

## **Ćwiczenie 14. Recykling chemiczny odpadów zawierających PET - depolimeryzacja i analiza jej produktów.**

### **1. Recykling**

Recykling to po krótkce proces przekształcania odpadów w nowe materiały i przedmioty. Proces ten poza otrzymaniem nowych materiałów obejmuje często także odzyskiwanie energii z przetwarzanych odpadów. Możliwość poddania materiału recyklingowi zależy od jego zdolności do odzyskania właściwości, które posiadał w swoim pierwotnym stanie.

Recykling to kluczowa alternatywa dla unieszkodliwiania odpadów polegającego na ich składowaniu, pozwalająca zaoszczędzić materiał lub surowce do jego otrzymania i pomóc obniżyć zanieczyszczenie środowiska oraz emisję gazów cieplarnianych. Pozwala zapobiegać marnotrawstwu potencjalnie użytecznych materiałów i ograniczać zużycie świeżych surowców, zmniejszając tym sposobem zużycie energii, zanieczyszczenie powietrza (spowodowane spalaniem) i zanieczyszczenie wody (spowodowane wspomnianym składowaniem). Recykling odpadów jest bez wątpienia najważniejszym procesem w nowoczesnej redukcji odpadów. Ponadto zapewnia on mniejszą eksploatację złóż naturalnych, a często jest tańszy niż wydobycie.

Odpady nadające się do recyklingu obejmują wiele rodzajów materiałów, w szczególności: szkło, papier, metale, tworzywa sztuczne, tekstylia, elektronikę jak również odpady biologiczne (kompostowanie i ponowne wykorzystanie odpadów ulegających biodegradacji — takich jak żywność, odpady rolnicze czy tworzywa biodegradowalne).

Proces recyklingu zaczyna się w naszych domach i miejscach pracy, gdzie powstałe w gospodarstwie domowym lub przedsiębiorstwie odpady należy odpowiednio segregować. Po odbiorze odpadów są one sortowane, czyszczone i ponownie przetwarzane na nowe materiały do produkcji nowych produktów. W idealnych implementacjach recykling materiału powinien zapewnić uzyskanie tego samego materiału, np. zużyty papier biurowy przekształcamy w nowy papier biurowy, kubek polistyrenowy lub płyta styropianu w nowy polistyren. Niektóre rodzaje materiałów, takie jak szklane butelki lub metalowe puszki, można wielokrotnie regenerować bez utraty ich korzystnych właściwości. Niestety w przypadku wielu innych materiałów jest to często trudne lub zbyt kosztowne (w porównaniu do wytwarzaniem nowego produktu z surowców). Dlatego recykling wielu odpadów prowadzi się do ich ponownego wykorzystaniem w materiałach o niższej klasie, np. z papieru biurowego produkujemy tekturę. Inną formą recyklingu jest odzysk tylko części materiałów składowych, tych o najwyższej wartości bądź szkodliwości dla środowiska) z produktów, np. ołów z akumulatorów samochodowych czy złoto z układów elektronicznych.

W przypadku tworzyw sztucznych takich jak politereftalan etylenu (PET) podstawowe etapy recyklingu to:

- Sortowanie - jak sama nazwa wskazuje rozdzielanie różnych rodzajów odpadów od siebie, najkorzystniej już zbiórki odpadów (selektywna zbiórka odpadów).

- Rozdrabnianie – w celu łatwiejszego transportu oraz dalszej obróbki, odbywa się w dedykowanych maszynach lub całych liniach, w przypadku PET są to głównie młyny zaopatrzone w noże tnące.
- Mycie - zabrudzenia usuwa się na dedykowanych liniach stosując kąpiele wodnych roztworów detergentów. Po zakończeniu procesu odpady są osuszane.
- Wytłaczanie – otrzymywany jest produkt końcowy, którym bywa gotowy granulat PET lub najpierw odzyskany na drodze chemicznej monomer kwas tereftalowy, oddestylowany glikol etylenowy bądź tereftalan bis(2-hydroksyetylu) (BHET, *ang. bis(2-hydroxyethyl) terephthalate*), a następnie po procesie ponownej polimeryzacji nowy granulat.

