

RECYKLACE TERMOPLASTŮ, TERMOSETŮ A PRYŽÍ

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospasil@polymer.cz

Časový plán

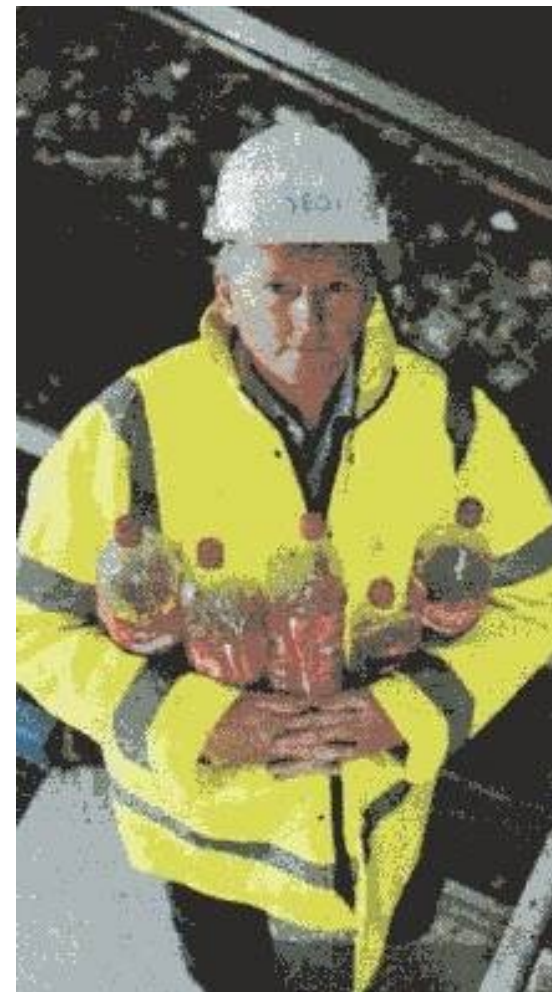
1	16. 9.	Úvod do předmětu, legislativa a názvosloví, anglická terminologie, literatura.
2	23. 9.	Sběr, identifikace třídění odpadu. Operace na mokré a na suché cestě.
3	30. 9.	Zpracovatelské technologie v tavenině. Aditiva pro recykláty.
4	7.10.	Recyklace termoplastů.
5	14.10.	Recyklace termosetů. Recyklace PET.
6	21.10.	Bude nahrazeno exkurzí
7	28.10.	STÁTNÍ SVÁTEK
8	4.11.	Recyklace vulkanizátů.
9	11.11.	Chemická recyklace
10	18.11.	Metody termického rozkladu. Energetické využití.
11	25.11.	Problémy a perspektivy recyklace a likvidace polymerního odpadu.
12	2.12.	Recyklace versus biodegradace. Praktické příklady z literatury a praxe.
13	9. 12.	Praktická ukázka filtračního testu PETP a PE (PIB)
14	16. 12.	Bude nahrazeno exkurzí

Trochu aktualit neuškodí



**MADE IN BRITAIN CAMPAIGN: Eco Plastics
recycles 800,000 bottles an hour and will
double turnover this year to £40m**

**Kolik to může být
tun za hodinu?**



A British company that recycles 800,000 plastic bottles every hour is set to more than double its turnover this year, rising from £18.5 million to £40 million.

Eco Plastics, which last year agreed a ten-year £200 million deal to recycle Coca-Cola bottles into new ones, making it the biggest plastic bottle recycler in Europe, says it has already increased capacity by 600 per cent in the past five years.

And there is potential for further growth. Managing director Jonathan Short says: 'When the business started, around 25,000 tons were recycled, compared with 420,000 last year. The industry has grown massively.

'More councils have adopted kerbside collection and we buy off their waste management companies. When we started we made three products, now we make 11 after sorting the waste, such as milk

bottles, Cola, water, household cleaning, film, and yoghurt pots.

'We chop the plastic down to 15mm pieces like confetti and put it through a hot wash process. We can then make a new plastic used for the thermoforming industry, for example the plastic punnets you get raspberries in at the supermarket. We also make new bottles.'

Eco Plastics, based in Lincoln, is an entrant in Financial Mail's Made in Britain competition, which recognises innovative manufacturing firms. It employs 180 staff and also has offices in Newcastle and Hong Kong.

Jonathan, 48, says he believes Eco Plastics should win because it has 'taken a new industry and leap-frogged the European competition'.

He adds: 'The UK has been viewed as the dirty man of Europe, but we have seen an opportunity and grasped it. We now have the world's largest sorting plant and the best technology.'

The judging for Financial Mail's Made in Britain awards takes place next week.

ČSN 64 0003 Plasty – Zhodnocení plastového odpadu – Názvosloví

Česky	anglicky
Fyzikální recyklace plastů, fyzikální recyklování plastů	Physical recycling
Chemická recyklace plastů, chemické recyklování plastů, rekonstituce plastového odpadu	Reconstitution of plastic waste, <u>Chemical recycling – běžně se používá, ale není v této normě</u>
Surovinové zhodnocení plastů, přeměna plastového odpadu na suroviny surovinové využití plastového odpadu	Transformation of plastic waste into raw materials
Energetické zhodnocení plastů, přeměna plastového odpadu na energii, energetické využití plastového odpadu	Transformation of plastic waste into energy

Základní schéma – chemická X surovinová recyklace

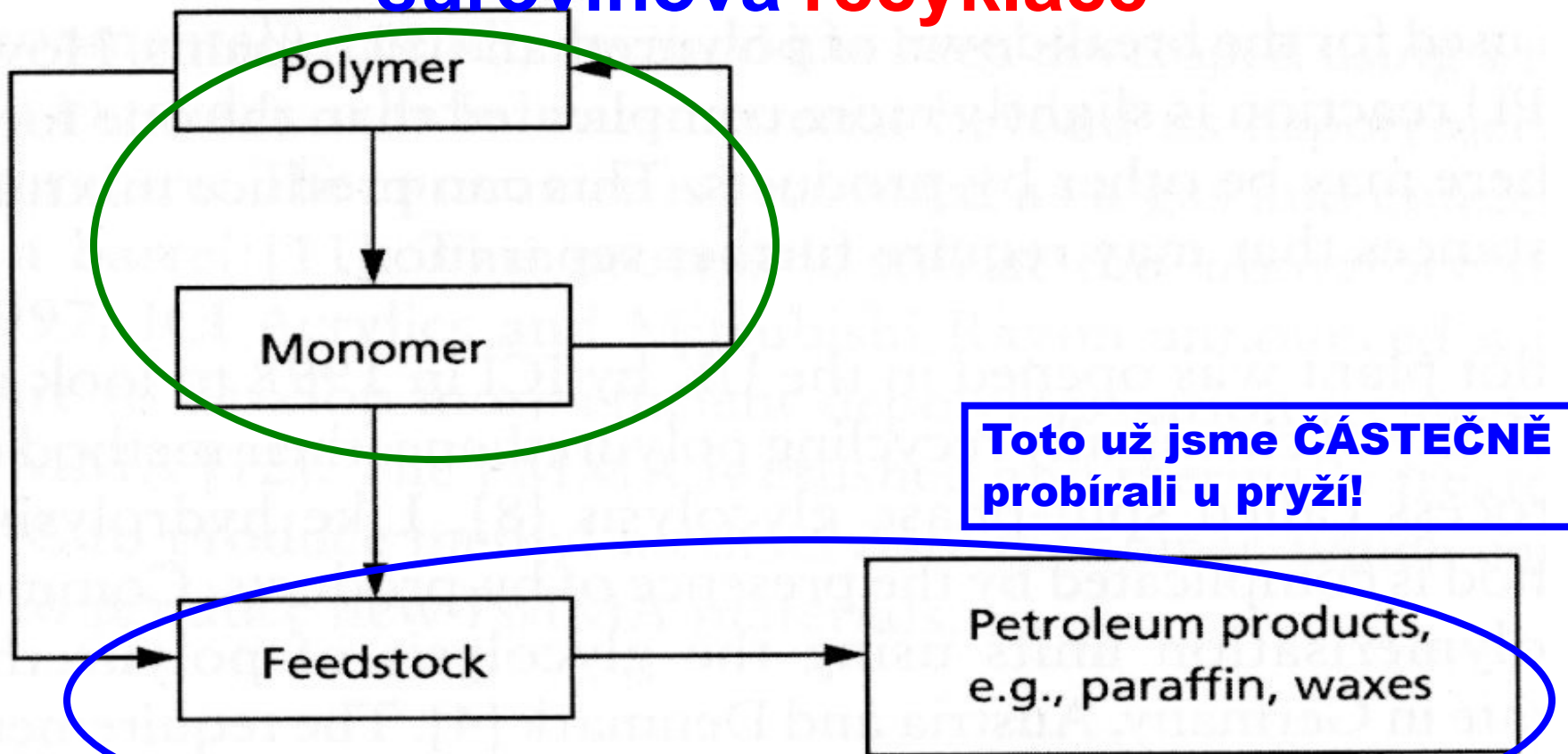


Figure 8.1 Chemical recycling of polymers

Feedstock Recycling of Plastic Wastes

CHAPTER 2

Chemical Depolymerization

José Aguado

*Department of Experimental Sciences and Engineering, Rey Juan
Carlos University, Móstoles, Spain*

David P. Serrano

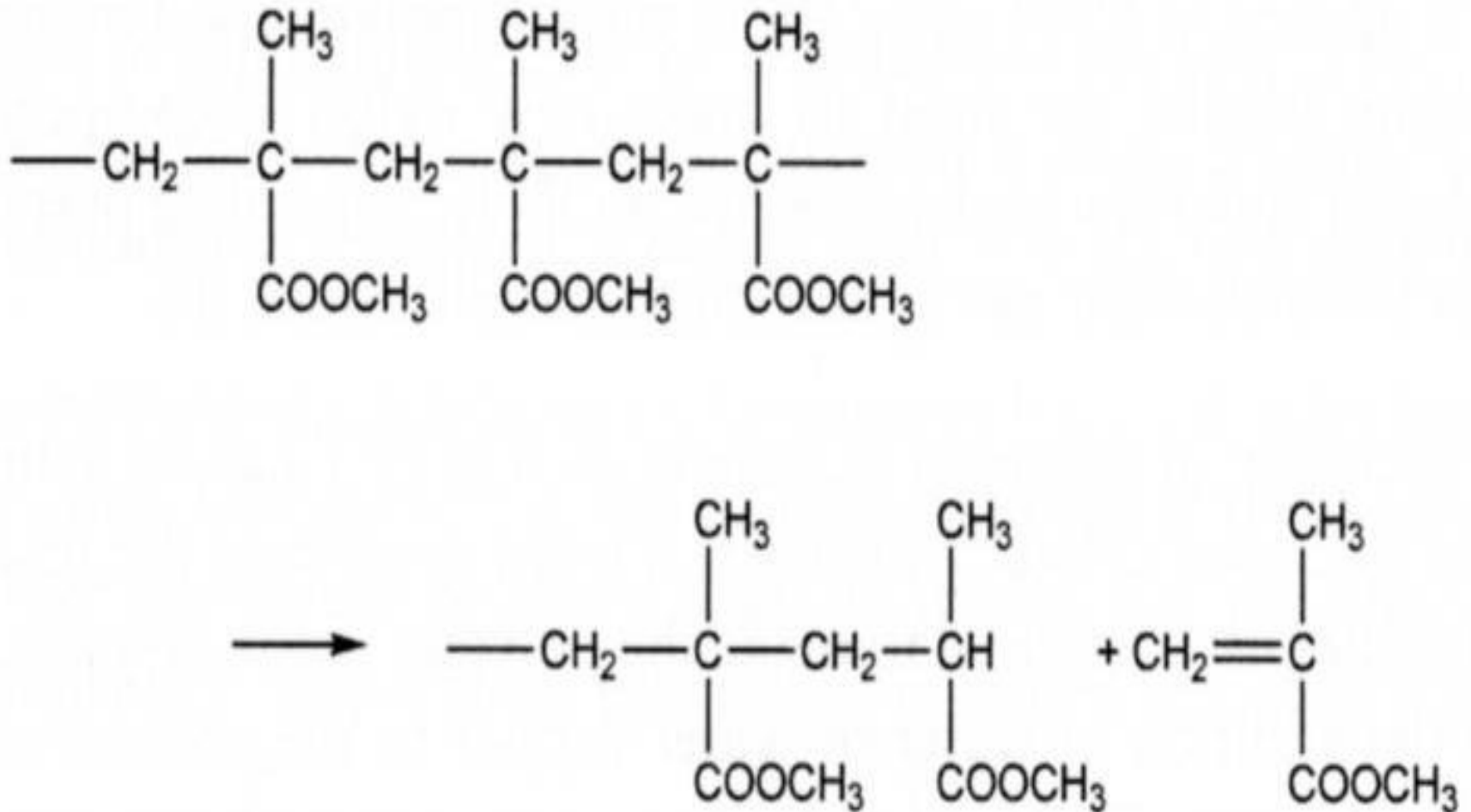
*Chemical Engineering Department, Complutense University of
Madrid, Spain*

