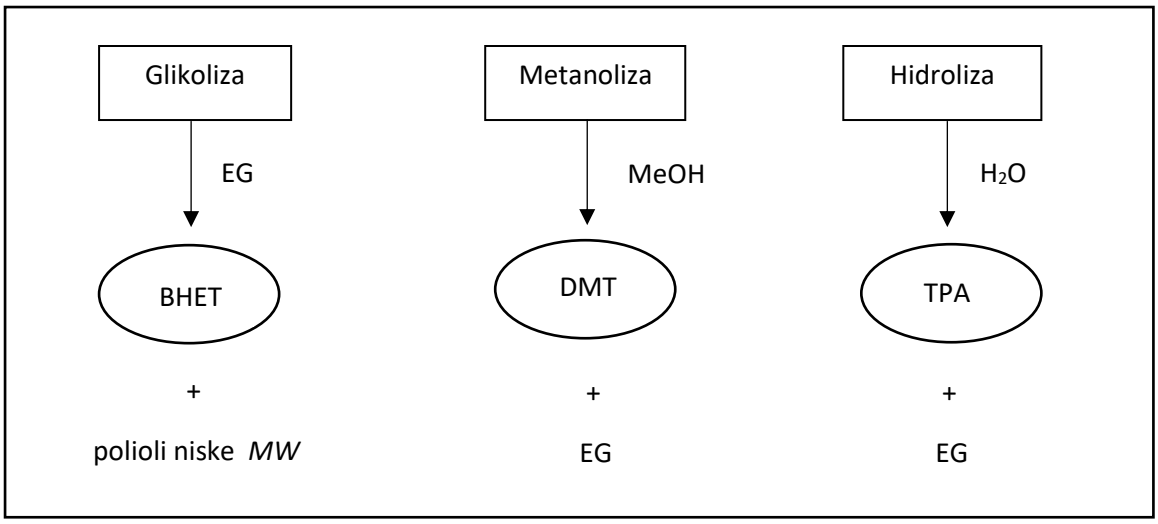
Svojstvo	Čisti PET	Reciklirani PET
Intrinzička viskoznost (dl/g)	0,72 – 0,84	0,46 – 0,76
Boja (žutoća)	0 – 1,5	0,4 – 4,0
Talište (°C)	244 – 254	247 – 253
COOH (eq/10^6 g)	11 – 26	22 – 32
Acetaldehid	1,2 – 5.5	9,9 – 10,7

Reciklirani PET ima uži izbor procesnih uvjeta od čistog PET-a jer reciklirani materijal ima nižu temperaturu kristalizacije. Niža temperatura kristalizacije recikliranog PET-a povezana je uglavnom s prisutnošću heterogenog materijala kao što su čestice nečistoća.

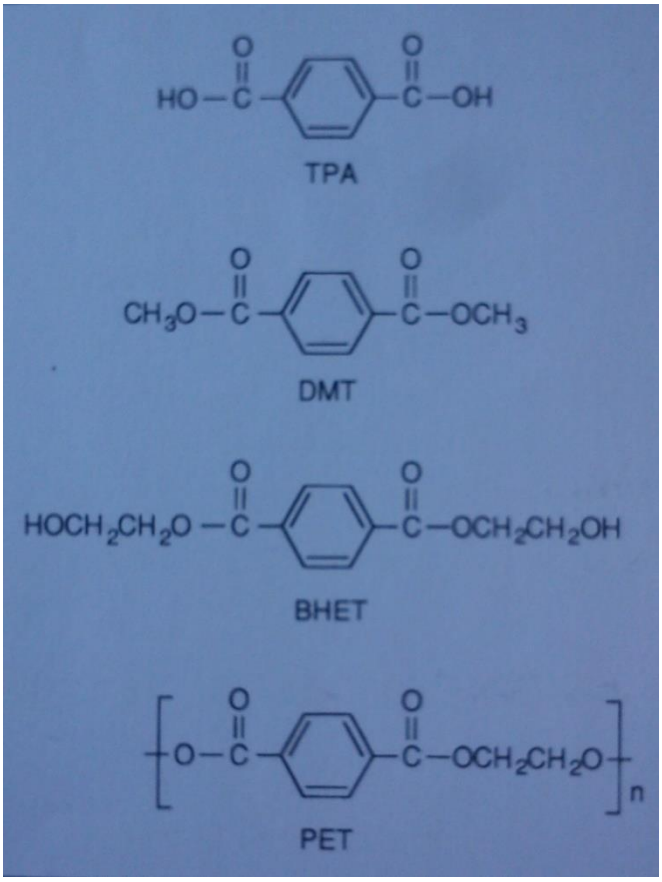
Efekt hidrolize uglavnom je veći kod recikliranih ljuski PET-a nego kod peleta čistog PET-a budući da veća specifična površina pahulja omogućava apsorpciju veće količine vlage.[4]

2.3.3.3. Kemijsko recikliranje PET-a[4]

Kemijsko recikliranje PET-a omogućuje uklanjanje nečistoća vezanih za polimerni lanac pročišćavanjem monomera i oligomera. Kemijsko recikliranje može rezultirati potpunom depolimerizacijom do monomera ili parcijalnom depolimerizacijom do oligomera. Slika 5. sumira glavne reakcije kemolize korištene kod recikliranja PET-a dok slika 6. prikazuje strukture glavnih produkata kemolize koji se mogu koristiti kao početni produkti u proizvodnji novog PET-a. Kemijska sredstva koja se mogu koristiti za depolimerizaciju PET-a uključuju vodu (hidroliza), metanol (metanoliza), etilen-glikol ili dietilen-glikol (glikoliza) i butandiol (dioliza). Osnovni katalizatori obično se koriste za hidrolizu ili estersku izmjenu. Nakon depolimerizacije, dobivaju se monomeri i/ili oligomeri koji se ponekad pročišćuju vakuumskom destilacijom, i repolimeriziraju s etilen-glikolom kako bi se dobio čisti PET.



Slika 5. Pojednostavljeni pregled glavnih procesa kemolize PET-a (DMT = dimetil tereftalat; TPA = tereftalna kiselina; BHET = bis-(hidroksietil) tereftalat; EG = etilen-glikol; MeOH = metanol; *MW* = molekulska masa)



Slika 6. Strukture tvari dobivenih depolimerizacijom PET-a

Glavni depolimerizacijski procesi koji su dosegli komercijalnu uporabu su glikoliza i metanoliza. Međutim, druge metode kao što je hidroliza i amonoliza opsežno su istražene.

Ovi procesi kemijskog recikliranja zajednički se nazivaju kemolizom. Odabir najprikladnije tehnike recikliranja ovisi o kvaliteti dostupne sirovine i vrsti traženog finalnog produkta. Različite vrste kemijskog recikliranja PET-a u suštini se razlikuju u čistoći i konzistenciji intermedijera koje proizvode.

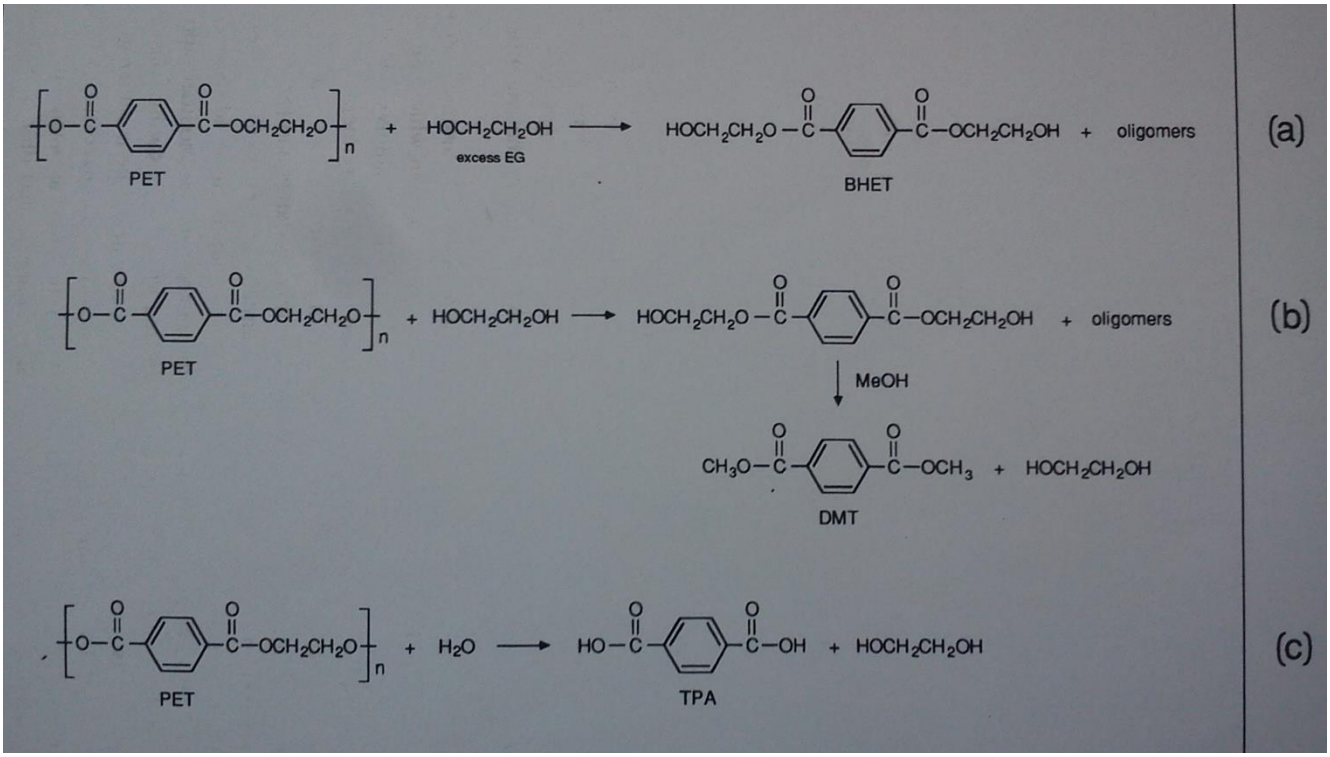
Nedostaci kemolize

i. Iako može biti korišten u kontaktu s hranom, nema ekonomskog razloga za korištenje kemijski recikliranog PET-a ako je skuplji nego čisti PET. Relativni trošak ovisi o cijeni sirovog materijala, kapitalne investicije i veličini pogona.
ii. Reciklirani PET sadržava nekoliko komonomera osim tereftalne kiseline i etilen-glikola koji povećavaju kemijsku heterogenost recikliranog materijala.
iii. Budući da kemijskim recikliranjem PET-a nije moguće proizvesti intermedijere pri ekonomski konkurentnim cijenama, ono se uglavnom koristi kako bi se bilo u skladu s propisima koji zahtijevaju određeni minimum recikliranog sadržaja.
iv. Proračunato je da bi postrojenja za depolimerizaciju PET-a trebale minimalni protok od $1.5*10^4$ tona godišnje da bi bile ekonomski isplative. Specifična minimalna količina varira s korištenom tehnologijom.

Glikoliza

Kinetika glikolitičke depolimerizacije PET-a proučavana je na temperaturama u području 190° - 240 °C i zaključeno je da je glikoliza drugog reda s obzirom na etilen-glikol i da je etilen-glikol reaktant i katalizator u reakciji glikolize. Utvrđeno je da cinkovi spojevi imaju katalitičko djelovanje na glikolizu PET-a ispod 245 °C. Glikoliza PET pahulja provodi se pod tlakom na temperaturama u području 180° - 220 °C kako bi se dobili BHET i oligomeri. Reakcija glikolize obično se provodi pod slojem inertnog plina (npr. N_2) da bi se spriječila oksidacija dobivenih poliola. Glikolizom PET-a nastaje 'pravi' monomer poliesterske kondenzacije, bis-hidroksi-etiltereftalat (BHET), zajedno s oligomerima (n = 2 -10) (slika 7.a). Budući da je BHET voštana krutina s relativno visokim talištem, nije ga lako pročistiti destilacijom (za razliku od DMT-a koji nastaje metanolizom). Pročišćavanje BHET-a obično se postiže filtracijom taljevine pod tlakom da bi se uklonile fizikalne nečistoće. Tome slijedi obrada aktivnim ugljikom da bi se selektivno desorbirale nečistoće odgovorne za lošu boju i također promotori oksidativne degradacije.

.