Na koniec warto wspomnieć powstałe w ostatnich latach pojęcie jakim jest „upcykling”, uznawany za wyższą formę recyklingu. Polega on na otrzymaniu produktów o wyższej wartości niż pierwotne materiały, które były źródłem odpadów. Przykładami upcyklingu jest budowanie mebli z palet, sandałów z opon samochodowych, lamp z butelek i słoików czy nakryć wierzchnich z plandek samochodowych.

## 2. Metody recyklingu

Główne metody recyklingu to:

- **Recykling materiałowy**, zwany również **mechanicznym**, jest jedną z najczęściej stosowanych na świecie metod nadawania odpadom nowych zastosowań. Odpady są mechanicznie przekształcane w nowe materiały bez zmiany ich struktury chemicznej. Jest on możliwy do zastosowania tam gdzie wyłącznie mechaniczne przetworzenie odpadów wystarcza do na wytworzenia z nich produktów o wartości użytkowej, np. regranulatów. W przypadku polimerów (np. PET) ich łańcuchy pozostają nienaruszone w tym procesie przez co mogą być wielokrotnie używane w tym samym lub podobnym produkcie. Uzyskany tą metodą produkt nazywa się regranulatem, recyklatem bądź regeneratem. Właściwości regranulatu są niestety często zauważalnie gorsze niż pierwotnego materiału będącego źródłem odpadu. Dodatkowo koszt uzyskania regranulatu (generowany głównie przez transport i składowania odpadów) jest wyższy od produkcji nowego surowca. Takie mechanicznie przetworzone tworzywa sztuczne są wykorzystywane do produkcji worków na śmieci, podłóg, węży, części samochodowych i opakowań.
- **Recykling surowcowy**, zwany także **chemicznym**, podczas tego typu recyklingu struktura chemiczna tworzywa sztucznego jest modyfikowana i otrzymujemy materiał o zmienionych właściwościach fizykochemicznych. W przypadku polimerów najczęściej prowadzi się depolimeryzację czyli rozkład do pojedynczych monomerów ewentualnie oligomerów. Produkt recyklingu chemicznego jest następnie wykorzystywany jako surowiec w różnych gałęziach przemysłu, w tym do otrzymania nowego materiału wyjściowego z którego pochodził odpad.
- **Recykling energetyczny**, zwany często **termicznym**, to najczęściej spalanie odpadów w celu uzyskania energii cieplnej, a co się z tym wiąże także energii elektrycznej. Niemniej jednak recykling termiczny to nie tylko spalanie, ale także bardzo istotne procesy takie jak piroliza (rozkład termiczny polimeru do związków małocząsteczkowych), hydrokraking (uwodornienie do monomerów bądź pozwalający na uzyskanie innych cennych węglowodorów) oraz gazyfikacja (uzyskanie gazu

syntezowego – mieszaniny CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> poprzez reakcję polimeru z tlenem w wysokiej temperaturze). Wbrew pozorom wspomniane metody recyklingu termicznego mogą być rozwiązaniem przyjaznym dla środowiska, a technologia oczyszczania powstałych podczas spalania gazów wciąż się rozwija.

- **Recykling organiczny** – polega on na przetworzeniu odpadów biodegradowalnych. W wyniku procesów biologicznych powstaje nie tylko kompost (ten typ recyklingu często zwany jest **kompostowaniem**), ale także gazy takie jak metan lub np. produkty fermentacji jak alkohol etylowy.