ISBN 0-85404-531-7

A catalogue record for this book is available from the British Library

© The Royal Society of Chemistry 1999

Depolymerace PMMA



Termická depolymerace PMMA

- **Poprvé patentováno v Německu už v roce 1949**

Další procesy:

- **Depolymerace ve dvojšnekovém extruderu (1998)**
- **Termický rozklad drtě při 500 °C (1997) firmy ICI & Mitsubishi Rayon**

Monomer recovery by pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA)

- **W. Kaminsky and J. Franck**
- University of Hamburg, 2000 Hamburg 13, Edmund-Siemens-Allee 1 Germany
- Abstract
- There are many processes to recover the valuable methylmethacrylate (MMA) of PMMA waste. The yield of MMA using melting vessels or heated screw feeders is not sufficient and lies between 50 and 80 wt%. In a indirectly heated fluidized bed process with a temperature of 450°C more than 97 wt% of the PMMA could be recovered as monomer. The yield depends on the pyrolysis temperature.
- At 590°C the gas fraction increases drastically. The main components of the gas are methane, ethene, propene, carbon monoxide and carbon dioxide. The main component in the liquid beside the MMA is methyl acrylate. It is possible to polymerize the liquid to new PMMA after distillation without any other purification. Even filled and coloured PMMA materials like rear lights of cars could be polymerized to a polymerization grade liquid.
- [Journal of Analytical and Applied Pyrolysis](#)
[Volume 19](#), July 1991, Pages 311-318

The characterization of recycled PMMA

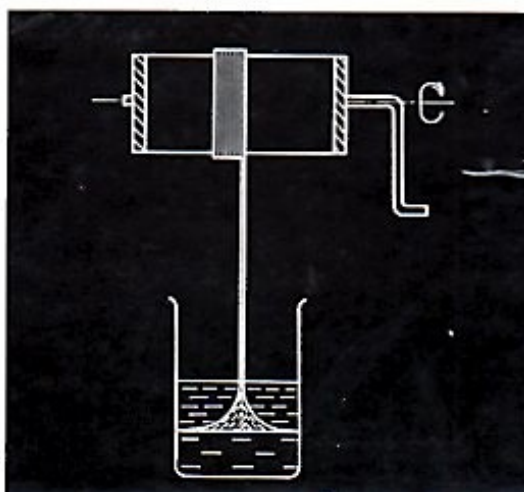
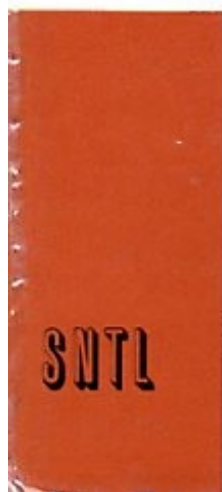
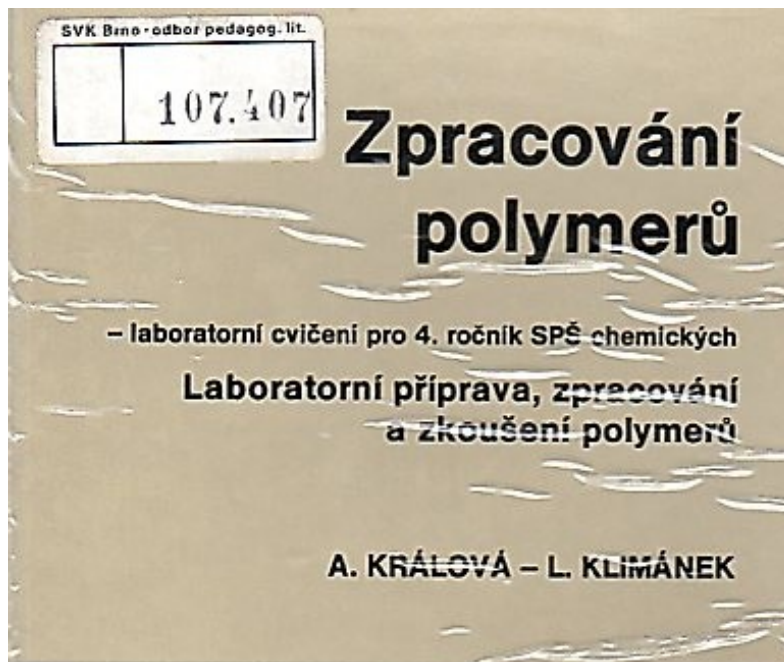
The paper presents a study related to the possibility of obtaining polymers through the polymerization of liquid products, consisting mainly on methyl methacrylate (MMA), resulted from thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA), at 450 °C in a laboratory scale installation. PMMA was obtained from MMA chemically recycled without any purification. The PMMA obtained from monomers resulted by thermal degradation of virgin PMMA is clear transparent; while PMMA polymerized from the liquid obtained by depolymerization of 20 years old PMMA (PMMA waste) is opaque due to the presence of impurities, which influence both the polymerization process and the properties of the obtained PMMA.

The compressive and flexural strength and Vickers hardness have been determined and closed values have been found for polymers obtained from MMA resulted through depolymerization of virgin PMMA and that from PMMA waste.

[Journal of Alloys and Compounds](#)

[Volume 483, Issues 1-2](#), 26 August 2009, Pages 432-436

14th International Symposium on Metastable and Nano-Materials (ISMANAM-2007)

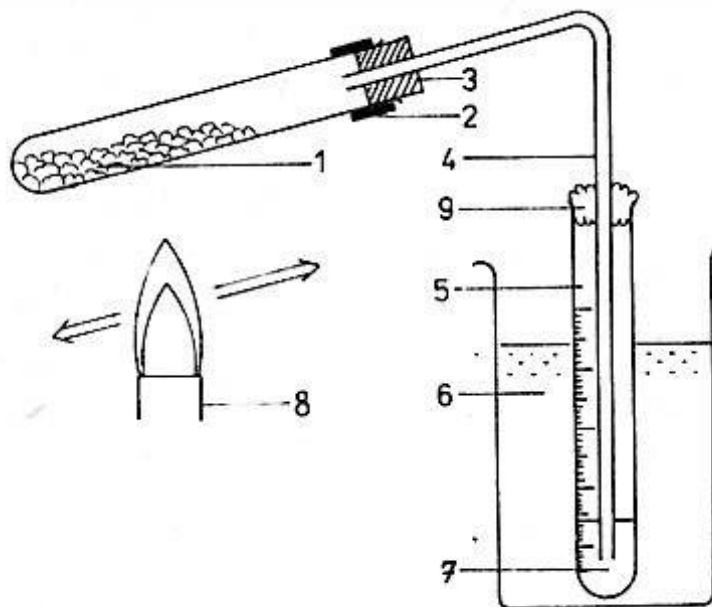
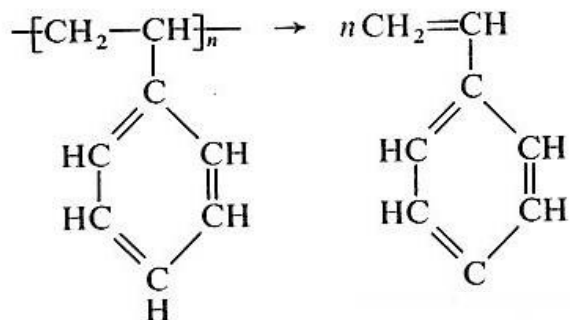
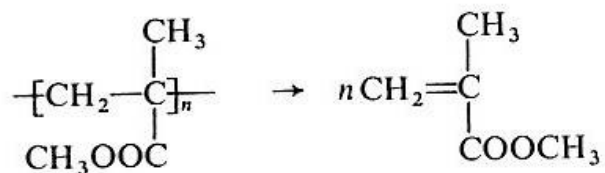


2.1.1 Příprava methylnmethakrylátu a styrenu depolymerací

Depolymerace je tepelná destrukce polymeru na původní monomer. Probíhá řetězovým mechanismem při teplotách vyšších než 200 °C. Snadno depolymerují makromolekulární látky obsahující v řetězci kvartérní uhlík nebo heteroatom (např. polymethylnmethakrylát, polybutylmethakrylát, polystyren, polyamid 6). Čím větší je relativní molekulová hmotnost polymeru, tím nižší je počáteční teplota rozkladu. Rychlost depolymerace závisí i na tlaku; za sníženého tlaku probíhá reakce rychleji. Depolymerace se využívá při zpracování nevratného odpadu z výše uvedených polymerů.

Polymery obsahující v řetězci navázané skupiny —Cl, —F, —OH, —OR (např. polyvinylchlorid, polyvinylidenchlorid, celuloza, polyvinylalkohol) nedepolymerují. Při zahřívání polymeru se uvedené skupiny odštěpují v podobě halogenovodíku, vody nebo alkoholu, a to již při teplotách nižších než 200 °C. Produktem tepelné destrukce není monomer, ale směs látek různého složení. Příklad degradace PVC při zahřívání je uveden v učebnici Králová A., Klimánek L.: *Zpracování polymerů pro 3. a 4. ročník SPŠCH** (odd. 3.2.1).

Depolymerace PMMA a PS:

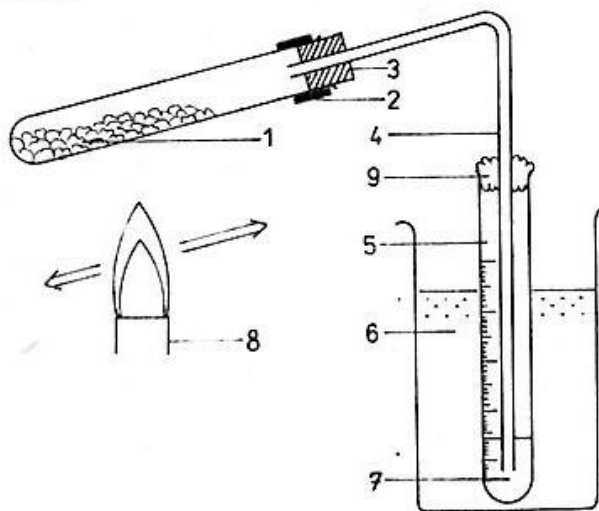


Obr. 1. Aparatura pro depolymeraci

- 1 – polymer, 2 – držák,
 3 – pryžová zátka,
 4 – odvodná trubička,
 5 – odměrná zkumavka,
 6 – chladičí lázeň (směs vody a ledu), 7 – monomer,
 8 – kahan, 9 – vata

Úkoly

1. Na laboratorních váhách navažte úlomky organického skla nebo granule polystyrenu v množství 4 až 6 g. Zahřívejte je pozvolna ve zkumavkové aparaturce podle obr. 1. Pozorujte chování polymeru při zahřívání i vznikající monomer. Po skončení depolymerace zjistěte výtěžek monomeru v mililitrech a v gramech a vyjádřete jej v procentech.