Slika 7. Mehanizmi kemolize PET-a: (a) glikoliza, (b) metanoliza i (c) hidroliza

Prednosti

i. Glikoliza se može lako integrirati u konvencijalno postrojenje za proizvodnju PET-a i dobiveni se BHET može miješati s čistim BHET-om. Međutim, velik je rizik od kontaminacije i mora se postupati vrlo oprezno da bi se osigurala konzistentna kvaliteta dobivenog BHET-a.

Nedostaci

i. Budući da je glikoliza samo parcijalna depolimerizacija do intermedijera BHET-a, ne uklanjaju se pigmenti i bojila. Za razliku od metanolize kod koje se PET pretvara u DMT i bojila se mogu ukloniti te se može proizvesti prozirni čisti PET.
ii. Glikoliza nije prikladna za uklanjanje niskih razina kopolimera.
iii. Glikoliza se razlikuje od ostalih procesa kemolize jer ne dovodi do formacije izoliranog kemijskog spoja; umjesto toga, u ovom procesu se dobiva BHET zajedno s višim oligomerima. Nadalje, reakcijska smjesa dobivena glikolizom PET-a teško se

pročišćava konvencijalnim metodama kao što je kristalizacija i destilacija, stoga je BHET teško izolirati za pročišćavanje.

iv. Glikoliza je najprikladnija za recikliranje otpada iz industrije. Da bi se uspješno koristila za recikliranje otpada nakon upotrebe, potrebna je pažljiva kontrola čistoće otpadnih boca i dobiveni monomer mora biti miješan s čistim monomerom prije repolimerizacije. Tako je glikoliza preferirana opcija kada je PET sirovina poznate povijesti i visoke kvalitete.

Metanoliza

Metanoliza je alkoholiza PET-a (dok se parcijalna alkoholiza naziva glikolizom). Metanoliza PET-a rezultira stehiometrijskim nastajanjem dimetil tereftalata (DMT) i etilen-glikola (EG) (slika 7.b). Proces uključuje dvije faze: prvo se PET otapa i prolazi kroz parcijalnu glikolizu nakon koje slijedi metanoliza i nastaju DMT i EG. Nastali DMT pročišćava se kristalizacijom i destilacijom. Metanoliza PET ljuski provodi se na temperaturama oko 200 °C i pri visokim tlakovima. Nastali DMT pročišćava se destilacijom čime se uklanjaju svi fizikalni onečišćivaći i nastaje tvar visoke čistoće. 1991. Eastman Co. patentirali su unaprijeđeni proces metanolize. Kod ove metode, umjesto taljenja ulazne struje PET-a i dodavanja metanola u rastaljeni parcijalno glikolizirani polimer, koristi se modificirani pristup. Prvo se ulazna struja PET-a otapa u glikoliziranom PET-u čime se značajno štedi energija. Zatim se dodaje metanol u obliku pregrijane pare, a ne kao tekućina. Reakcijska se smjesa drži na niskim tlakovima da bi metanol ostao u tekućem stanju jer se nastali DMT uklanja u obliku pare. Budući da se esteri i alkoholi uklanjaju u obliku pare, može se tolerirati PET s više onečišćenja nego kod konvencionalne metanolize u tekućoj fazi. Metanoliza se trenutno uspješno koristi za recikliranje otpadnog PET-a. Tipične sirovine za metanolizu uključuju korištene filmove, industrijski otpad, otpadna vlakna i otpadne boce.

Prednosti

i. Budući da je lakše pročišćavati DMT nego BHET, u procesu metanolize može se koristiti PET niže kvalitete nego u procesu glikolize.
ii. DMT nastao iz recikliranih korištenih spremnika pića iste je kvalitete kao čisti DMT.
iii. Etilen-glikol i metanol lako se odvajaju i recikliraju.
iv. Metanolizom se mogu reciklirati zelene PET boce čime se dobiva DMT i EG te se može proizvesti novi, prozirni PET.

Nedostaci

i. Metanoliza je skuplja od glikolize. Međutim, budući da je metanoliza tolerantnija na onečišćenja, relativno visoke cijene kemijskih procesa poništavaju se relativno niskim cijenama sirovine.
ii. Reakcijski produkti metanolize korištenog PET-a uključuju smjesu glikola, alkohola i derivata ftalata. Njihova separacija i pročišćavanje čine metanolizu skupim procesom. Osim DMT-a koji je glavni produkt, da bi proces bio ekonomičan moraju se izdvojiti i metanol, EG, DEG, DMI i CHDM (1,4-cikloheksan dimetanol). Uz to, moraju se zbrinuti otpadne struje katalizatora, bojila i onečišćenja.
iii. Proces metanolize može tolerirati širok spektar onečišćenja; međutim, voda je štetna jer truje katalizator i formira različite azeotrope. Također, voda utječe na parametre topljivosti što otežava separaciju reakcijskog produkta.
iv. Glavni produkt metanolize je DMT; međutim, većina današnje proizvodnje PET-a bazirana je na pročišćenoj tereftalnoj kiselini (TPA). Konverzija PET-a do DMT-a nakon čega slijedi hidroliza do TPA povećava cijenu procesa metanolize. Trenutno metanoliza nije ekonomična u usporedbi s proizvodnjom čistog DMT-a.
v. Osnovna poteškoća kod metanolize je nabava dovoljnih količina PET boca da bi se omogućila kontinuiranost procesa i da bi se kompenzirala velika početna investicija u proizvodni pogon.

Hidroliza

Hidroliza se oslanja na korištenje visokih tlakova i temperatura da bi se depolimerizirao PET do tereftalne kiseline i etilen-glikola (slika 7. c). Komercijalno, hidroliza nije u širokoj upotrebi za proizvodnju recikliranog PET-a zbog visoke cijene povezane s pročišćavanjem reciklirane tereftalne kiseline. Hidroliza PET pahulja vodom može biti kiselo katalizirana (mineralnim kiselinama) ili bazno katalizirana (NaOH). Produkt hidrolize – sirova tereftalna kiselina pročišćuje se aktivnim ugljikom, kako bi se maknule kromoforne nečistoće, i zatim rekristalizacijom iz otopine (obično octena kiselina) da bi se dobila rafinirana tereftalna kiselina koja ima čistoću usporedivu s komercijalnom tereftalnom kiselinom.

Prednosti

Proces hidrolize može podnijeti PET s do 40 % onečišćenja.

Nedostaci

i. Ekonomičnost procesa uvelike ovisi o količini, čistoći i tržištu za krajnje produkte.
ii. Teško je pročistiti tereftalnu kiselinu iz reakcijske smjese jer ima nisku topljivost i mali tlak para. Da bi se dobila tereftalna kiselina zadovoljavajuće čistoće za korištenje direktno u sintezi PET-a, mora se kristalizirati više puta. Iako je višestruka kristalizacija tereftalne kiseline moguća, povećavaju se troškovi.
iii. Tereftalna kiselina mora biti 'skrojena' da bi se spremno miješala s etilen-glikolom kako bi se dobile mješavine i emulzije određene viskoznosti koje se mogu koristiti u modernim direktnim esterifikacijskim postrojenjima.
iv. Depolimerizacijska reakcija u kojoj se koristi NaOH mora biti neutralizirana jakom mineralnom kiselinom (npr. sumpornom kiselinom) da bi se dobila kruta tereftalna kiselina. Ovaj korak proizvodi velike količine neutralizacijskog ostatka (tj. natrijevog sulfata) za kojeg se treba naći tržište. Uz to postoji i rizik od zagađenja polimera ionima alkalnih metala (sumporom ili kalijem).
v. Neutralizacijska kiselina razgrađuje i papir i neke pigmente te nastaju nusprodukti koje je teško odvojiti od PET-a.
vi. U usporedbi s glikolizom i metanolizom, hidrolitička depolimerizacija PET-a spor je proces.

Bazno katalizirani procesi hidrolize

a) Natrijev hidroksid

U ovom procesu, otpadni PET se dodaje u vodenu otopinu NaOH čime nastaje EG i toplinski stabilna sol (dinatrijev tereftalat). Zatim se smjesa zagrijava do najviše 340 °C da bi se dobio EG destilacijom. Visoka temperatura također reducira organske nečistoće do CO_2 i vode. Toplinska stabilnost tereftalatne soli je centralno svojstvo ovog procesa koje ga razlikuje od ostalih metoda kemijskog recikliranja. Tereftalna kiselina se izolira iz soli i pročišćuje na atmosferskom tlaku i temperaturi od samo 100 °C. Glavna prednost ovog procesa je ta da tolerira jako onečišćeni PET kao što je magnetska vrpca ili metalizirani PET film koji sadržava visoke razine metalnih oksida.

b) Oksidacija etilen-glikola

Ovaj proces uključuje konverziju PET-a do TPA i oksalne kiseline u koncentriranoj otopini NaOH. Prvo se PET potpuno hidrolizira do TPA i EG zagrijavanjem u vodenoj otopini NaOH

na 250 °C. Zatim se, uvođenjem kisika, EG pretvara u oksalnu kiselinu i CO_2. Budući da je natrijev tereftalat nastao u koncentriranoj NaOH stabilan na oksidaciju, prinos TPA je 100%. S druge strane, EG se pretvara u oksalnu kiselinu bazno kataliziranom oksidacijom i maksimalni prinos oksalne kiseline je samo 60,7%.

$$HOCH_2CH_2OH + 2O_2 \rightarrow HOOC - COOH + 2H_2O$$

Reakcija se dovodi do nastajanja oksalne kiseline kako bi se povećala ekonomičnost procesa budući da je oksalna kiselina skuplja nego EG. Krajnja smjesa produkata je bezbojna čak i kad se koriste zelene PET boce što ukazuje na to da proces može uspješno oksidirati zeleno bojilo u PET-u.

Kiselo katalizirani procesi hidrolize

Hidroliza PET-a može biti katalizirana kiselinama kao što je sumporna ili dušična kiselina.

a) Proces sa sumpornom kiselinom

Hidroliza PET-a u prisutnosti jake sumporne kiseline (> 14,5 M) rezultira nastankom TPA. Ovaj proces se pokazao veoma skupim zbog potrebe za recikliranjem velikih količina koncentrirane sumporne kiseline i pročišćivanjem EG od sumporne kiseline. Postoji i unaprijeđeni proces hidrolize u kojemu se koristi 7 M sumporna kiselina koji daje dobar prinos TPA i EG. Nakon reakcije, TPA se odvaja od neizreagiranog PET-a otapanjem u 5 M amonijaku.

b) Proces s dušičnom kiselinom

Ovo je novi proces depolimerizacije PET-a u kojem su PET boce uronjene u dušičnu kiselinu (7 – 13 M) na temperaturama od 70 do 100 °C na atmosferskom tlaku 72 sata. Produkti reakcije su TPA i EG, pri čemu je EG u isto vrijeme i parcijalno oksidirana do oksalne kiseline. Ovaj je pristup uzet da bi se dobili dodatni produkti, kao što je oksalna kiselina, koji su skuplji od TPA i EG. Reakcija između EG i dušične kiseline je:

$$3HOCH_2CH_2OH + 8HNO_3 \rightarrow 3HOOC - COOH + 8NO + 10H_2O$$

Dušična kiselina se reducira do NO koji se zatim vraća natrag u dušičnu kiselinu oksidacijom uz dodatak vode:

$$2NO + 3/2\ O_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$$

Neutralni procesi hidrolize

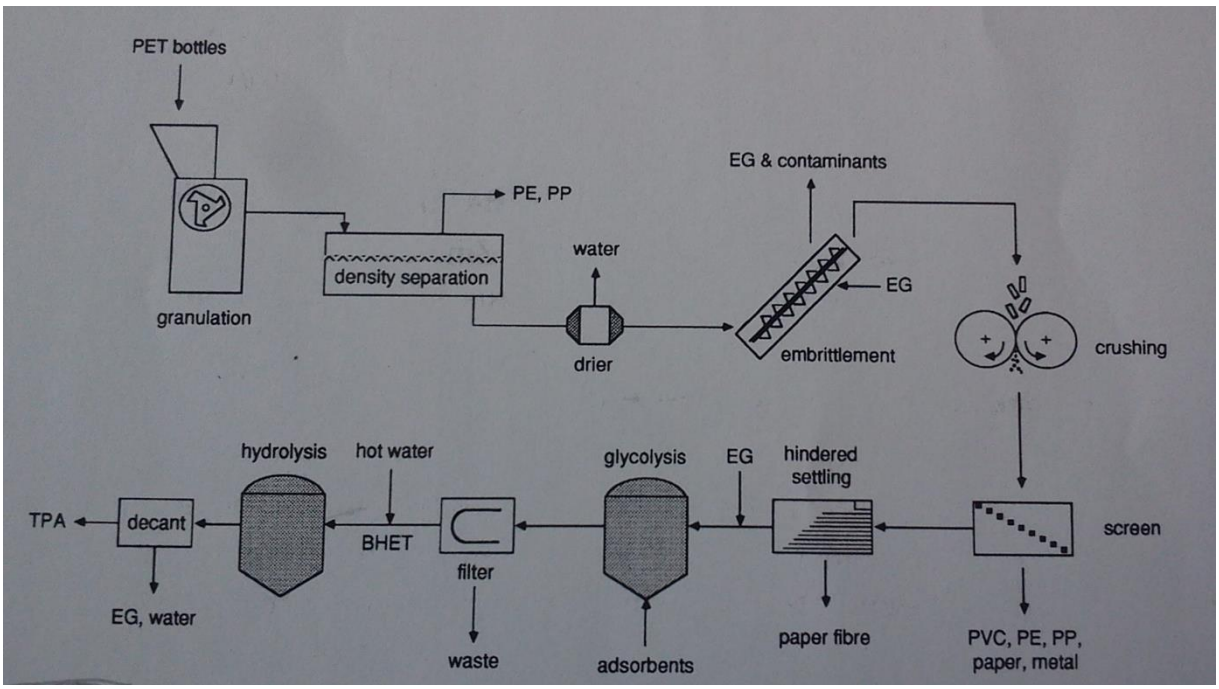
U novije vrijeme pokazano je da je hidroliza PET-a moguća vodom pri neutralnom pH i temperaturama iznad tališta PET-a. Taj se proces provodi u autoklavu pri visokom tlaku i višku vode te se dobiva TPA visoke čistoće i EG. Proces se može katalizirati metalnim solima (cinkov ili natrijev acetat).