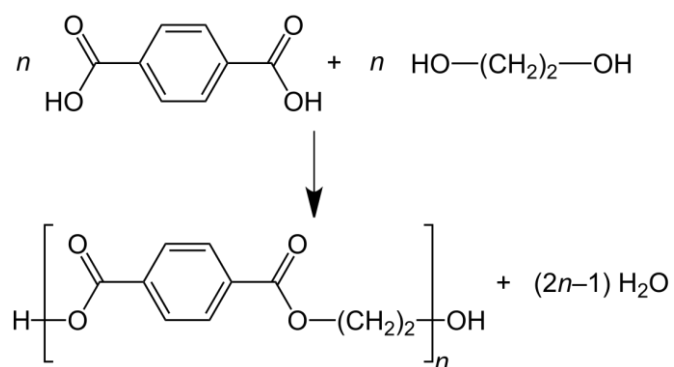
### 3. Politereftalan etylenu (PET)

Politereftalan etylenu jest najpowszechniejszym polimerem z rodziny poliestrów i jest stosowany we włóknach do odzieży, pojemnikach na płyny i żywność oraz w połączeniu z włóknem szklanym do produkcji żywic konstrukcyjnych.

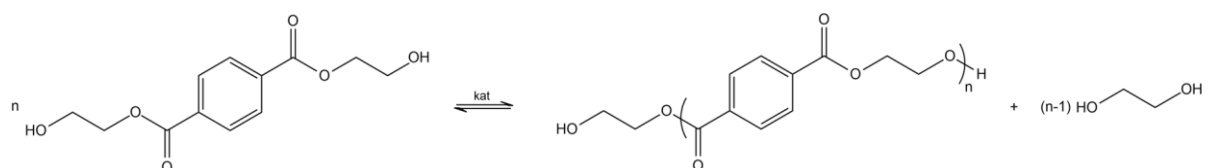
W 2016 roku roczna produkcja PET wyniosła 56 mln ton. Największe zastosowanie znajduje się we włóknach (ponad 60%), produkcja butelek odpowiada za około 30% światowego popytu. W kontekście zastosowań tekstylnych, PET jest określany potoczną nazwą poliester, podczas gdy akronim PET jest powszechnie używany w zasadzie jedynie w odniesieniu do opakowań. Poliester stanowi około 18% światowej produkcji polimerów i jest czwartym co do wielkości produkcji polimerem po polietylenie (PE), polipropylenie (PP) i polichlorku winylu (PVC).

Otrzymywany jest na drodze trzech głównych syntez:

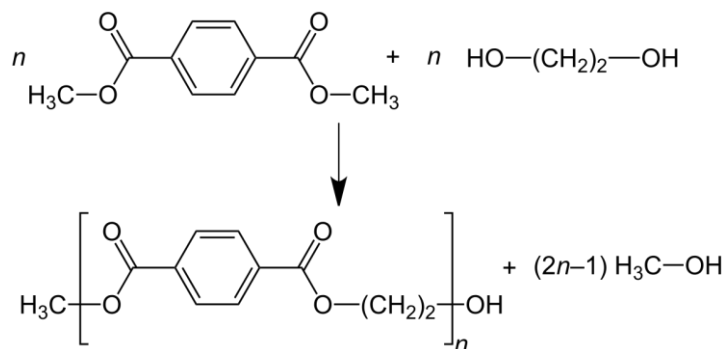
1. Polikondensacji kwasu tereftalowego (TPA, *ang. terephthalic acid*) z glikolem etylenowym w stosunkach równomolowych. Niestety ze względu na odwracalność procesu nie uzyskuje się wysokich stopni polimeryzacji.



2. Polikondensacji tereftalanu bis(2-hydroxyetylenowego) (BHET, *ang. bis(2-hydroxyethyl) terephthalate*). Jest to proces dwuetapowy wymagający nadmiaru glikolu, najpierw zachodzi estryfikacja kwasu tereftalowego i glikolu prowadząca do uzyskania BHET, następnie po oddestylowaniu nadmiaru glikolu, prowadzi się wspomnianą polikondensację, oddestylowując powstający glikol aby przesunąć równowagę reakcji.



3. Transestryfikacji tereftalanu dimetylu (DMT, *ang. dimethyl terephthalate*) z glikolem etylenowym, w którym DMT świetnie się rozpuszcza w porównaniu do TPA. Ta reakcja również zachodzi w dwóch etapach - najpierw z DMT powstaje BHET, a potem reakcja biegnie jak w drugim etapie metody wymienionej powyżej. Przy czym proces zachodzi łatwiej dzięki wspomnianej wysokiej rozpuszczalności DMT w glikolu etylenowym.