Obr. 1. Aparatura pro depolymeraci

- 1 – polymer, 2 – držák,
- 3 – pryžová zátka,
- 4 – odvodná trubička,
- 5 – odměrná zkumavka,
- 6 – chladicí lázeň (směs vody a ledu), 7 – monomer,
- 8 – kahan, 9 – vata

2. U připraveného monomeru dokažte přítomnost dvojně vazby reakcí s bromovou vodou. Do zkumavky odlijte 1 ml monomeru a při-

dejte 1 ml čerstvě připravené bromové vody. Kapaliny se navzájem nemísí, a proto obsah zkumavky důkladně protřepejte. Pozorování popište, vysvětlete a vyjádřete rovnicí.

3. Ověřte, co se děje při zahřívání polyvinylchloridu. Do obdobné aparatury jako na obr. 1, ale bez jímky na monomer a chladicí lázně, vsypte asi 1 cm^3 PVC-prášku. Pak velmi pozvolna polymer zahřívejte a sledujte jeho změny. Navlhčený univerzální indikátorový papírek přiložte k ústí ohnuté trubičky a sledujte pH vycházejících plynů. Potom rozkladné produkty jímejte (probublávejte) do 2 ml roztoku AgNO_3 . Pozorování popište a zdůvodněte slovně i rovnicemi.

Bezpečnost práce. Monomery jsou hořlavé, jedovaté a zapáchají, a proto pracujte v digestoři. Nepopalte se taveninou polymerů. Zkumavku zahřívejte pozvolna po celé délce, aby nepraskla. Dříve, než přerušíte zahřívání zkumavky, odstavte jímku, aby se chladný monomer nenasál podtlakem do reakční zkumavky, protože jinak by praskla. Rovněž pokusy s bromovou vodou provádějte v digestoři. Při potřísnění bromovou vodou pokožku nejdříve opláchněte proudem vody a pak roztokem thiosíranu sodného.

Kontrolní otázky

1. **Objasněte, co je depolymerace a za jakých podmínek probíhá.**
2. **Které polymery jsou schopny depolymerace?**
3. **Které polymery nedepolymerují a co se s nimi děje při zahřívání?**
4. **Jaké je praktické využití depolymerace?**
5. **Objasněte chování polyvinylchloridu při zahřívání.**
6. **Jak se dokazují dvojně vazby v monomerech?**
7. **Jaký je rozdíl mezi depolymerací a degradací?**

Termická a mechanická depolymerace jiných polymerů

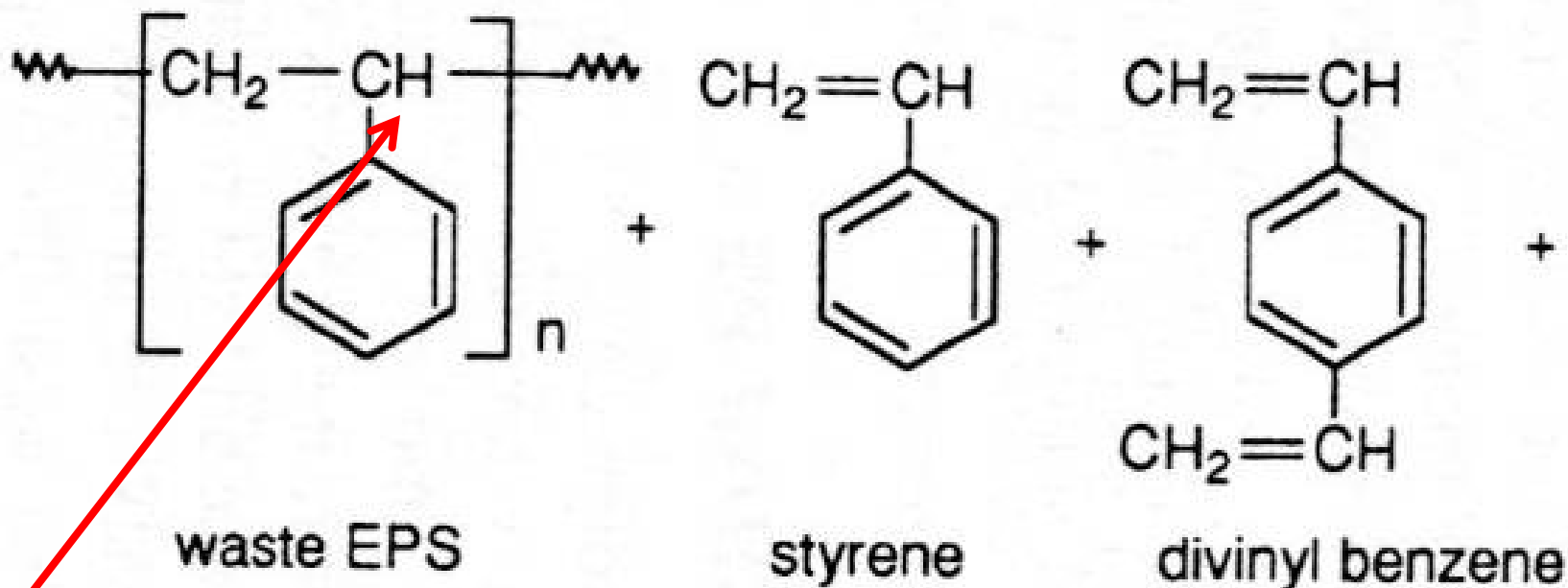
- **Polystyrén (PS)** – příklad co se děje a uvolňuje při roztržení kelímku
.....
- **Polyoxymetylém (POM)** – příklad co se děje při zpracování

Termická depolymerace polystyrénu

- Rozklad pouze pevné fáze vede k velkému podílu pevného uhlíkového zbytku a směsi plynů bez valné ceny
- Termická depolymerace v přítomnosti těžkých (= vysokovroucích) olejových frakcí >
 - 52 % styrénu,
 - 19,5 % metyl styrenů
 - 13,6 % toluénu
 - 11,6 % benzénu
 - 3,3 % kumenu

100 %

Katalyzovaná depolymerace polystyrénu



Bazické odnětí benzylového protonu (např. BaO)

Zipový mechanismus odštěpování styrénu

Teploty cca. 350 C

Výtěžky styrénu až 90 %

(Zhang Z. , et al, Ind. Eng. Chem. Res. 34, 4514, (1995))

Které materiály jsou vhodné pro chemickou recyklaci?

- **Polymery depolymerující termicky (PMMA)**
- **Polymery mající polární vazby v hlavním řetězci (PETP, PA, PUR, PC, POM, ..)**
- **Polymery s vyšší měrnou cenou (PC, POM, ..)**

Polyoxymetylén (POM) - depolymerace

Vzniká kationtovou polymerací formaldehydu nebo jeho cyklického trimeru – trioxanu



Rozklad pouze pevné fáze se v praxi k recyklaci nepoužívá

Je využíváno nestability POM v přítomnosti silných kyselin, např. H_2SO_4

Polyoxymetylén (POM) - depolymerace

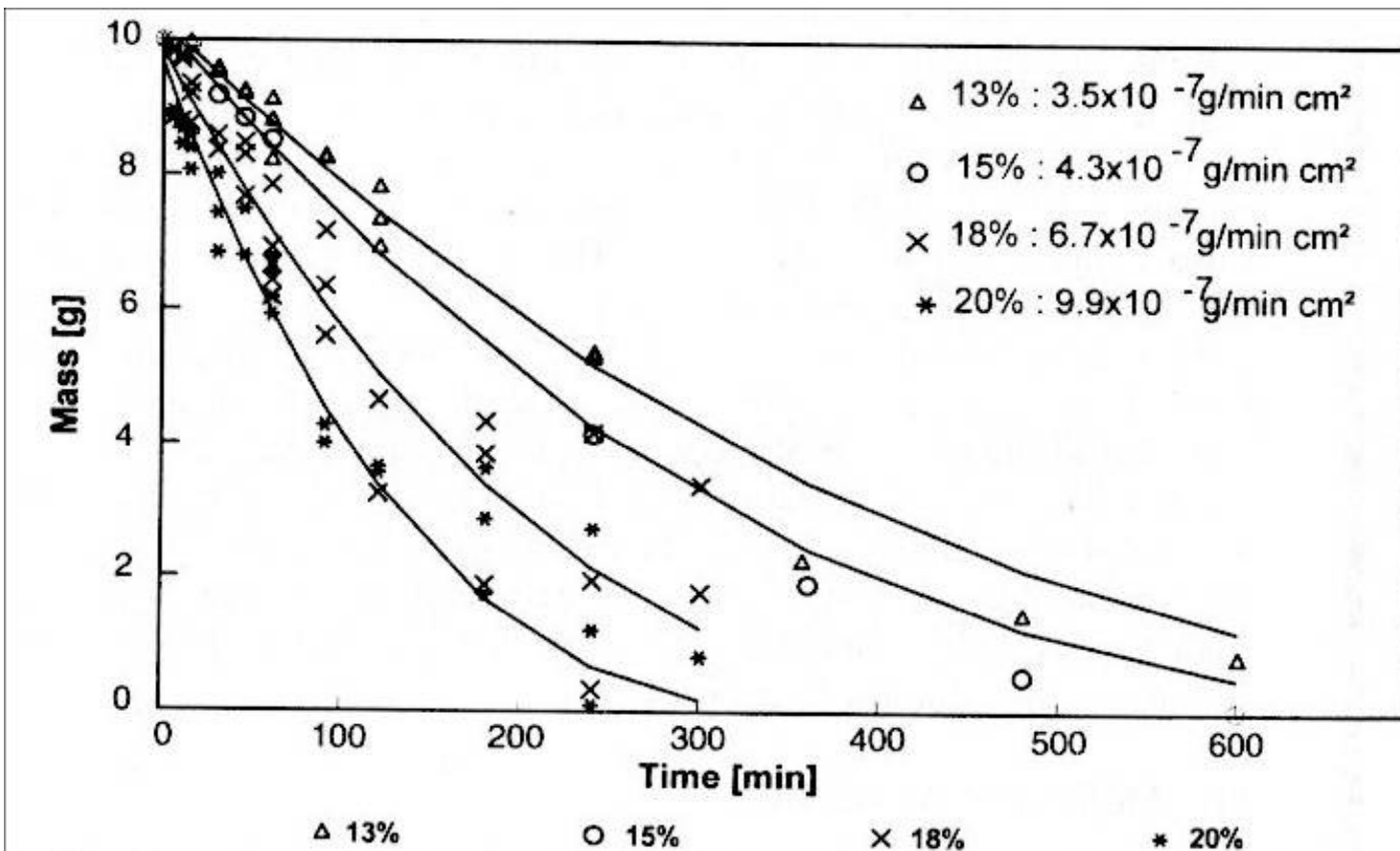


Figure 9.23. Decomposition rate of polyacetal in sulfuric acid of different concentrations. (Courtesy of K.-F. Mück and M. Hoffmocker of Hoechst AG, Werk Ticona, Kelsterbach, Germany.)