Hidroliza reaktivnom ekstruzijom

Hidrolitička depolimerizacija PET-a pri visokim tlakovima i temperaturama provođena je u dvopužnom ekstruderu. Ovaj kontinuirani proces zahtjeva manje opreme od reakcija u šaržnim reaktorima. Temperatura vode je kritični parametar i što je bliža temperaturi taljevine, hidroliza je učinkovitija.

Hibridni procesi (glikoliza – hidroliza)

Hibridni procesi su jedinstveni jer mogu prihvatiti onečišćenu plastiku iz kućanstava i, kombinacijom glikolize i hidrolize, dobiti PET visoke kvalitete prikladan za pakiranje hrane. Ovaj proces učinkovito uklanja sva značajna onečišćenja kod recikliranja PET-a (slika 8.). Prvi korak uključuje usitnjavanje PET boca na mjestu prikupljanja čime se eliminira naknadno sortiranje i omogućava transport većih količina te smanjuje cijena transporta.



Slika 8. Shematski prikaz hibridnog procesa glikoliza-hidroliza za recikliranje onečišćenih PET boca

PET pahulje ispiru se u vodenom spremniku gdje papir i poliolefini plutaju zbog njihove manje gustoće. PET ljuske suše se u hidrociklonu, a zatim parcijalno depolimeriziraju transesterifikacijskom reakcijom s vrelim etilen-glikolom da bi PET prešao u krhko stanje. Krhke ljuske zatim prolaze kroz valjke od nehrđajućeg čelika i drobe se na čestice manje od 1 mm te se prosijavaju da bi se uklonio papir, PVC, fragmenti aluminija i očvrsnuta plastika. PET se zatim odvaja od malih zalijepljenih onečišćenja procesom taloženja kojim se odvajaju manje čestice kao što su papirna vlakna i ljepilo. Očišćeni PET depolimerizira se glikozom do bis(hidroksietil) tereftalata (BHET) koji se zatim tretira otapalima da bi se uklonila bojila i neke organske tvari, i filtrira da bi se uklonile nanočestice. Pročišćeni BHET se hidrolizira i dobivena TPA se izdvaja iz vrele vode dok kemijske nečistoće poput kiselina od najlona, proteina i produkata degradacije PET-a ostaju otopljene. EG se izdvaja, pročišćava destilacijom i zatim miješa s TPA i esterificira da bi se dobio BHET. Dobiveni BHET se onda može repolimerizirati do PET-a visoke kvalitete.

Prednosti hibridne kemolize

Samo EG i voda su ulazne struje tako da nije potrebno dodavati ili poslije uklanjati dodatne reaktante ili kemikalije. To snižava cijenu i omogućuje proizvodnju PET-a visoke čistoće s istom razinom nečistoća kao čisti PET. PET pahulje već sadrže katalizator potreban za transesterifikaciju, a za hidrolizu nije potreban katalizator jer je reakcija katalizirana produktom (TPA). U procesu se učinkovito uklanjaju onečišćenja kao što su PE, PP, PVC, PS, poliamidi, polikarbonati i papir plutanjem, prosijavanjem i ostalim procesima. Ljepila za etikete uklanjaju se s PET-a pomoću vrelog EG, a zaostale čestice prosijavanjem. Onečišćenja velike gustoće kao što su čestice aluminija, pijesak, zemlja i staklo uklanjaju se prosijavanjem i filtracijom. Modifikatori i bojila koji se dodaju komercijalnom PET-u također se učinkovito uklanjaju hibridnim procesom.

Dioliza PET-a za dobivanje PBT

Ovaj proces se koristi za proizvodnju polibutilen tereftalata (PBT) iz PET boca transesterifikacijom 1,4-butandiolom. PBT se preferira kao tehnička plastika u odnosu na PET i široko se koristi za injekcijsko prešanje jer brže kristalizira i ima veću rastezljivost. Budući da se PBT koristi uglavnom u strukturalnim primjenama, ima veću komercijalnu vrijednost od PET-a. Razvrstane i očišćene pahulje PET-a od korištenih boca reagiraju s 1,4-butandiolom u ekstruderu. U ovom procesu etilen-glikolska veza u PET-u mijenja se 1,4-butandiolom (transesterifikacija). Slijedi polikondenzacija i dobiva se PBT dobre kvalitete koji se može

koristiti kao tehnička plastika. Dobiveni etilen-glikol i tetrahidrofuran (nusprodukt od 1,4-butandiola) odvajaju se destilacijom i dobre su komercijalne kvalitete.

Proizvodnja poliola

Glikoliza se istražuje kao metoda za dobivanje poliola iz otpadnog PET-a koji bi se koristili u proizvodnji poliuretana i nezasićenih poliestera. Međutim, cijena otpadnog PET-a je previsoka za korištenje u tu svrhu.

2.3.3.4. Energijsko recikliranje PET-a

Otpadna plastika ima veliku energetsku vrijednost. Ta se energija može dobiti procesima spaljivanja. Količina topline dobivene od plastike, ovisno o vrsti plastike, prilično je velika u usporedbi s onom od goriva kao što su ulje i ugljen. Zapravo, u većini slučajeva kalorična vrijednost otpadne plastike usporediva je ili veća nego kalorična vrijednost ugljena (29 MJ/kg). Energija koja se može dobiti spaljivanjem različitih ambalažnih materijala prikazana je u tablici 2.[4]

Tablica 2. Niže toplinske vrijednosti različitih polimernih materijala[9]

Polimer	Niža toplinska vrijednost, MJ/kg
PE	46
PP	44
PA	32
PET	22
Celulozni acetat	16

Plastični otpad može se spaljivati sam ili može biti dio zapaljive mješavine koja se koristi u bojlerima i elektranama na kruta goriva. Spaljivanjem plastičnog otpada nastaje para za grijanje ili generaciju električne energije, kao i toplina od dimnih plinova. Energijsko recikliranje plastičnog otpada može biti izvedeno u različitim oblicima uključujući:

- energijsko recikliranje kao dio spaljivanja komunalnog krutog otpada (MSW)
- energijsko recikliranje spaljivanjem samo plastičnog otpada
- energijsko recikliranje spaljivanjem zajedno s tradicionalnim fosilnim gorivima

- korištenje plastičnog otpada kao goriva u cementnim pećima (kao djelomična zamjena za ugljen ili koks)

U ranim 1990-ima postalo je očito da je mehaničko recikliranje malih plastičnih ambalažnih predmeta (kao što su filmovi, vrećice, posudice za jogurt itd.) i ekonomski i ekološki skupo. Zbog male mase i raznolike prirode takvih plastičnih proizvoda, prikupljanje, razvrstavanje i mehaničko recikliranje jednostavno nije izvedivo.[4] Na primjer, da bi se skupila jedna tona reciklirane plastike od posudica za jogurt, trebalo bi skupiti oko 200 000 posudica.[10] Za takve materijale pokazano je da ih je bolje koristiti kao izvor energije. Energijsko recikliranje povoljno je za plastike koje ne mogu biti mehanički reciklirane zbog prekomjernog onečišćenja, teškoća u separaciji, pogoršanja svojstava polimera itd. Prednosti spaljivanja plastičnog otpada za dobivanje energije su sljedeće:

i. Smanjenje mase otpada do 90 %.
ii. Spaljivanje uništava potencijalno štetne tvari. Zapravo, spaljivanje se može promatrati kao 'kontrolirana detoksikacija'.
iii. Anorganski dio otpada se mineralizira spaljivanjem do inertne šljake. Ta šljaka se može koristiti kao materijal u izgradnji cesta.
iv. Spaljivanje je idealno za 'recikliranje' polimernih materijala/produkata koji su miješani, ko-ekstrudirani, kompozitne strukture, vezani na druge materijale (npr. aluminijsku foliju, papir). Također za plastike koje su na kraju svog životnog ciklusa zbog velike degradacije uzrokovane primjenom u vanjskim uvjetima.
v. Spaljivanje je najbolja i najsigurnija metoda zbrinjavanja plastičnog otpada kao što je medicinski plastični otpad, pakiranje opasnih tvari (koje sadrži ostatke sadržaja), plastike s visokim udjelom stranog materijala (kao što su minijaturne elektroničke komponente i vrlo zagađeni materijal npr. pokrivači za zagrtanje biljaka). Električne i elektroničke komponente su obično napravljene od metalno-plastičnih kompozita, čije su rastavljanje i separacija veoma skupi.

Međutim, neki od stvarnih i primijećenih nedostataka spaljivanja plastičnog otpada su sljedeći:

i. Neefikasnim spaljivanjem može ostati dio nespaljenog materijala (> 5 % masenog udjela).
ii. Mogu nastati štetni produkti u obliku pepela i štetnih plinova.
iii. Tehnologija za spaljivanje je i dalje nepopularna javnosti.

iv. Proces trpi od sindroma 'ne u mom dvorištu', što čini cijene prijevoza do spalionice visokim.
v. Spaljivanje se suočava s rastom protivljenja zbog male efikasnosti proizvodnje električne energije.

Plastični se otpad može koristiti za dobivanje energije na dva načina:

1. spaljivanje MSW (koji sadrži plastični otpad) uz energijsko recikliranje, i
2. odvojeno prikupljanje plastičnog otpada (s i bez papira) za pripremu goriva. Pripremljeno gorivo može se koristiti za proizvodnju energije samo ili zajedno s drugim gorivima.

Spaljivanje plastičnog otpada kao dijela krutog komunalnog otpada (MSW)

Plastični otpad kao dio MSW-a, zbog svoje visoke kalorične vrijednosti, ima pozitivan efekt na spaljivanje MSW-a (s ili bez energijskog recikliranja). Visoka kalorična vrijednost, međutim, dovodi do smanjenja kapaciteta spaljivanja ako je peć toplinski ograničena. Plastike se također uglavnom smatraju korisnima u spaljivanju MSW-a kao gorivo koje daje malo pepela i vlage, i kao izvor energije za efikasno uništavanje onečišćenja. Plastike predstavljaju samo 9,5 % masenog udjela u krutom komunalnom otpadu, ali ostvaruju gotovo 30 % udjela energije u MSW.

Efikasno i kontrolirano spaljivanje plastičnog i komunalnog otpada u porastu je zadnjih godina i povećava mu se popularnost. Prosječni sastav plastike u MSW-u je 65 % PE/PP, 11 % PVC, 11 % PS i 13 % PET/ostalo. Zapadna Europa stvara oko 100 milijuna tona krutog komunalnog otpada godišnje, koji sadrži oko 7 % masenog udjela plastike, a taj otpad se uklanja spaljivanjem s ili bez energijskog recikliranja (~30 %) i odlaganjem (~70 %).