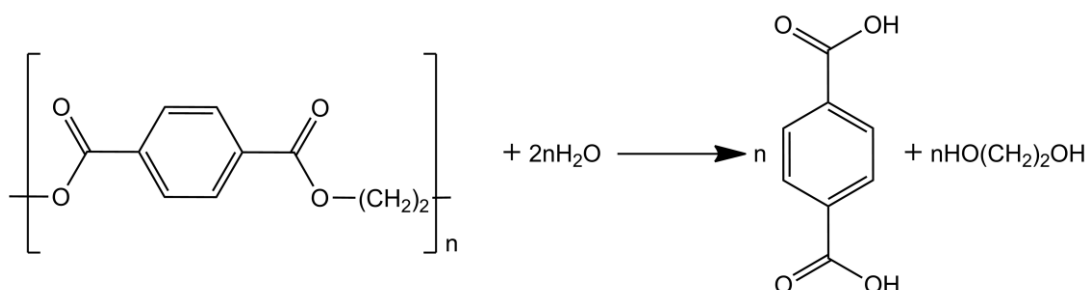
Reakcję syntezy PET prowadzi się w obecności katalizatorów, którymi są najczęściej tlenek antymonu lub octany cynku, kobaltu lub wapnia.

W zależności od metody przetwarzania politereftalan etyleny może występować zarówno jako amorficzny ( $d=1.33\text{g/cm}^3$ ), jak i krystaliczny polimer ( $d=1.45\text{g/cm}^3$ ). Jest on poliestrem plastycznym, jego temperatura topnienia wynosi z reguły około  $245\text{-}265^\circ\text{C}$ . Do jego największych zalet należą niska rozpuszczalność w większości rozpuszczalników, stosunkowo duża odporność chemiczna i mechaniczna, duża przezroczystość. PET jest polimerem włóknotwórczym i jego głównym zastosowaniem jest produkcja włókien poliestrowych. Poza tym i zastosowaniem w produkcji opakowań (głównie butelek), PET stosuje się do produkcji filmów fotograficznych oraz obudów urządzeń elektrycznych.

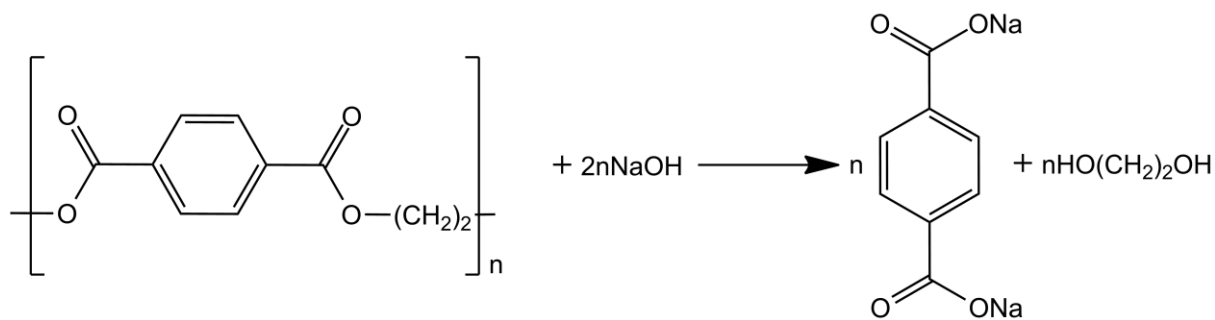
#### 4. Recykling PET

Do najważniejszych metod recyklingu chemicznego PET zaliczamy:

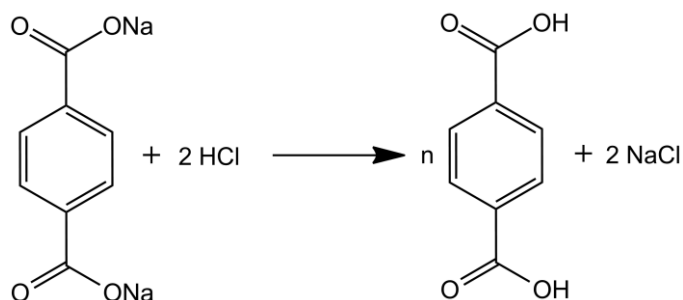
- **Hydrolizę**, zachodzącą pod wpływem wody w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia. Równanie reakcji przedstawione jest poniżej:



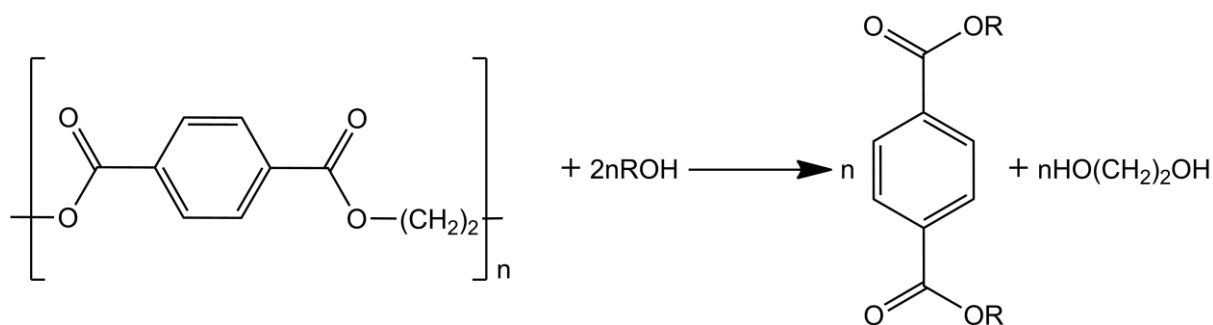
Powyższą reakcję można prowadzić w kwaśnym, zasadowym jak i obojętnym środowisku. W przypadku hydrolizy w środowisku zasadowym produktem jest sól kwasu tereftalowego:



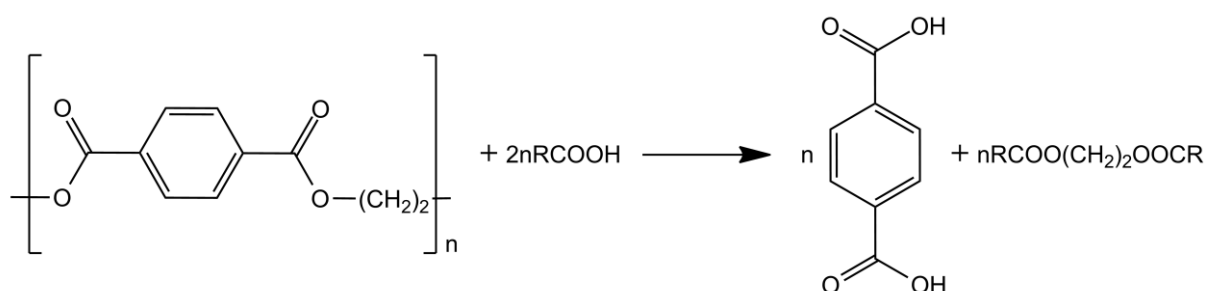
którą trzeba następnie zakwasić by otrzymać pożądany monomer:



- **Alkoholizę**, czyli rozkład PET pod wpływem alkoholu i wysokiej temperatury oraz ciśnienia. W wyniku metanolizy powstaje ester metylowy PET czyli doskonały surowiec do syntezy jakim jest tereftalan dimetylu (DMT), natomiast stosując zamiast metanolu glikol etylenowy (jest to metoda zwana częściej **glikolizą**) otrzymamy BHET.



-**Acydolizę**, która zachodzi pod wpływem kwasu karboksylowego (często stosowane są kwasy: bursztynowy lub adypinowy):



-**Aminolizę**, zachodzącą z udziałem amin w obecności odpowiedniego katalizatora (np. etanoloaminy stosując octan sodu jako katalizator):