Polyoxymetylén (POM) - depolymerace

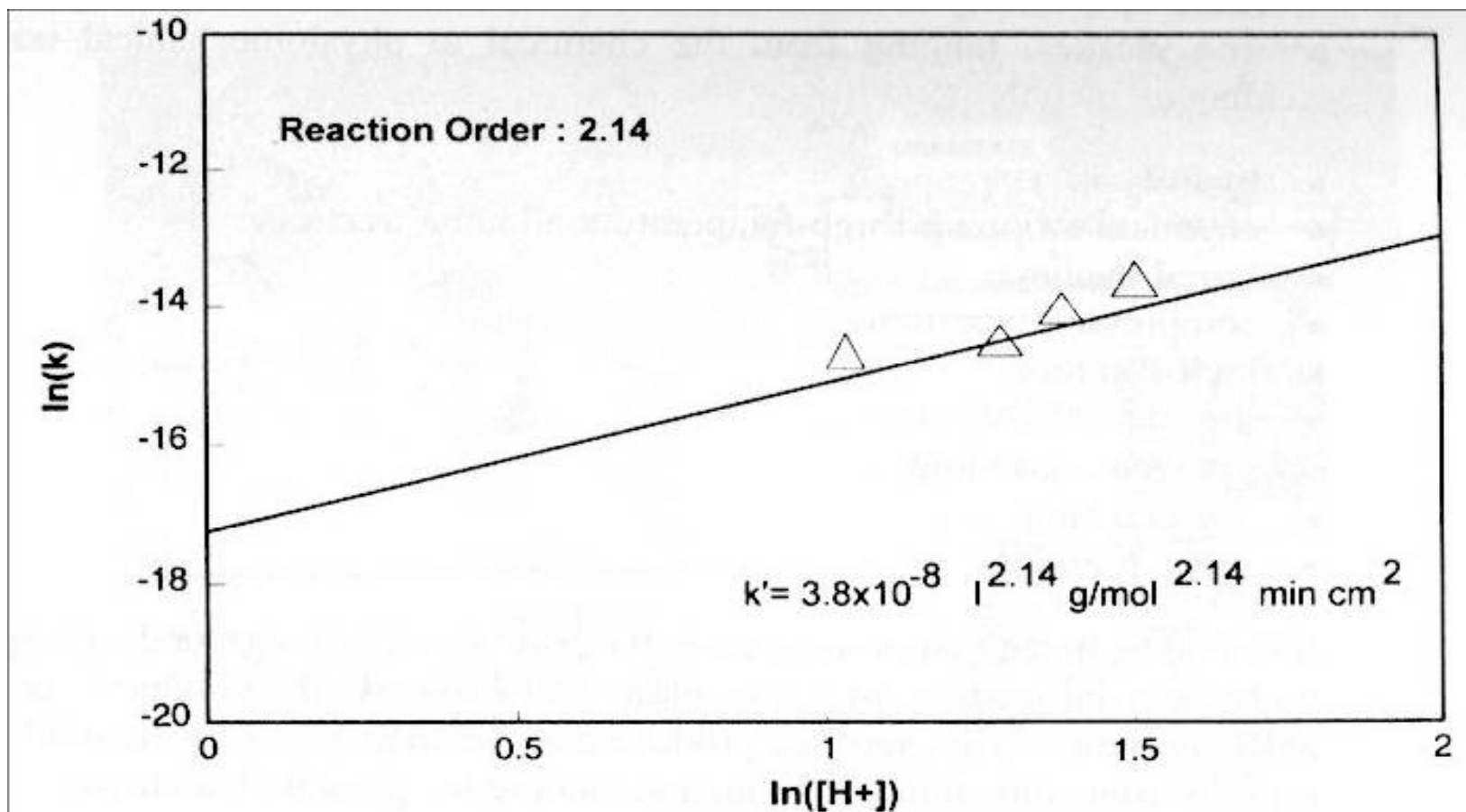


Figure 9.24. Kinetics plot of the acidolysis of polyacetal giving a reaction order 2.14. (Courtesy of K.-F. Mück and M. Hoffmöckel of Hoechst AG, Werk Ticona, Kelsterbach, Germany.)

Polyoxymetylén (POM) - depolymerace

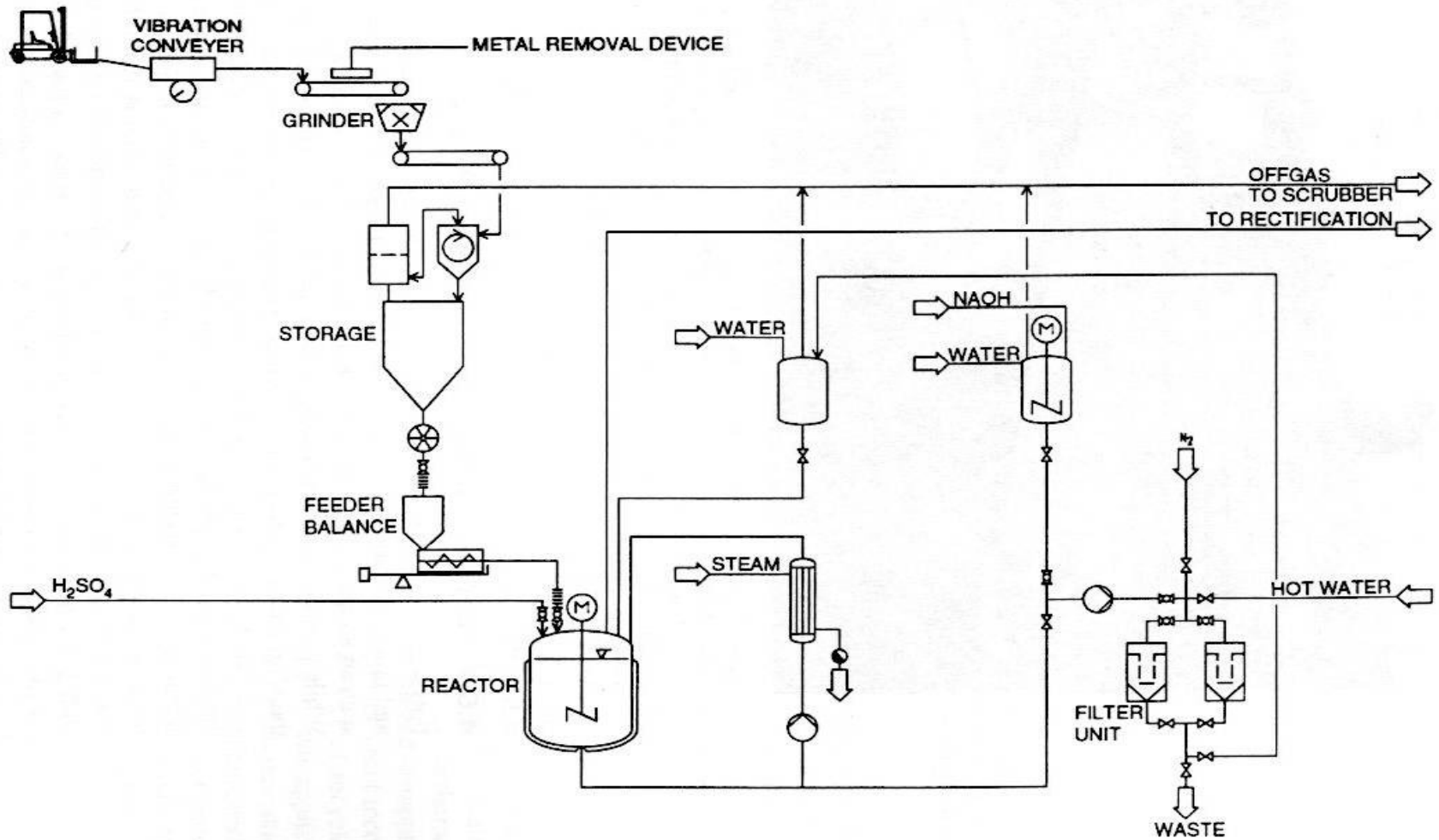
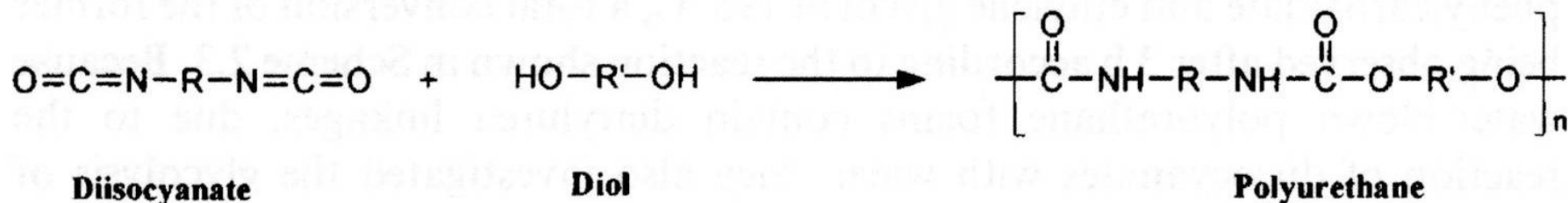
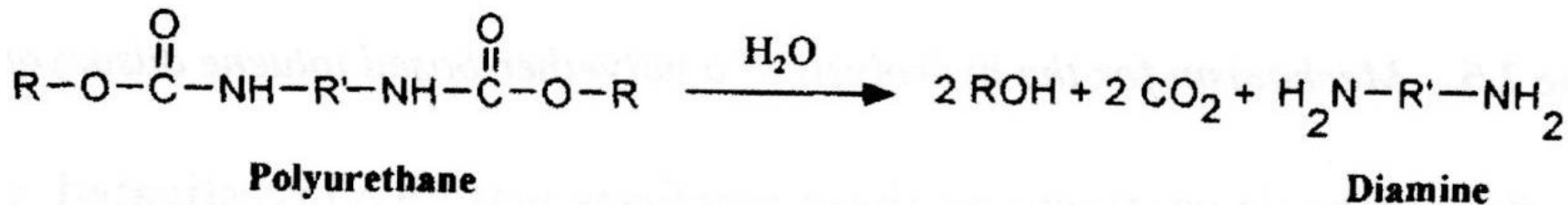


Figure 9.22. Schematic of process for the chemical recycling of polyacetals by acidolysis. (Courtesy of K.-F. Mück and M. Hoffmockel of Hoechst AG, Werk Ticona, Kelsterbach, Germany.)