Gorivna svojstva plastika u MSW-u mogu se opisati njihovom toplinskom vrijednošću, udjelom vlage, udjelom pepela i udjelom teških metala. Njihova brzina gorenja u MSW-u određena je dinamičkim parametrima kao što su omjer površine i volumena, gustoća mase, točka zapaljenja, brzina gorenja itd. Spaljivanjem plastike nastaju hlapljive komponente koje se vrlo lako zapaljuju. Zbog niske razine vlage u plastici, toplinski zahtjevi za podizanje temperature materijala su niski. Parametar zapaljivosti (omjer topline zapaljenja i topline potrebne za nastanak hlapljivih komponenti) ponekad se koristi za usporedbu krutih goriva. Prema tom parametru, PP i PS imaju svojstva gorenja usporediva s drvom.[4]

2.4. KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

2.4.1. FTIR spektroskopija[11]

Infracrveno zračenje ili infracrvena svjetlost obuhvaća elektromagnetsko zračenje veće od valne duljine vidljive crvene svjetlosti i manje od valne duljine radiovalova. Infracrveno zračenje energetski odgovara energijama vibracija atoma u organskim molekulama i zato se koristi za karakterizaciju organskih tvari (ugljikovodika).

Postavi li se uzorak u IR spektrofotometar i izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, uzorak će apsorbirati svjetlo kad energija upadnog zračenja bude odgovarala energiji vibracija veze atoma u molekuli. Vibracija veza u pojedinoj skupini apsorbira (kvantizirano) zračenje one frekvencije koja odgovara frekvenciji njezine vibracije. Apsorpcija zračenja i intenzitet vibracija bilježi se kao FTIR spektrogram uzorka. Tipični infracrveni spektrofotometar bilježi područja koja odgovaraju vibracijama istezanja i savijanja u molekuli.

Identifikacija materijala zasniva se na određivanju karakterističnih elemenata ili skupina u materijalu (S, N, OH, COOH, C=O, C≡N, C=C, Al, Fe…).

Infracrvena spektrofotometrija (IR) ili Fourier (FTIR) spektroskopija daju informacije o kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama (cis- , trans- položaj). Svaka molekula ima različiti infracrveni spektar pa se infracrvena spektroskopija koristi pri identifikaciji tvari. Ta činjenica daje infracrvenoj spektroskopiji velike analitičke mogućnosti jer je moguće odrediti od kojih se funkcionalnih skupina molekula sastoji.

Spektar koji se dobije obradi se primjenom matematičkog postupka Fourierove transformacije. Taj se spektar pretvara u spektar u frekvencijskoj domeni koji je jednak spektru dobivenim klasičnim monokromatorom.

FTIR spektroskopijom mogu se analizirati kruti i tekući uzorci. Kruti uzorci se samelju u prah i pomiješaju s prahom kalijevog bromida. Dobivena smjesa se spreša u pastilu, koja se stavlja u spektrofotometar. Tekući uzorci se koriste između dviju pločica kalijevog bromida ili natrijevog klorida u obliku tankog filma. Ako postoji ATR komora, kruti uzorak se ne mora pripremati nego se samo postavlja na ATR kristal. IR zraka pada i prolazi kroz

ATR kristal, dolazi do površine uzorka i reflektira se, a odziv se snima kao spektrogram uzorka.

2.4.2. Termogravimetrijska analiza[12]

Termogravimetrijska analiza (TGA) analitička je tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i /ili vremenu, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere (dušik, zrak). TGA može biti:

- izotermna - promjena mase uzorka ovisno o vremenu, uz konstantnu temperaturu
- neizotermna (dinamička) - prate se promjene u uzorku u ovisnosti o temperaturi, a povećava se linearnom brzinom grijanja.

TGA se primjenjuje za: karakterizaciju i identifikaciju materijala, određivanje toplinske stabilnosti materijala, oksidativne stabilnosti materijala, mehanizma razgradnje, kinetike razgradnje, kinetika oksidacije, određivanje organskog udjela u materijalu, određivanje anorganskog udjela u materijalu (pepeo), određivanje sastava uzorka te udjela dodataka (aditiva).

Termogravimetrijski analizator sastoji se od grijaćeg prostora ("peć"), unutar kojeg je smješten nosač uzorka (mikrovaga), te optičkog senzora i pretvarača. Promjena mase uzorka uzrokuje pomak nosača uzorka koji se bilježi putem optičkog senzora, te pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu. Temperaturno područje rada TGA instrumenta je od sobne temperature do 1000°C. Zagrijavanjem uzorka u termogravimetrijskom analizatoru, dolazi do reakcije dekompozicije uzorka pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti. Isparavanjem plinovitih produkata dolazi do gubitka jednog dijela mase uzorka što rezultira padom mase na termogravimetrijskoj krivulji.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

U okviru ovog diplomskog rada, korišteni su slijedeći materijali:

- PET otpadni
    - od otpadnih boca
    - svijetloplave boje
    - veličina listića cca. 7*7 mm
- natrijev hidroksid (NaOH)
    - proizvođač: Lach-Ner, Češka
    - molekulska masa: 40,00 g/mol
- etilen-glikol (EG)
    - proizvođač: Kemika, Hrvatska
    - molekulska masa: 62,07 g/mol
- sumporna kiselina (H_2SO_4), min. 96 %-tna
    - proizvođač: Kemika, Hrvatska
    - molekulska masa: 98,08 g/mol

3.2. POSTUPAK DEPOLIMERIZACIJE

Otpadni PET kemijski je recikliran je postupcima alkalne depolimerizacije, tj. baznokatalizirane (NaOH) hidrolize. Postupak depolimerizacije proveden je u dva dijela.

a) U prvom dijelu eksperimenata provedene su 4 reakcije na 90°C. Reaktanti i vrijeme trajanja reakcije navedeni su u tablici 3.

Tablica 3. Uvjeti reakcija depolimerizacije za prvi dio eksperimenata

Broj uzorka	Reaktanti	Vrijeme trajanja reakcije, h
1	1g PET + 250ml 10%NaOH	2
2	1g PET + 250ml 10%NaOH	4
3	1g PET + 250ml 10%NaOH + 10ml EG	2
4	1g PET + 250ml 10%NaOH + 10ml EG	4

Reaktanti su stavljeni u reaktor koji je uronjen u uljnu kupelj i na kojega je priključeno hladilo i miješalica. Kad je smjesa postigla zadanu temperaturu, započeto je mjerenje vremena. Nakon isteka zadanog vremena, smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu. Zatim se smjesa neutralizirala dodatkom sumporne kiseline što je provjeravano listićima za kontrolu pH. Smjesa je filtrirana i dobiven je kruti ostatak koji predstavlja degradirani PET (oligomere). Oligomeri su isprani vodom, sušeni i vagani te je određen njihov udio od početne odvage PET-a. Filtrat je zakiseljen sumpornom kiselinom do pH oko 2,5 ili 3 pri čemu se istaložila tereftalna kiselina (TPA) koja je monomer PET-a. TPA je također osušena i izvagana te je izračunat njezin udio od početne količine PET-a. Razlika između masa početnog PET-a te oligomera i TPA predstavlja masu nastalog etilen-glikola (EG) čiji je udio također izračunat. Budući da se TPA uspjela istaložiti samo za uzorak 1, kod ostala tri uzorka (2, 3 i 4), udio TPA i EG izračunat je i prikazan zajedno.

b) U drugom dijelu eksperimenata provedene su 4 reakcije čiji uvjeti su prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Uvjeti reakcija depolimerizacije za drugi dio eksperimenata

Broj uzorka	Reaktanti	Temperatura, °C	Vrijeme reakcije, h
5	1g PET + 0,5g NaOH + 50ml EG	170	2
6	1g PET + 0,5g NaOH + 50ml EG	170	4
7	1g PET + 0,5g NaOH + 50ml EG	190	2
8	1g PET + 0,5g NaOH + 50ml EG	190	4

Reaktanti su stavljeni u reaktor koji je uronjen u uljnu kupelj i na kojega je priključeno hladilo i miješalica. Kad je smjesa postigla zadanu temperaturu, započeto je mjerenje vremena. Nakon isteka zadanog vremena, smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu. Zatim se smjesa neutralizirala dodatkom sumporne kiseline što je provjeravano listićima za kontrolu pH. Smjesa je filtrirana i dobiven je kruti ostatak koji je bio mješavina oligomera i natrijevog tereftalata (Na_2TPA). Taj kruti ostatak je ispran vodom i sušen te su nakon sušenja odvojeni oligomeri od Na_2TPA. Obje tvari su vagane te je određen njihov udio od početne odvage PET-a. Razlika između masa početnog PET-a te oligomera i Na_2TPA predstavlja masu nastalog etilen-glikola (EG) čiji je udio također izračunat. Budući da se kod uzoraka 7 i 8 PET potpuno depolimerizirao, u otopini nije bilo oligomera već samo Na_2TPA pa nije bilo potrebno odvajanje oligomera.

3.3. KARAKTERIZACIJA

3.3.1. FTIR spektroskopija

Karakterizacija PET-a prije i nakon procesa kemijskog recikliranja provedena je FTIR spektrofotometrom FTIR Spectrum One, Perkin Elmer, u području valnih brojeva od 4000 do 650 cm^{-1}. Tijekom karakterizacije korištena je ATR komora (eng. Attenuated Total Reflectance) gdje su uzorci snimljeni u svom osnovnom praškastom obliku, bez posebne prethodne pripreme.

3.3.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom ispitana je toplinska postojanost uzoraka na instrumentu TA Instruments Q500. Mjerenje je provedeno u struji dušika protoka 100 ml/min i brzini zagrijavanja 10 °C/min u temperaturnom području od 25 do 600 °C za uzorke 1 – 4 i u području od 25 do 800 °C za uzorke 5 - 7. Masa uzorka bila je od 5 do 8 mg. Uzorak 8 nije bilo moguće analizirati jer je došlo do kvara na uređaju za termogravimetrijsku analizu.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. ANALIZA REZULTATA KEMIJSKIH REAKCIJA

Za svaki uzorak izračunat je maseni postotak oligomera, etilen-glikola i natrijevog tereftalata u odnosu na početnu masu uzorka PET-a. Rezultati su prikazani u tablici 5.

Tablica 5. Maseni udjeli produkata nastalih reakcijama alkalne depolimerizacije PET-a provedenim pri različitim uvjetima

Uzorak	Oligomeri mas. %	EG mas.%	Na_2TPA mas.%
1	93,993	2,033	3,974
2	86,007	13,993	
3	83,317	16,683	
4	54,613	45,387	
5	6,831	56,641	36,528
6	6,244	65,144	28,611
7	0,000	51,772	48,228
8	0,000	50,730	49,270