Polyuretany

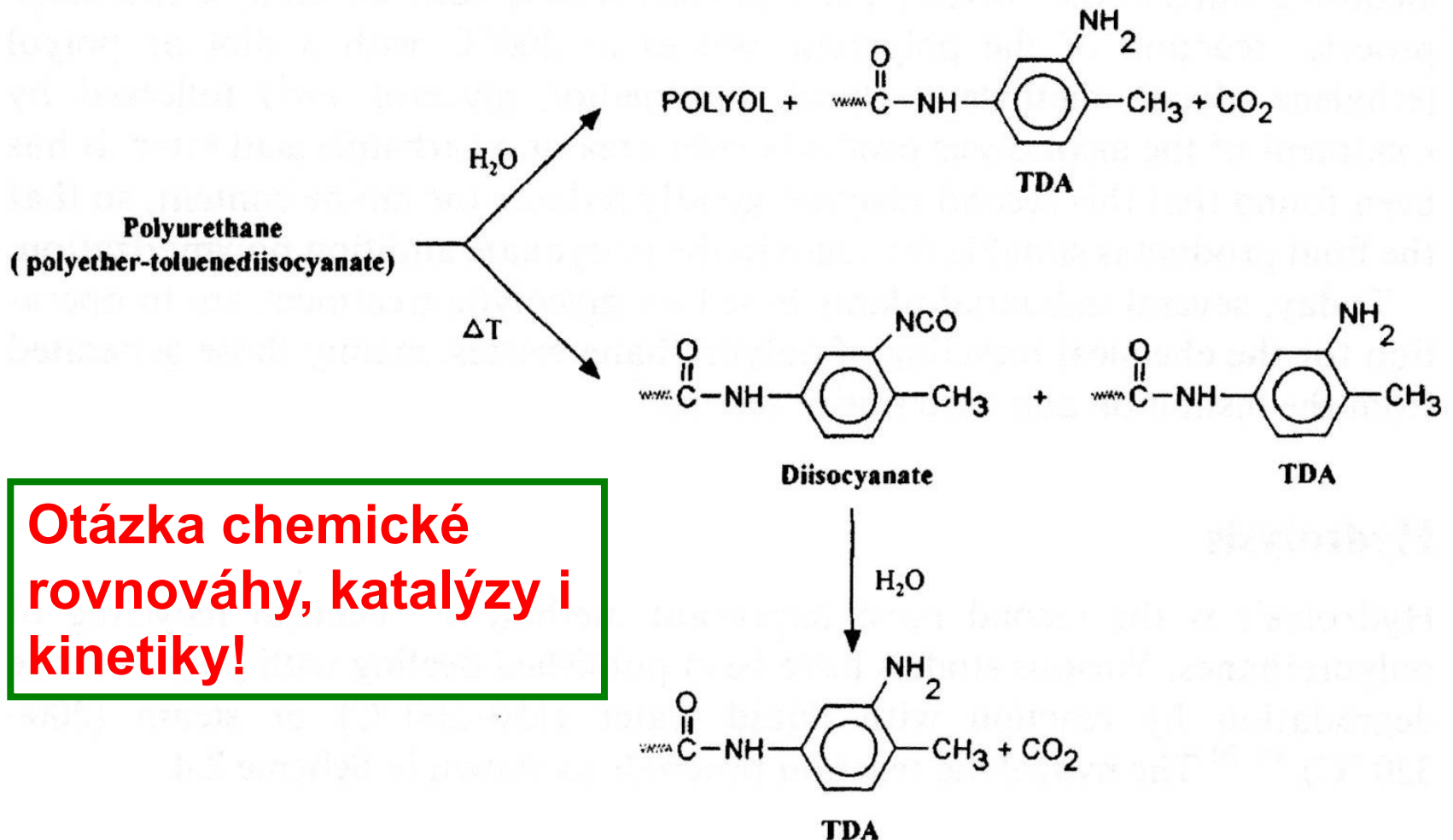


Scheme 2.2 Polyurethane synthesis by polymerization of a diisocyanate and a diol.



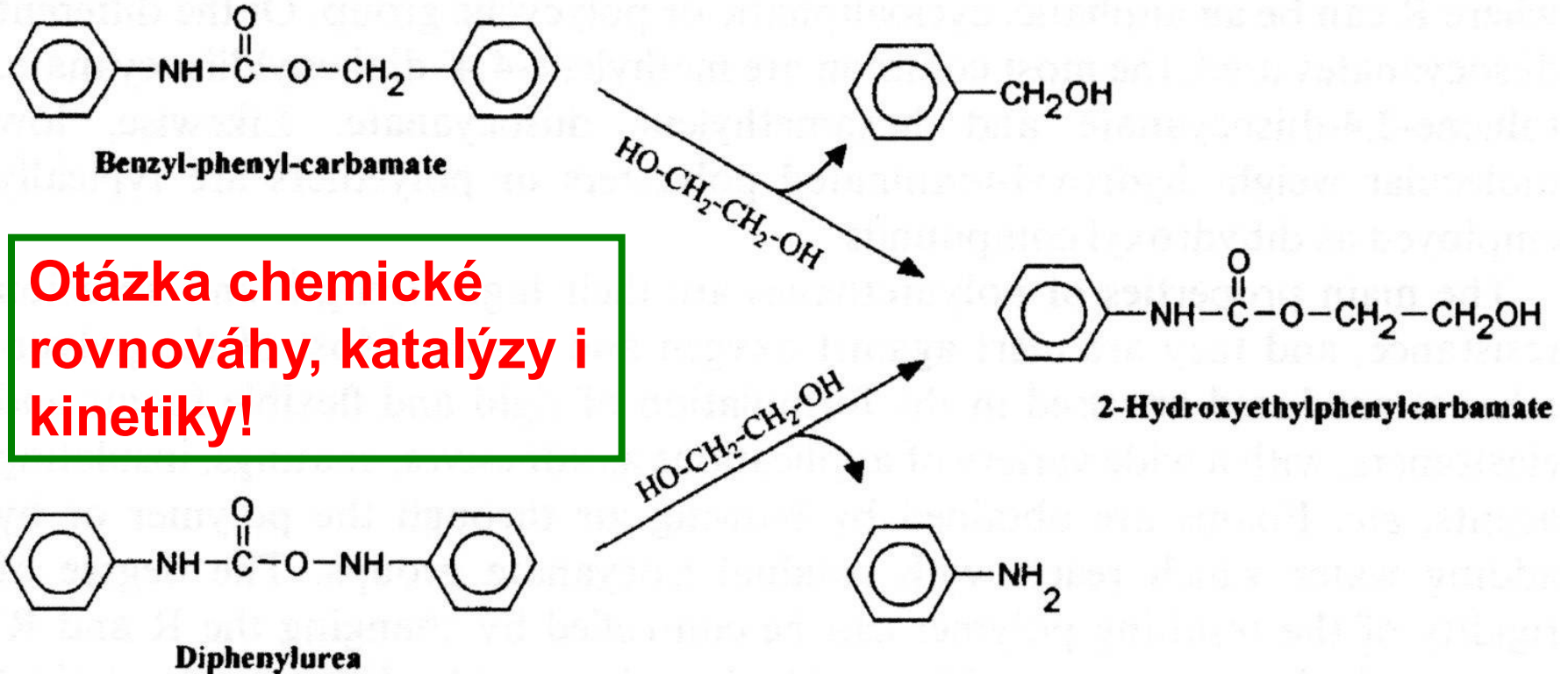
Scheme 2.4 Polyurethane hydrolysis.

HYDROLÝZA PUR



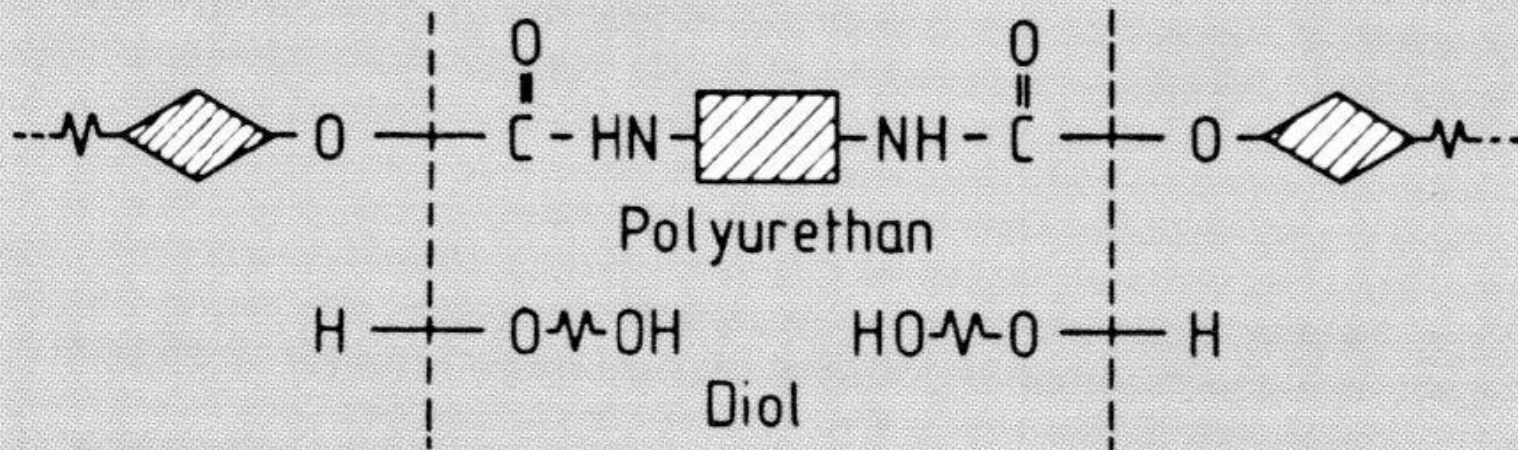
Scheme 2.5 Mechanism for the hydrolysis of a polyether-based toluene diisocyanate.⁹¹