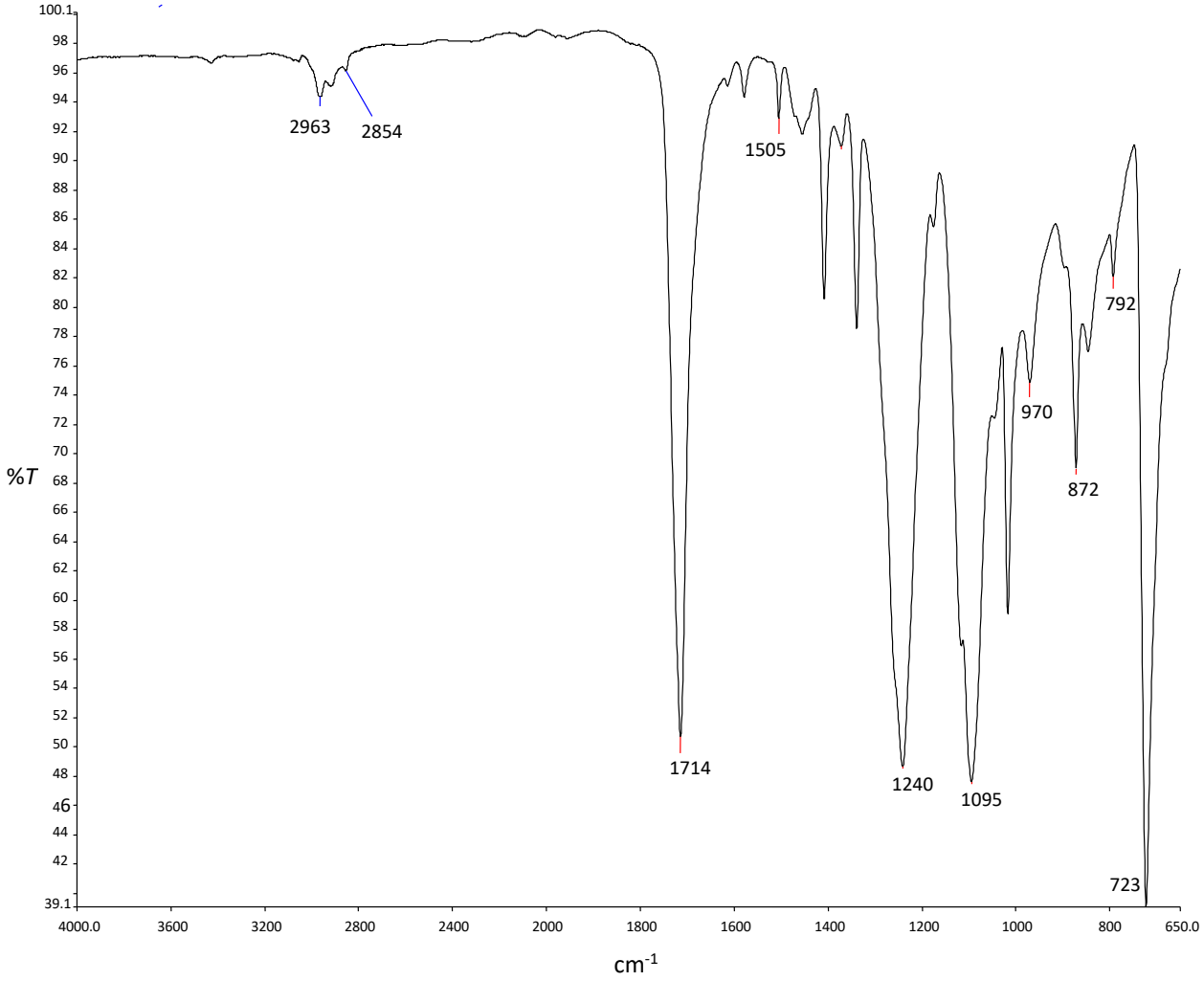
Iz tablice 5., vidljivo je da se s pooštravanjem uvjeta reakcije (povećanje temperature, povećanje količine katalizatora EG-a, produljenje trajanja reakcije) smanjuje udio oligomera, tj. dolazi do depolimerizacije sve većeg udjela početnog uzorka. Od prvog uzorka s najblažim uvjetima (trajanje reakcije 2 sata na 90 °C, bez dodatka EG-a) gdje je se nije depolimeriziralo gotovo 94 % uzorka, do posljednja dva uzorka (na temperaturi od 190 °C uz dodatak 50 ml EG-a) gdje se depolimerizirao čitavi uzorak. Sa smanjenjem udjela oligomera, raste udio nastalog EG-a i Na_2TPA. Kod zadnja dva uzorka gdje se uzorak u potpunosti razgradio, nastale su približno jednake količine EG-a i Na_2TPA što je u skladu s teoretskim stehiometrijskim omjerima. Iz provedenih reakcija može se zaključiti da je za potpunu depolimerizaciju 1 grama PET-a potrebno provoditi reakciju u 50 ml EG-a uz 0,5 g NaOH na 190 °C te uz trajanje reakcije od 2 sata.

U drugom dijelu eksperimenata veće je iskorištenje, tj. veći je stupanj depolimerizacije nego u prvom dijelu eksperimenata. Međutim, to ne znači da su reakcije pod tim uvjetima isplativije, jer je veći utrošak energije (visoke temperature) i kemikalija. Za industrijsku proizvodnju bilo bi potrebno proračunati optimalno iskorištenje u odnosu na potrošnju kemikalija i energije te ispitati utjecaj tlaka na iskorištenje.

4.2. KARAKTERIZACIJA

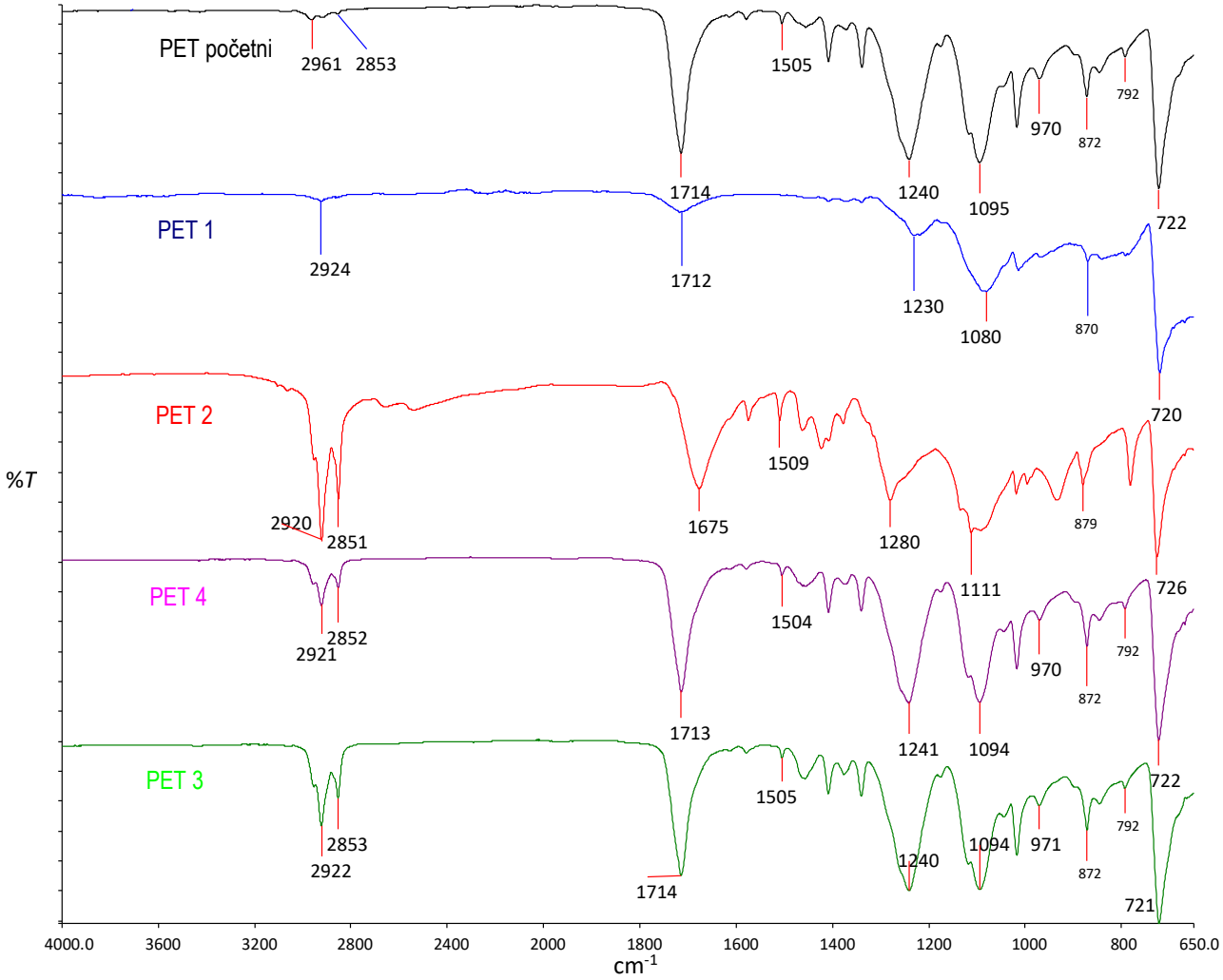
4.2.1. FTIR spektroskopija

FTIR spektroskopijom snimljeni su uzorak čistog PET-a te uzorci oligomera, tj. nerazgrađenog PET-a nakon svake depolimerizacije. Za 5. uzorak snimljena je i niža frakcija, tj. natrijev tereftalat za usporedbu sa spektrom oligomera. Kod 1. uzorka uspješno je odvojena tereftalna kiselina (TPA) te je i ona snimljena i dokazana FTIR spektroskopijom. Dobiveni spektri prikazani su na slikama 9. – 11. te slikama 13. i 14.



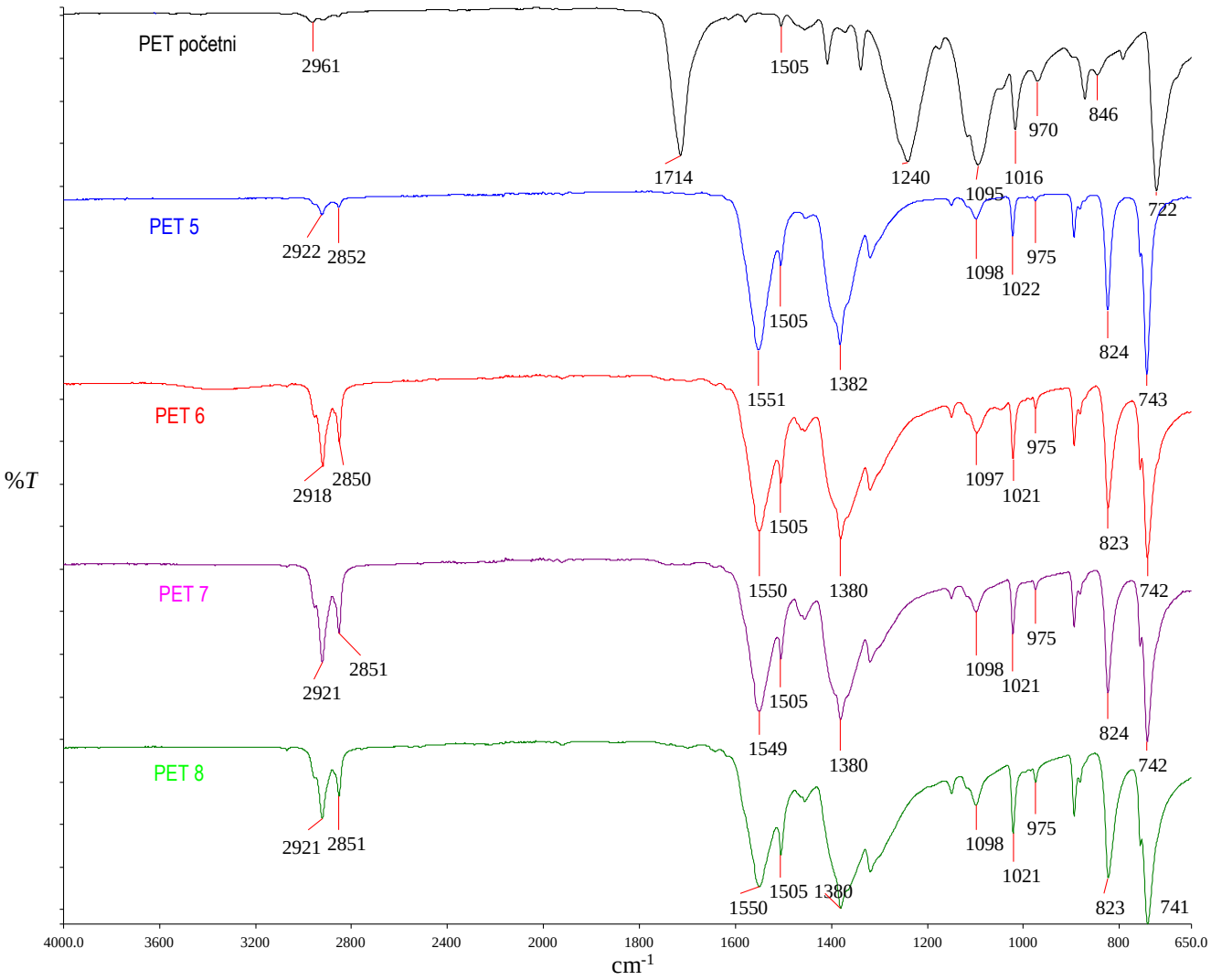
Slika 9. FTIR spektar čistog PET-a

Slika 9. prikazuje FTIR spektar čistog PET-a. Na slici se vide karakteristične vibracijske vrpce koje označuju različite skupine unutar makromolekule. Vibracijske vrpce pri valnim brojevima (ν) 2963 cm^{-1} i 2854 cm^{-1} označuju –CH istezanja. Apsorpcijska vrpca pri valnom broju 1714 cm^{-1} označuje C=O skupinu, pri 1240 cm^{-1} COO skupinu,[13] pri 970 cm^{-1} O-CH_2 istezanje etilen-glikolnih segmenata u PET-u, a istezanja na 1505 cm^{-1} C=C veze u aromatskom prstenu.[14]



Slika 10. FTIR spektri uzoraka 1 – 4 u usporedbi s čistim PET-om

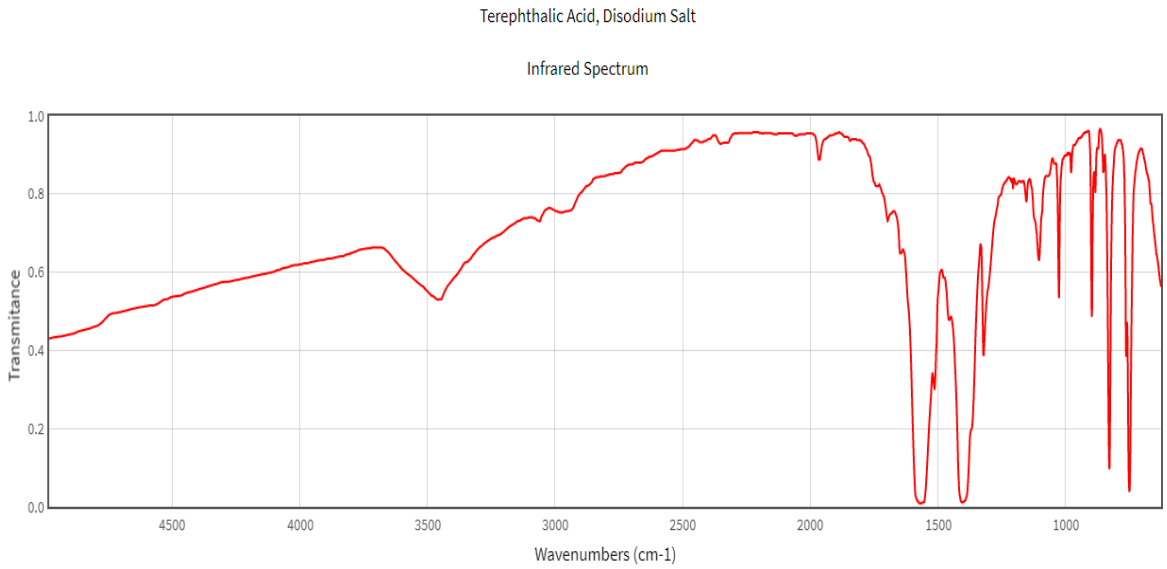
Na slici 10. prikazana su prva četiri uzorka nakon reakcije u usporedbi s čistim PET-om. Kod svakog uzorka, vidljive su promjene spektra u odnosu na čisti PET. Glavne razlike su u promjeni veličine i/ili valnog broja vibracijskih vrpca pri 2961 cm^{-1} i 2853 cm^{-1} koji predstavljaju –CH istezanja. Uzrok tome je degradacija PET-a, pucanje polimernih lanaca, tj. smanjenje molekulske mase i nastajanje oligomera.[14] Kod uzorka 2 došlo je i do značajne promjene valnih brojeva kod vibracijskih vrpca koje predstavljaju C=O (1675 cm^{-1}) i C-O (1280 cm^{-1}) skupine.



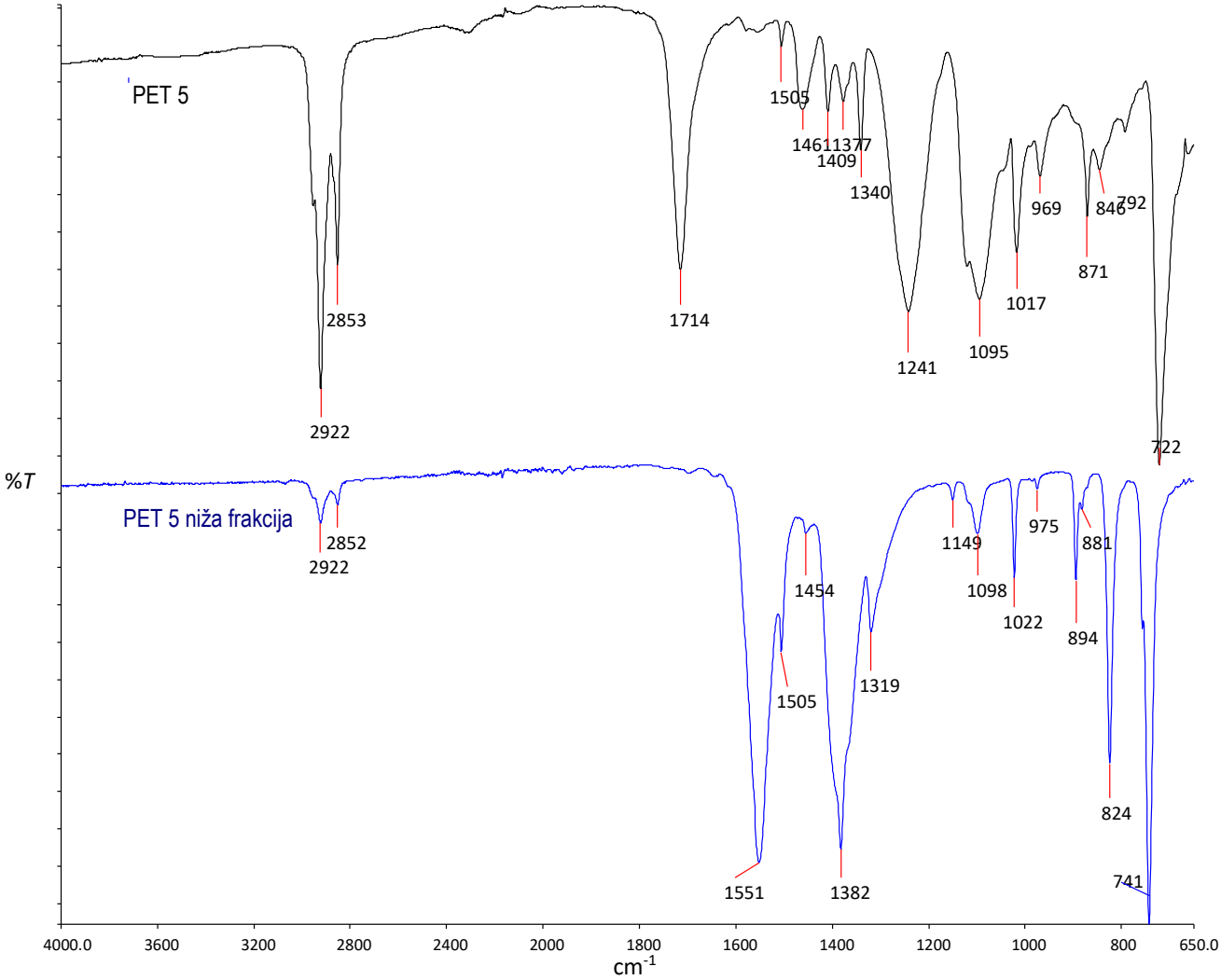
Slika 11. FTIR spektri uzoraka 5 – 8 u usporedbi s čistim PET-om

Slika 11. prikazuje uzorke 5 do 8 u usporedbi s čistim PET-om. Za razliku od prva četiri uzorka, kod ovih uzoraka može se vidjeti mnogo više razlika od čistoga PET-a. To je bilo i očekivano budući da je drugi dio eksperimenata provođen pri mnogo ekstremnijim uvjetima uslijed čega je došlo do mnogo veće degradacije, pa čak i potpune depolimerizacije (uzorci 7 i 8) početnog uzorka PET-a. Spektri uzoraka 5 do 8 vrlo su slični jedan drugome. Kao i kod prva četiri uzorka došlo je do promjene veličine i/ili valnog broja vibracijskih vrpca pri 2961 cm^{-1} i 2853 cm^{-1} zbog nastanka oligomera i monomera PET-a. Vibracijska vrpca kod 1714 cm^{-1} koja predstavlja C=O skupinu (najreaktivniju skupinu u molekuli PET-a) potpuno je nestala što dokazuje razbijanje glavnog lanca makromolekule. Jednako tako, nestala je i vibracijska vrpca esterske C-O skupine kod 1240 cm^{-1} zbog presijecanja lanca makromolekule

uslijed hidrolize. Dobiveni spektri za uzorke 5 do 8 odgovaraju spektru Na_2TPA (slika 12.) čime je dokazana depolimerizacija PET-a i dobivanje željenog produkta.

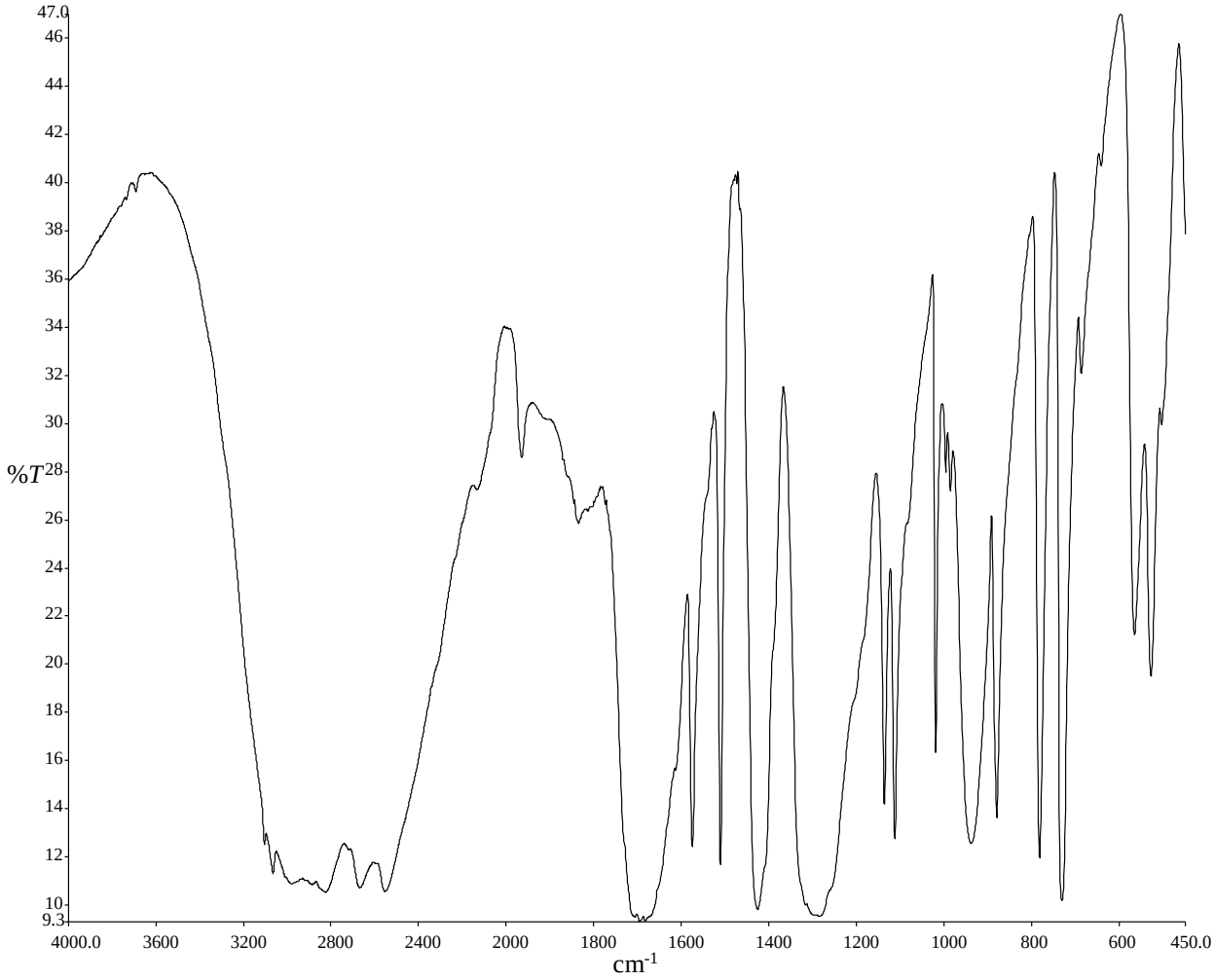


Slika 12. FTIR spektar natrijevog tereftalata (Na_2TPA)[15]



Slika 13. Usporedba FTIR spektara više i niže frakcije uzorka 5

Kod usporedbe više i niže frakcije (Na_2TPA), slika 13., uzorka 5 može se izvući jednaki zaključak kao kod usporedbe uzoraka s čistim PET-om, a to je da je vidljivo došlo do depolimerizacije i dobiven je produkt koji je bio očekivan.