GLYKOLÝZA PUR

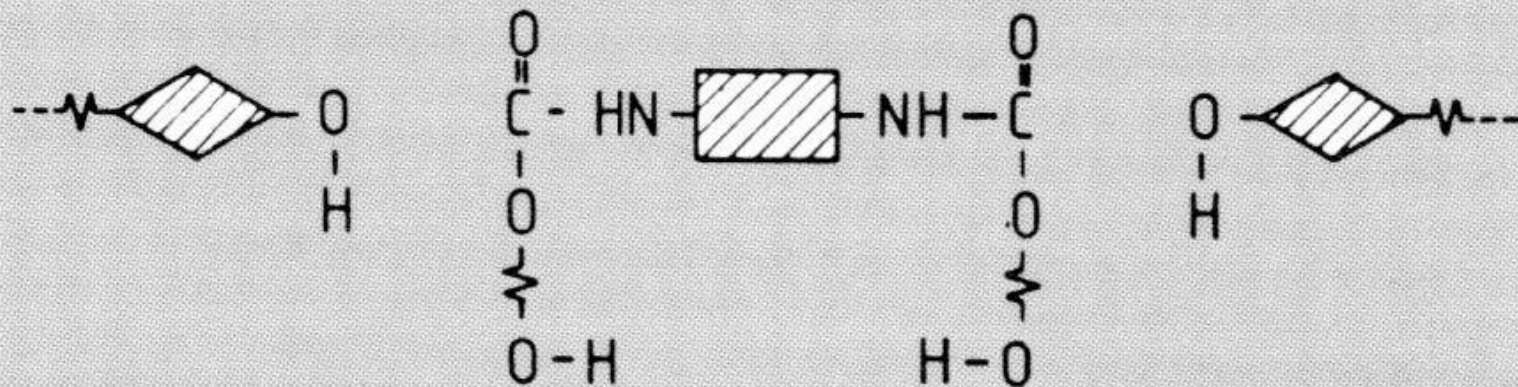


Scheme 2.3 *Glycolysis of benzyl-phenyl-carbamate and diphenylurea.*⁸²

Alkoholyse von PU - Abfällen



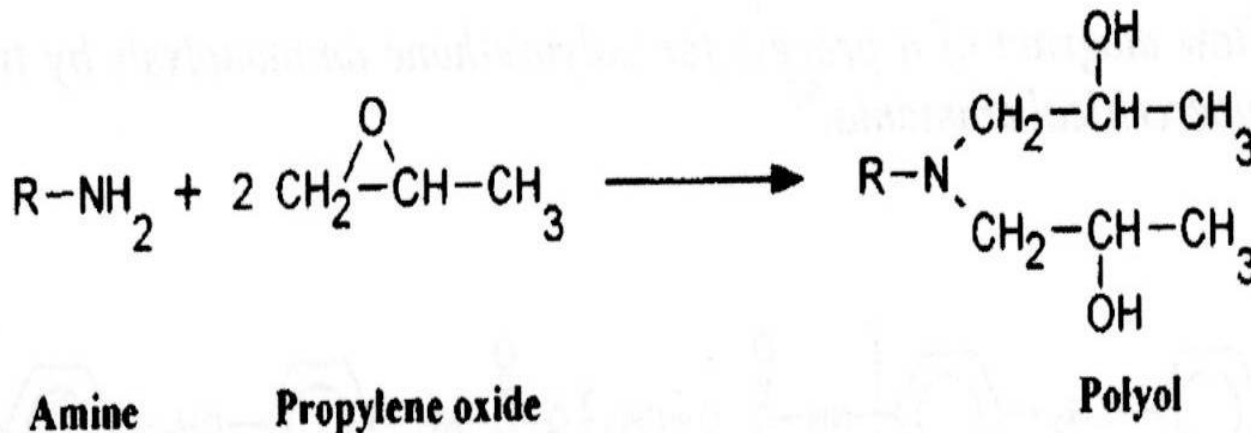
Diol



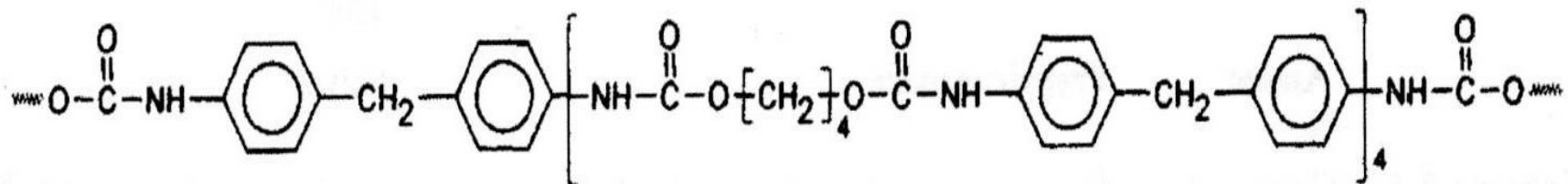
AMINOLÝZA PUR

Reakce s amoniakem nebo aminy

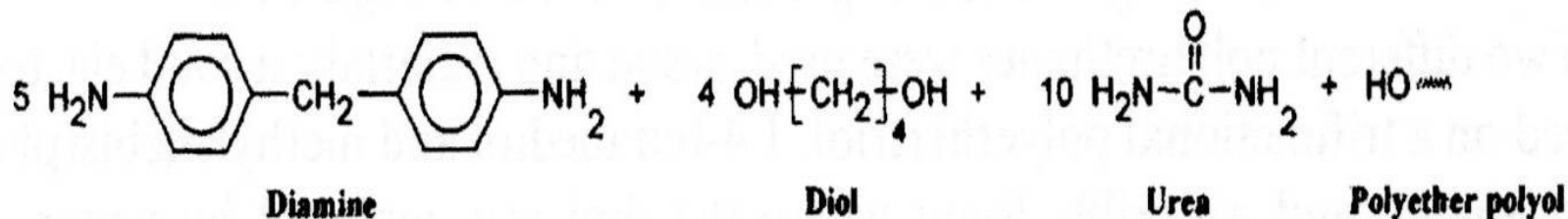
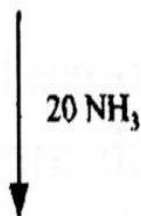
Po rozkladu je přidavkem propylénoxidu vytvářen polyol a tím posunována rovnováha



Scheme 2.6 Conversion of primary amines into polyols by reaction with propylene oxide.⁹²



Polyetherurethane



Scheme 2.7 *Stoichiometry of the ammonolysis of a polyether urethane.*⁹³

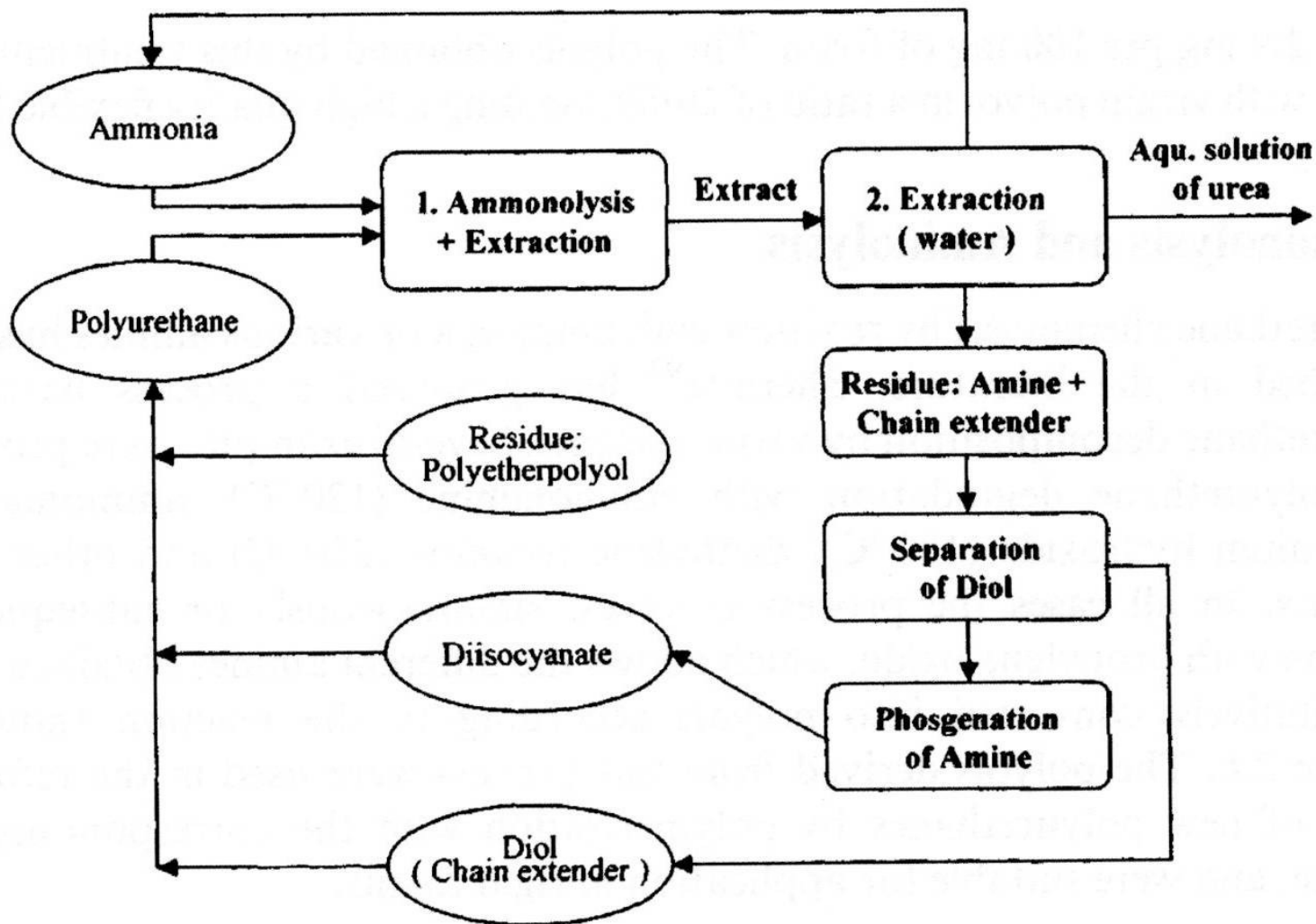


Figure 2.6 *Flow diagram of a process for polyurethane ammonolysis by treatment with supercritical ammonia.*⁹³