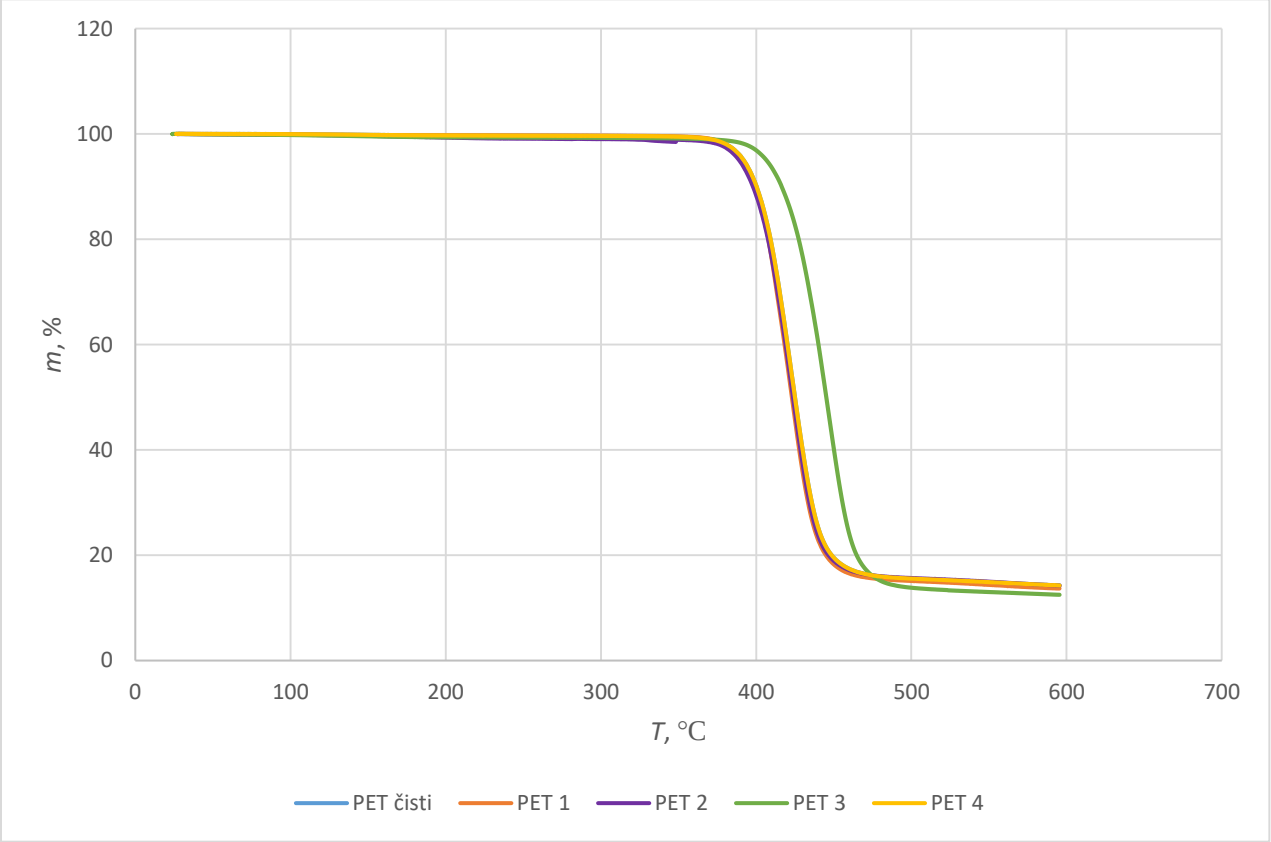


Slika 14. FTIR spektar uzorka TPA dobivene depolimerizacijom

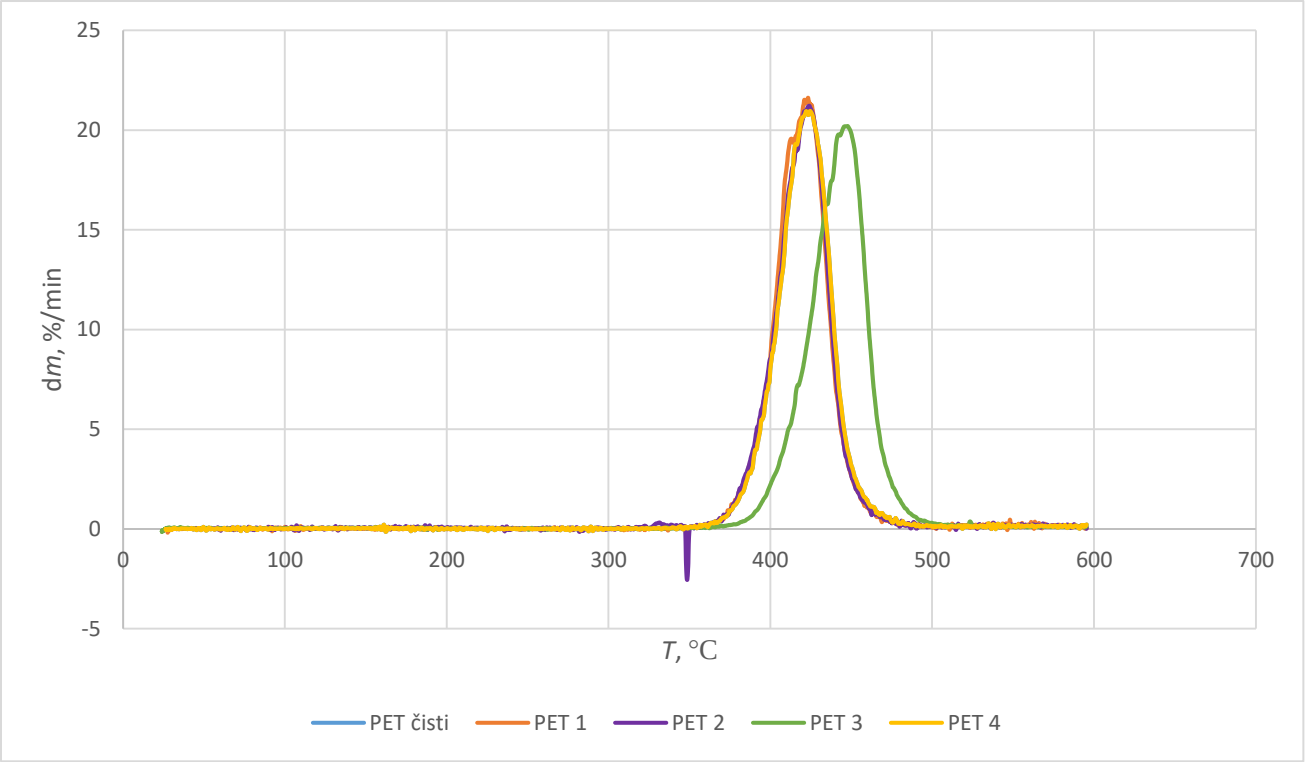
Karakteristične vibracijske vrpce za aromatske karboksilne kiseline kao što je TPA su 3065 cm^{-1} (C-H aromatski), 1676 cm^{-1} (C=O), 1280 cm^{-1} (C-O), a vibracije specifične za p-supstituirani benzenski prsten su 447-529, 1136 i 1020 cm^{-1}.[16] Iz natrijevog tereftalata dobivenog hidrolizom uzorka 1, dobivena je tereftalna kiselina zakiseljavanjem otopine sumpornom kiselinom. Na spektru toga uzorka, vidljive su sve vibracijske vrpce karakteristične za tereftalnu kiselinu (TPA) te je time dokazana sposobnost procesa za dobivanje krajnjeg željenog produkta potrebnog za ponovnu proizvodnju PET-a – tereftalne kiseline.

4.2.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza provedena je na uzorku čistog PET-a te uzorcima PET-a nakon svake depolimerizacije. Analizom su dobiveni TG spektri (ovisnost masenog postotka o temperaturi) i dTG spektri (ovisnost derivacije masenog postotka o temperaturi). Dobiveni spektri prikazani su na slikama 15. – 18. Iz dobivenih spektara iščitane su temperature maksimalne brzine razgradnje te ostaci uzoraka nakon analize. Ti su podaci prikazani u tablici 6.

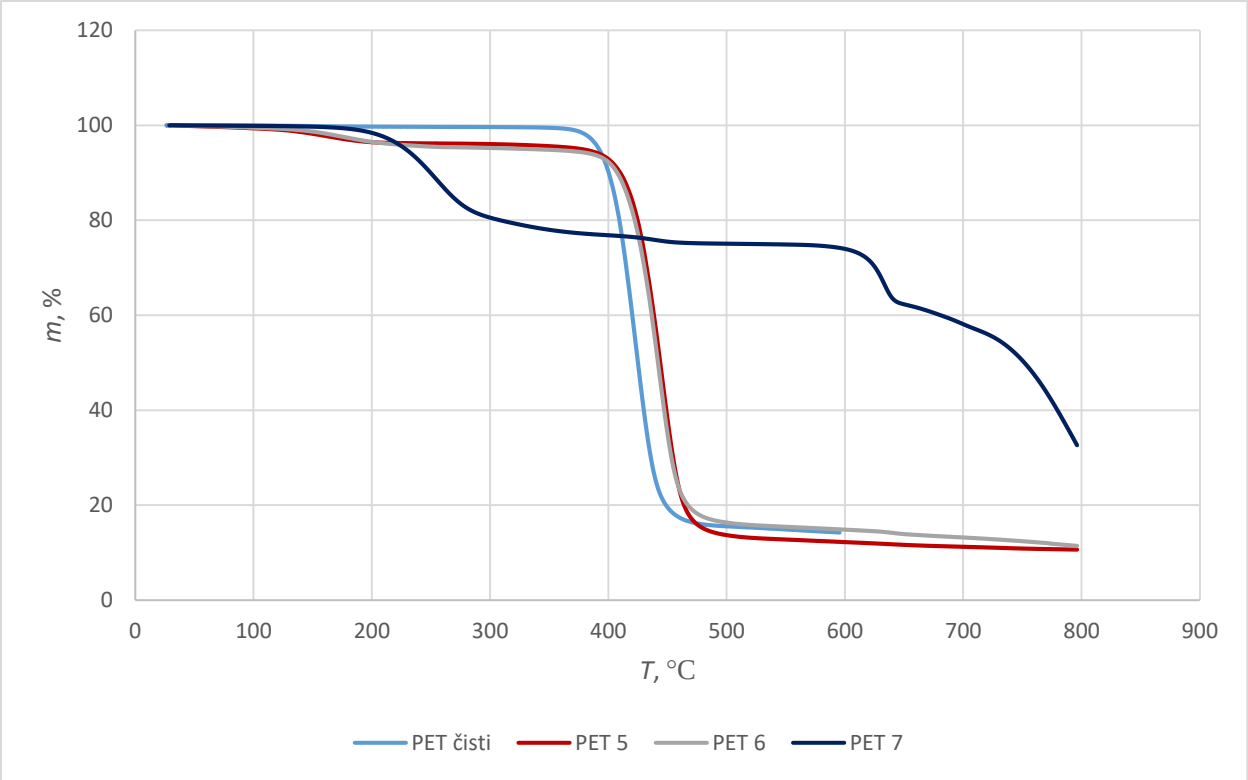


Slika 15. TG spektar PET uzoraka 1 - 4 u usporedbi s čistim PET-om

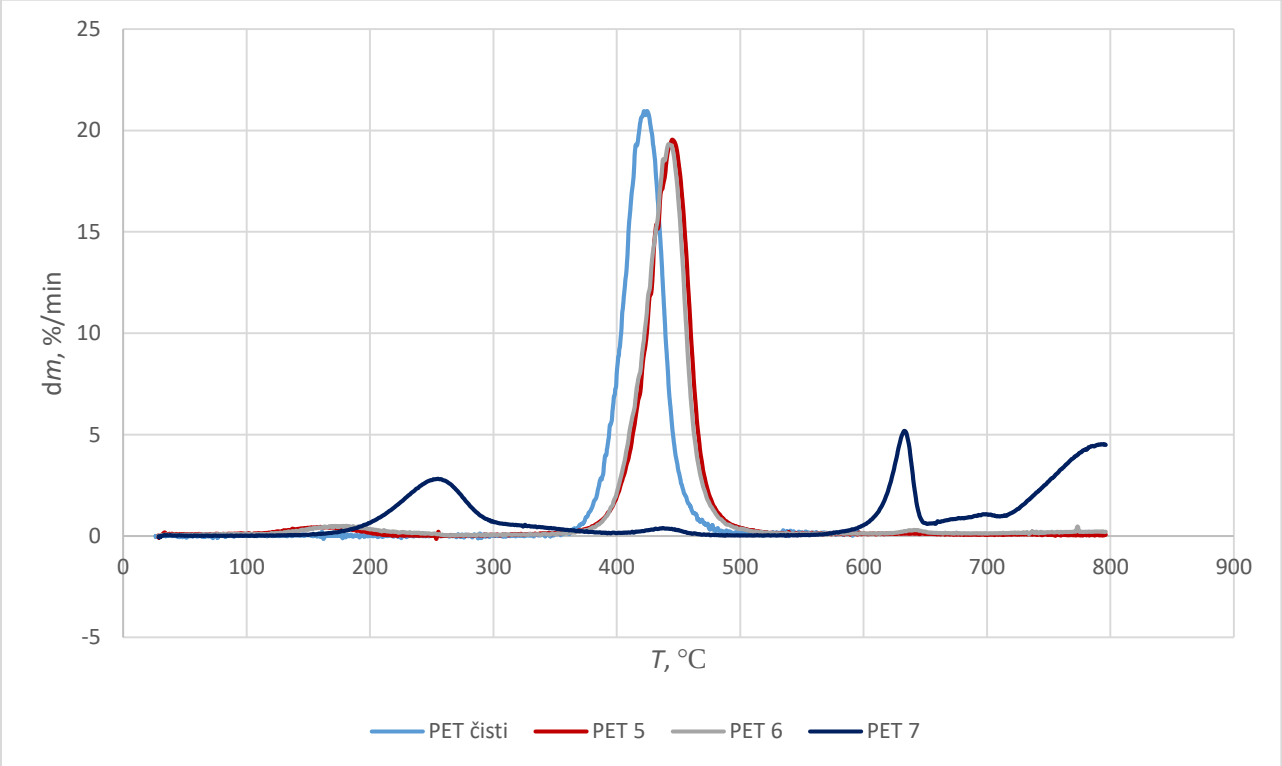


Slika 16. dTG spektar PET uzoraka 1 - 4 u usporedbi s čistim PET-om

Slike 15. i 16. prikazuju TG i dTG spektre prva 4 uzorka u usporedbi s čistim PET-om. Iz slika je vidljivo da prva 4 uzorka imaju spektre koji se vrlo malo razlikuju od spektra čistog PET-a. Svi uzorci imaju samo jedan stupanj većeg gubitka mase i približno jednaku količinu karboniziranog ostatka (slika 15.). Svi uzorci također imaju vrlo bliske temperature maksimalne brzine razgradnje (slika 16.). Uzrok tih maksimuma razgradnje je degradacija glavnog polimernog lanca, tj. presijecanje esterskih veza.[17] Uzorci imaju slične spektre kao čisti PET jer su reakcije provođene pod blažim uvjetima te nije došlo do značajne degradacije PET-a (degradiralo je u najboljem od ova 4 slučaja ~ 45 % početnog uzorka).



Slika 17. TG spektar PET uzoraka 5 - 7 u usporedbi s čistim PET-om



Slika 18. dTG spektar PET uzoraka 5 - 7 u usporedbi s čistim PET-om

Slike 17. i 18. prikazuju TG i dTG spektre uzoraka 5 – 7 u usporedbi s čistim PET-om. Uzorak 8 nije analiziran zbog kvara na uređaju. Kod uzoraka 5, 6 i 7 došlo je do značajne degradacije što je vidljivo i na njihovim spektrima. Slika 16. prikazuje TG spektre uzoraka koji se značajno razlikuju od čistog PET-a. Čisti PET ima jedan stupanj većeg gubitka mase, a proučavani uzorci imaju više stupnjeva. Uzorak 7, koji je potpuno degradirao, pogotovo pokazuje velike razlike od čistog PET-a dok uzorci 5 i 6 imaju slične spektre. Na slici 18. može se uočiti kako uzorci 5 i 6 imaju po dva temperaturna maksimuma dok uzorak 7 ima čak 5 maksimuma. Budući da se uzorak 7 potpuno razgradio na natrijev tereftalat, njegovi maksimumi se odnose na produkte degradacije Na_2TPA te razgradnje oligomera. Konkretno, maksimum na 633 °C odgovara maksimumu razgradnje Na_2TPA.[18] Ostali maksimumi posljedica su razgradnje nastalih oligomera. Može se zaključiti da, s višom temperaturom i agresivnijim uvjetima kemijskog recikliranja, raste broj stupnjeva razgradnje jer degradacijom nastaju ne samo oligomeri već i različiti spojevi koji su produkti razgradnje oligomera.

Tablica 6. Podaci dobiveni termogravimetrijskom analizom PET-a nakon reakcije depolimerizacije

Uzorak	T_{max1}, °C	T_{max2}, °C	T_{max3}, °C	T_{max4}, °C	T_{max5}, °C	Ostatak, %
čisti PET	425	-	-	-	-	14,25
1	423	-	-	-	-	13,68
2	424	-	-	-	-	14,24
3	425	-	-	-	-	14,25
4	448	-	-	-	-	12,49
5	160	445	-	-	-	10,65
6	181	442	-	-	-	11,43
7	255	437	633	699	794	32,65

U tablici 6. navedene su temperature maksimalne brzine razgradnje za svaki uzorak te ostaci nakon analize navedeni u masenim postocima. Prva 4 uzorka koja nisu puno degradirala imaju po jedan maksimum sličnih vrijednosti kao čisti PET, dok ostali uzorci imaju više maksimuma koji predstavljaju razgradnju glavnog polimernog lanca, razgradnju oligomera te, kod uzorka 7, razgradnju ostalih produkata depolimerizacije.

Maseni ostaci nakon analize slični su za sve uzorke (10 – 15 %) osim za posljednji uzorak gdje je ostalo ~ 33 % početnog uzorka.

5. ZAKLJUČCI

U ovome je radu ispitana ovisnost temperature, vremena trajanja reakcije te količine kemikalija na depolimerizaciju PET-a pri alkalnoj hidrolizi. Provedeno je 8 reakcija pod različitim kombinacijama uvjeta. Za svaki uzorak izračunat je maseni postotak nastalih oligomera te monomera etilen-glikola i natrijevog tereftalata u odnosu na početnu masu uzorka PET-a.

- S pooštravanjem uvjeta reakcije (povećanje temperature, povećanje količine katalizatora EG-a, produljenje trajanja reakcije), dolazi do depolimerizacije sve većeg udjela početnog uzorka. Kod najblažih uvjeta (trajanje reakcije 2 sata na 90 °C, bez dodatka EG-a), depolimeriziralo se približno 6 % uzorka dok se kod najekstremnijih uvjeta (190 °C uz dodatak 50 ml EG-a), uzorak potpuno depolimerizirao.
- Sa smanjenjem udjela oligomera, raste udio nastalog EG-a i Na_2TPA.
- Za potpunu depolimerizaciju 1 grama PET-a, potrebno je provoditi reakciju hidrolize u 50 ml EG-a uz 0,5 g NaOH na 190 °C te uz trajanje reakcije od 2 sata.
- Za viši stupanj depolimerizacije i veće iskorištenje, potrebno je utrošiti više energije i kemikalija. Isplativost procesa ovisi o odnosu cijena krajnjeg proizvoda i utrošenih resursa.
- Rezultati karakterizacije FTIR spektroskopijom dokazuju depolimerizaciju i nastanak oligomera. Također je dokazano da je kod drugog dijela eksperimenata, koji su provođeni pri ekstremnijim uvjetima, početni uzorak mnogo više degradirao, nego u prvom dijelu eksperimenata te je dokazan nastanak natrijevog tereftalata. Nastala tereftalna kiselina također je dokazana pomoću FTIR spektroskopije, usporedbom s literaturnim podacima.
- Čisti PET i svi uzorci nakon reakcija kemijskog recikliranja podvrgnuti su i termogravimetrijskoj analizi. Prva 4 uzorka imaju vrlo slične termograme kao čisti PET jer su reakcije provođene pod blažim uvjetima te nije došlo do značajne degradacije PET-a.
- Kod uzoraka 5, 6 i 7 došlo je do značajne degradacije te proučavani uzorci imaju više stupnjeva većeg gubitka mase. Uzorak 7 potpuno se razgradio na natrijev tereftalat i njegovi maksimumi se odnose na produkte degradacije Na_2TPA te razgradnje oligomera.

- S višom temperaturom i agresivnijim uvjetima kemijskog recikliranja, raste broj stupnjeva razgradnje jer degradacijom nastaju ne samo oligomeri, već i različiti spojevi koji su produkti razgradnje oligomera.

6. POPIS SIMBOLA

Oznaka	*Mjerna jedinica*	*Opis*
η	l g^{-1}	intrinzička viskoznost
T_g	°C	staklište
T_m	°C	talište
DP	-	stupanj polimerizacije
MW	g mol^{-1}	molekulska masa
n	-	broj ugljikovih atoma u glavnom lancu polimera
T	°C	temperatura
m	kg	masa
ν	cm^{-1}	valni broj

7. LITERATURA

1. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997., str. 1 – 14.
2. Awaja, F., Pavel, D., Recycling of PET, Eur. Polym. J., **41** (2005) 1453 – 1477.
3. Hrnjak-Murgić, Z., Gospodarenje polimernim otpadom, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016., str. 17 – 20., 70., 78.
4. Scheirs, J., Polymer recycling, John Wiley and Sons, LTD, Engleska, 1998., str. 121 – 123., 131 – 137., 143 – 146., 157 – 176., 507 – 533.
5. Hughes, M. A., de Groot, J. L. B., A PET recycling process, Chem. Eng. Res. Des., **71** (1993) 127.
6. U.S.Pat.4, 543, 364 (Sep.24, 1985), Nankee, R. J., Vivian, T. A., Groves, K. O. (to The Dow Chemical Company)
7. Cohn, G., Polymer preprints, Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **30** (1989) 160.
8. Richard, R. E., Boon, W. H., Martin-Shultz, M. L., Sisson, E. A., Incorporating Postconsumer Recycled Poly(ethylene terephthalate), u: Andrews, G. D., Subramanian, P. M., ACS Symposium Series 513, Washington, D.C., (1992), str. 196 – 204.
9. Scarati, M. A., Redaelli, M., Thermal recovery of printed plastic film edge trim/scraps, Proc. GLOBEC '96, Davos, Switzerland, March 18 – 22., (1996), paper 7 – 2.1.
10. Bürkle, D., Mandatory recycled plastic content – pros and cons, Proc. GLOBEC '96, Davos, Switzerland, March 18 – 22., (1996), paper 10 – 4.1.
11. Hrnjak-Murgić, Z., Karakterizacija i identifikacija proizvoda – Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
12. Govorčin Bajsić, E., Karakterizacija i identifikacija proizvoda – Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
13. Güçlü, G., Yalçinyuva, T., Özgümüş, S., Orbay, M., Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry, Thermochim. Acta, **404** (2003) 193 – 205.
14. Ptiček Siročić, A., Fijačko, A., Hrnjak-Murgić, Z., Chemical Recycling of Postconsumer Poly(ethylene-terephthalate) Bottles – Depolymerization Study, Chem. Biochem. Eng. Q., **27** (2013) 65 – 71.

15. http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6002190&Mask=80 (pristup: kolovoz 2017.)
16. Căta, A., Miclău, M., Ienaşcu, I., Ursu, D., Tănasie, C., Ştefănuţ, M. N., Chemical recycling of polyethylene terephthalate (PET) waste using sub- and supercritical water, Rev. Roum. Chim., **60** (2015) 579 – 585.
17. Turnbull, L., Liggat, J. J., MacDonald, W. A., Thermal degradation chemistry of poly(ethylene naphthalate) – a study by thermal volatilisation analysis, Polym. Degrad. Stabil., **98** (2013) 2244 – 2258.
18. Park, Y., Shin, D.-S., Hee Woo, S., Soon Choi, N., Hee Shin, K., Oh, S. M., Tae Lee, K., You Hong, S., Sodium Terephthalate as an Organic Anode Material for Sodium Ion Batteries, Adv. Mater., **24** (2012) 3562 – 3567.

8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Ivona Dolčić

[redacted]

Obrazovanje

2012. - 2017. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

2008. - 2012. 7. gimnazija, Zagreb

2008. - 2012. Glazbena škola Pavla Markovca, Zagreb

2003. - 2008. Osnovna glazbena škola Zlatka Grgoševića, Sesvete, Zagreb

2000. - 2008. Osnovna škola Brestje, Sesvete, Zagreb

Radno iskustvo 30.6. – 25.7. 2014. praktikantica u PLIVA Hrvatska d.o.o., TAPI – Istraživanje i razvoj, mentor: Borka Lučić

Znanja i vještine

- sa završenom srednjom glazbenom školom, dobiveno zanimanje glazbenik klarinetist
- poznavanje engleskog i njemačkog jezika
- poznavanje rada na računalu: MS Office (Excel, PowerPoint, Word), MATLAB, CHEMCAD, Internet
- vozačka dozvola B kategorije