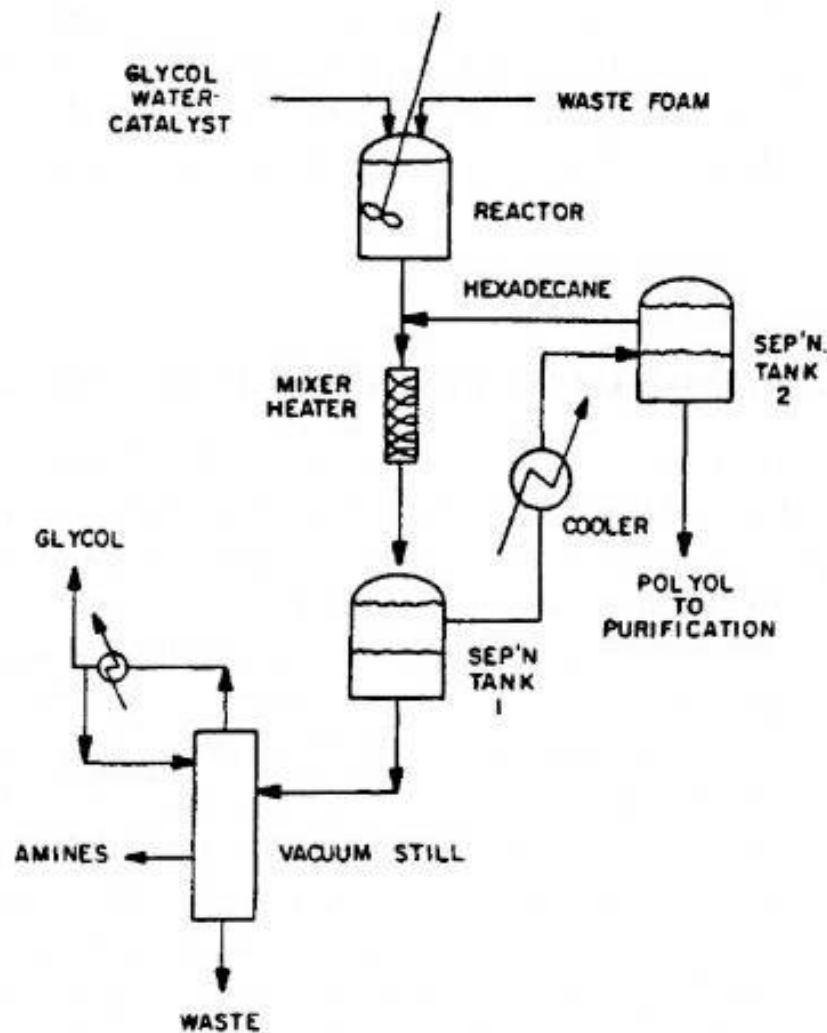


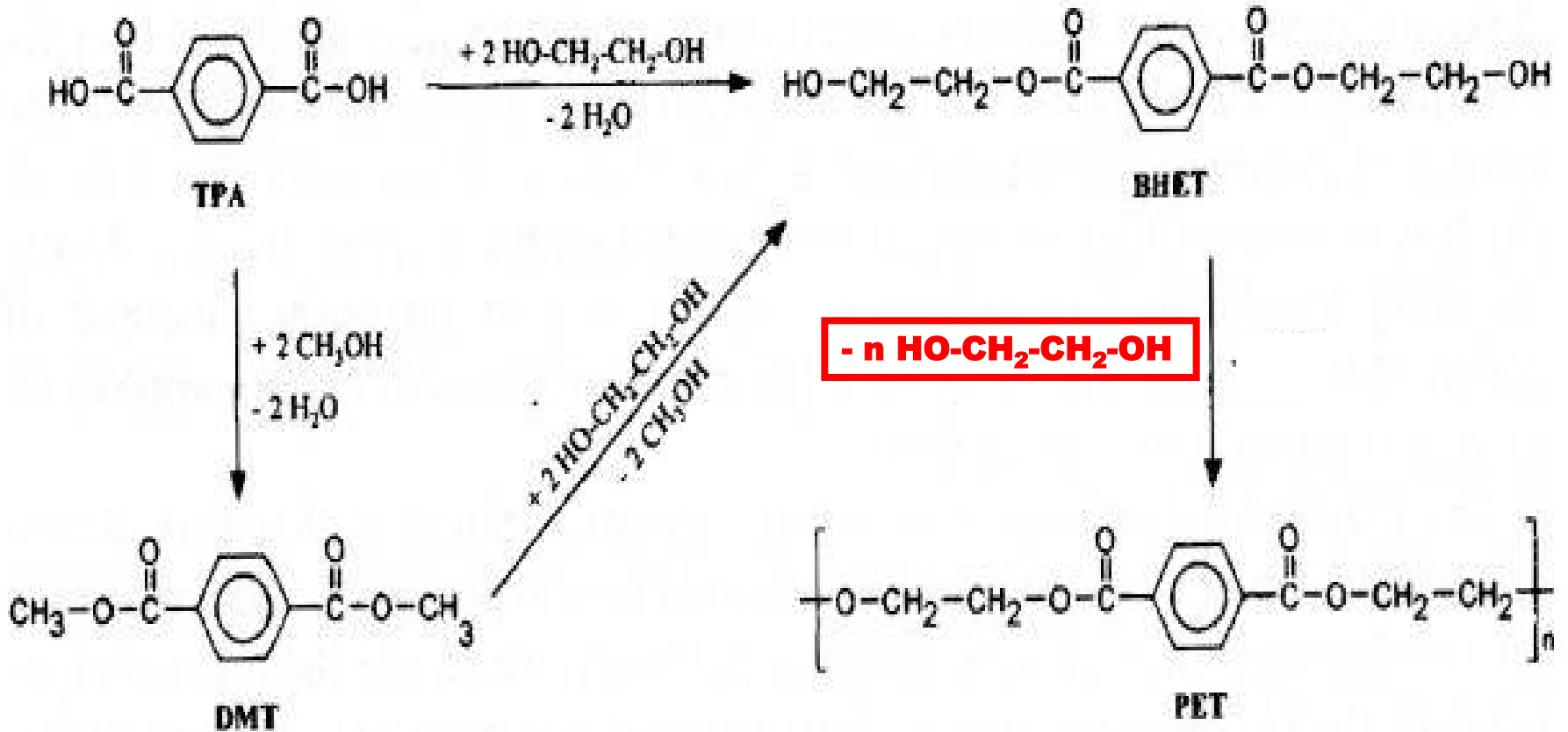
Figure 2.7 *Flow diagram of the Ford hydroglycolysis process for the degradation of polyurethanes.*⁹⁴
 (Reprinted with permission from J. Braslaw and J.L. Gerlock, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 552. © 1984 ACS)

Něco aktuálního k chemické recyklaci PUR

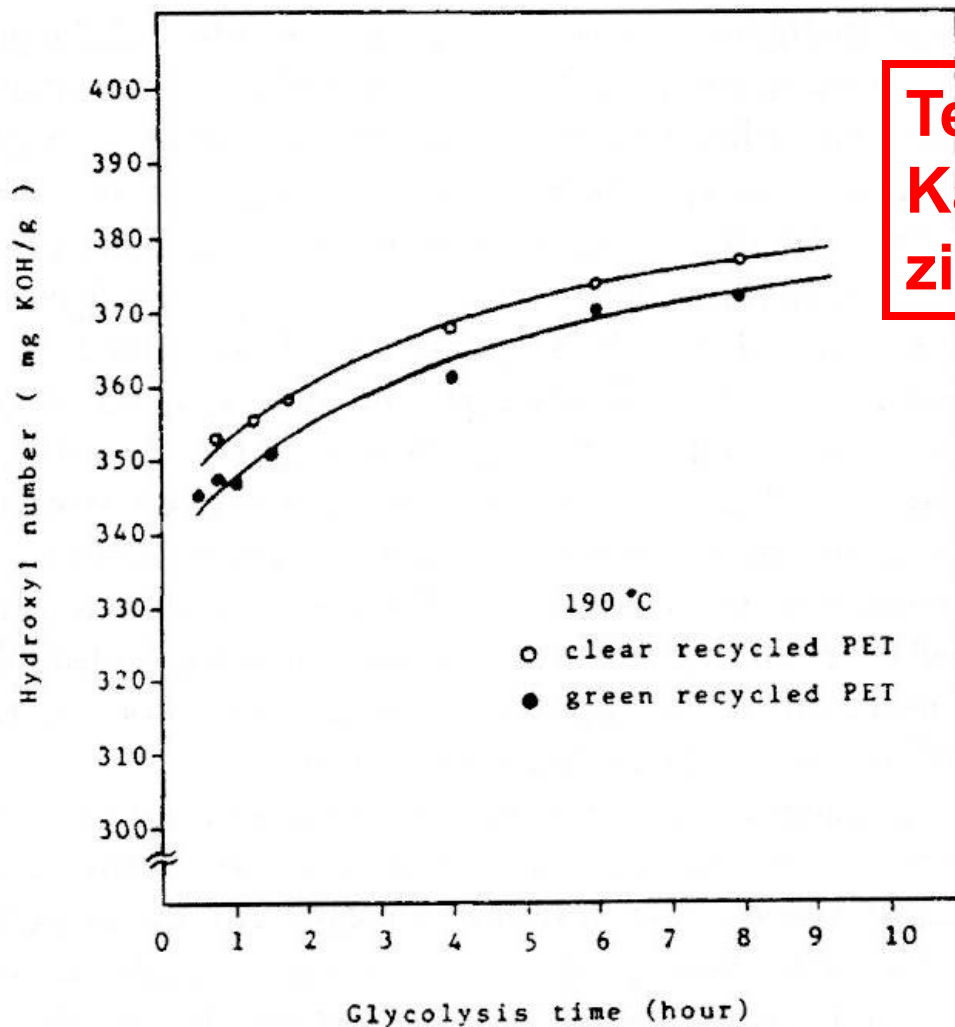
**V rámci programu TAČR
(technologická agentura České
republiky) podala jedna lokální
universita projekt na
chemickou recyklaci PUR.**

**Je ale místo obvyklých cca. 300
žádostí, letos ca. 1000 žádostí!**

PETP



Scheme 2.1 Routes of PET preparation.



Teplota cca. 240 °C
Katalýza solemi
zinku

Figure 2.2 *Hydroxyl number evolution during the glycolysis of clear and green recycled PET.*¹⁹
(From S. Baliga and W.T. Wong, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1989, **27**, 2071. Reprinted with permission from John Wiley & Sons Ltd.)

Teplota cca.
150 C
Katalýza
kyselá

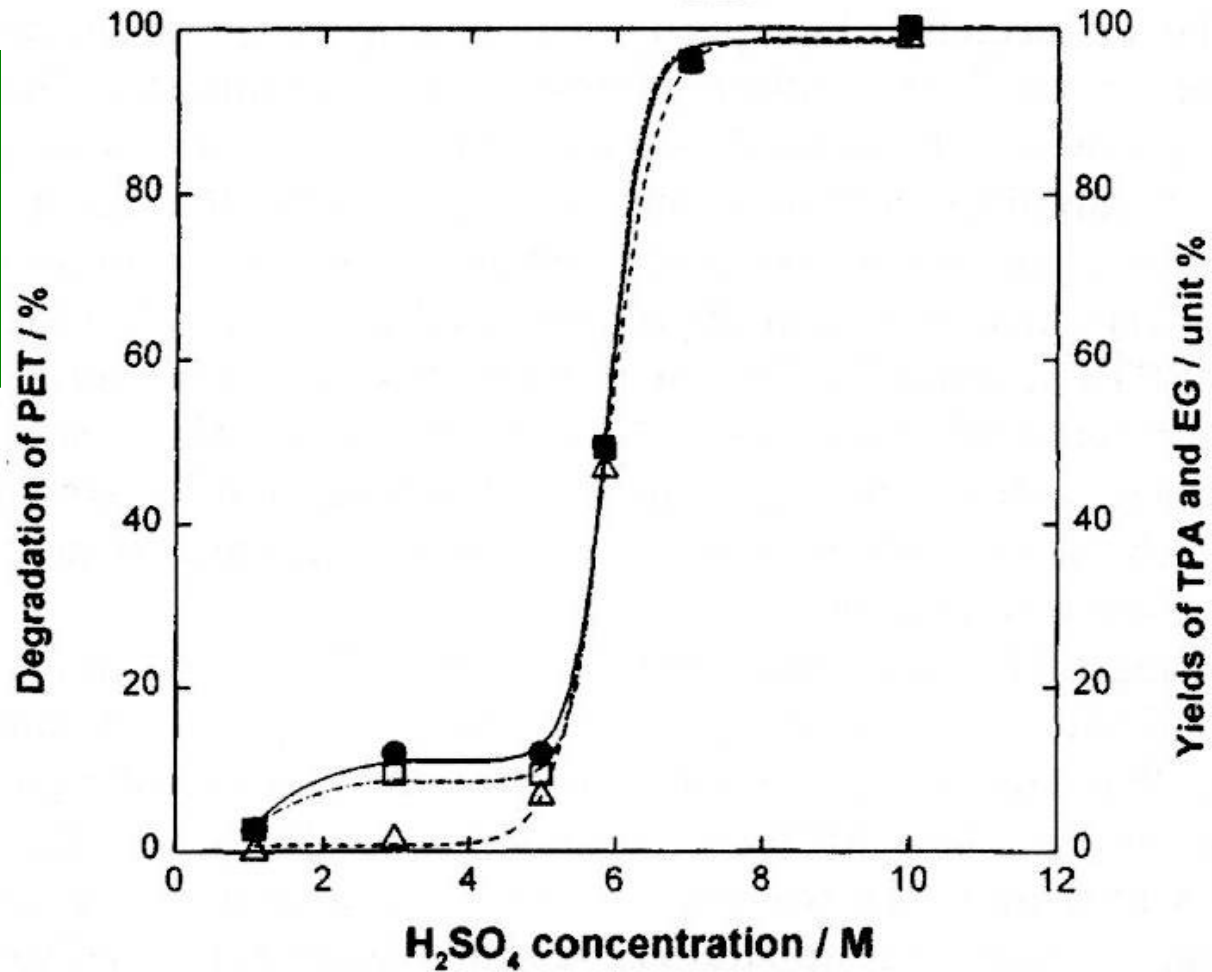
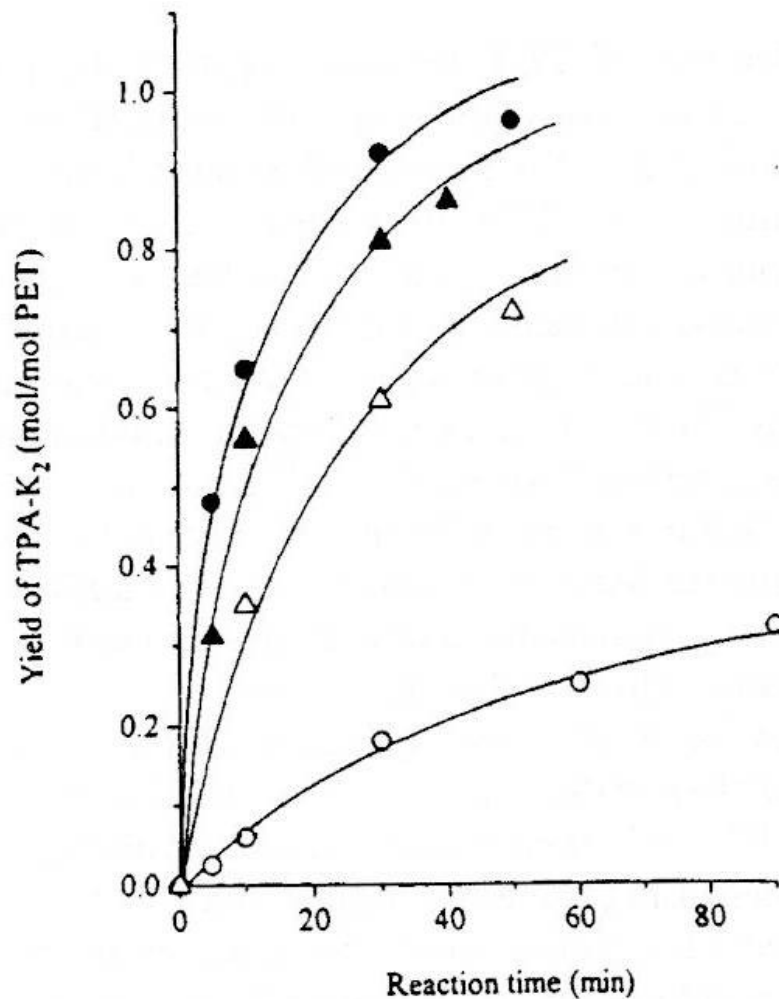


Figure 2.3 Effect of the sulfuric acid concentration in PET hydrolysis (150 °C, 5 h):
● PET conversion, △ TPA yield, □ ethylene glycol yield.⁵²



Teplota cca. 50 °C
Katalýza
Alkalická
(bazická)

Figure 2.4 *TPA-K₂ yield versus time during PET decomposition by treatment at 50 °C with KOH in a mixed solvent of ethanol and ethers (80/20 vol%): ○ no ether, ● dioxane, ▲ tetrahydrofuran, △ 1,2-dimethoxyethane.⁵⁸*

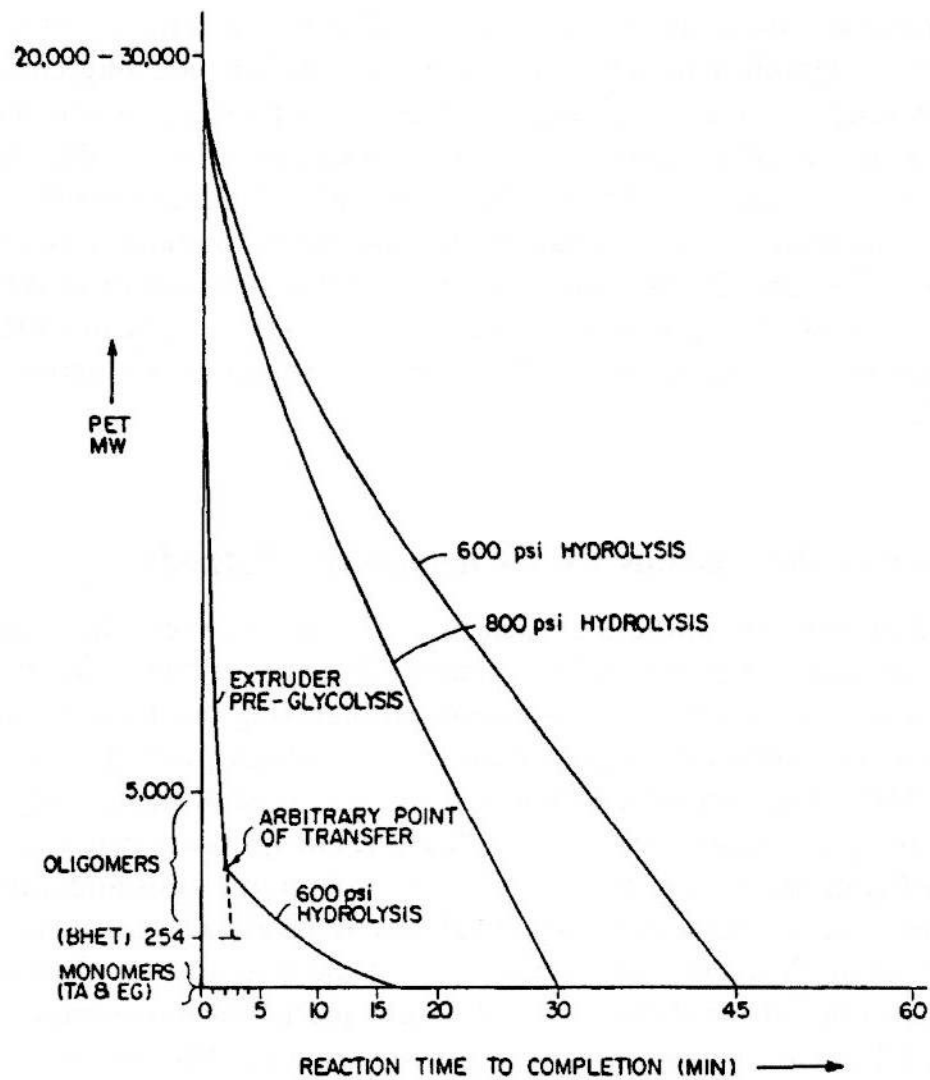


Figure 2.5 *Change of the PET molecular weight along the time for different degradation treatments.*⁷⁰
 (© M.L. Doerr, US Patent, 4 620 032, 1986)

Příklad chemické recyklace PETP

Český patent 296 280 ze dne 29.12.2005

**Způsob chemické recyklace odpadního
polyetylantereftalátu**

TRENDY V PATENTECH NA CHEMICKOU RECYKLACI PETP

- **Zaměření na získávání kyseliny tereftalové**
- **Vytvořit a izolovat její sůl**
- **Kyselinou (Např. HCl) přeměnit zpět na kyselinu tereftalovou**

Příklad chemické recyklace PETP

SPOLCHEMIE Ústí nad Labem

- Složka do polyesterových termosetických pryskyřic
- Složka do polyuretanů

PROBLÉM

Zahraniční spolumajitel jednotku demontoval a odvezl do západní Evropy

Polyamidy

Polyamidy dnes tvoří mimořádně rozsáhlou skupinu termoplastů s mnoha aplikacemi

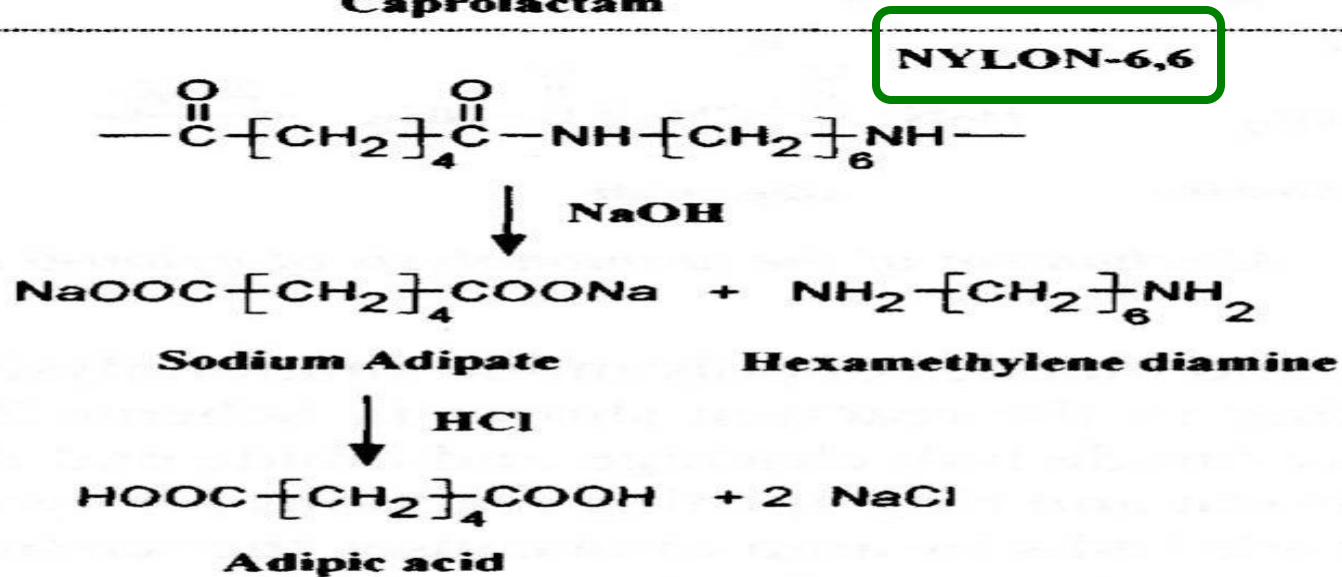
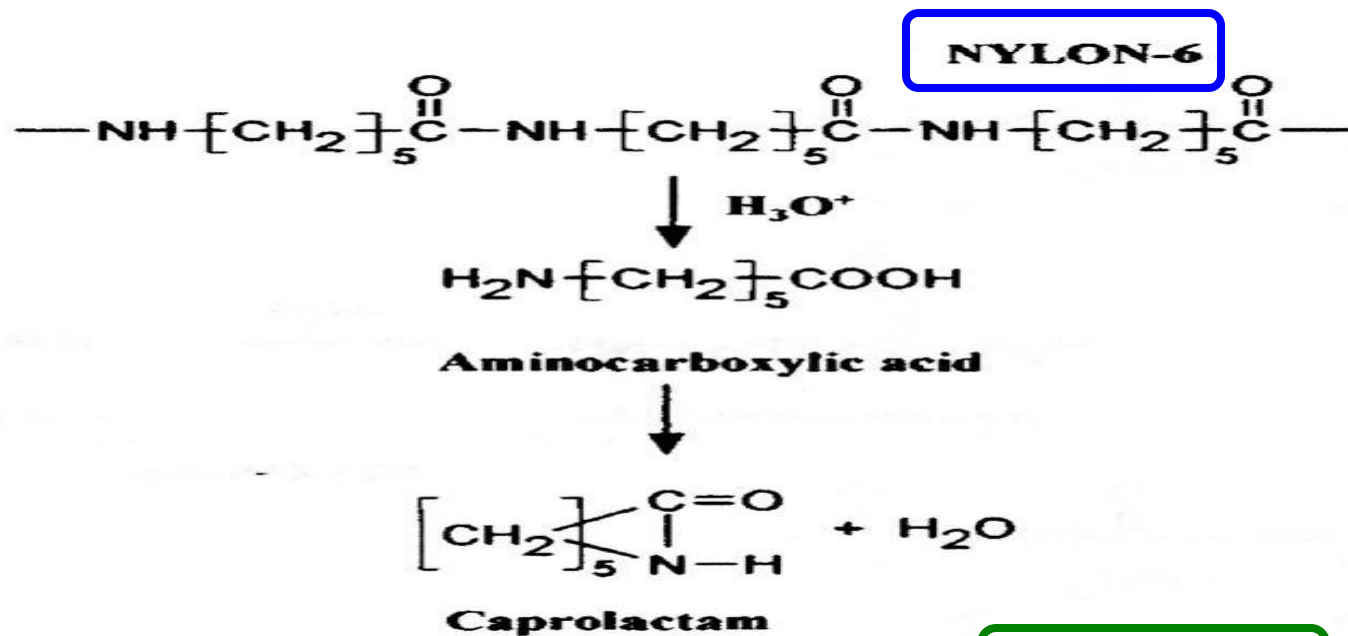
- **PA 6**
- **PA 6,6**
- **PA 6,12,**
- **PA 6,10**
- **PA**

Polyamidy – chemická recyklace

Hydrolýza v prostředí kyselém, neutrálním
nebo zásaditém

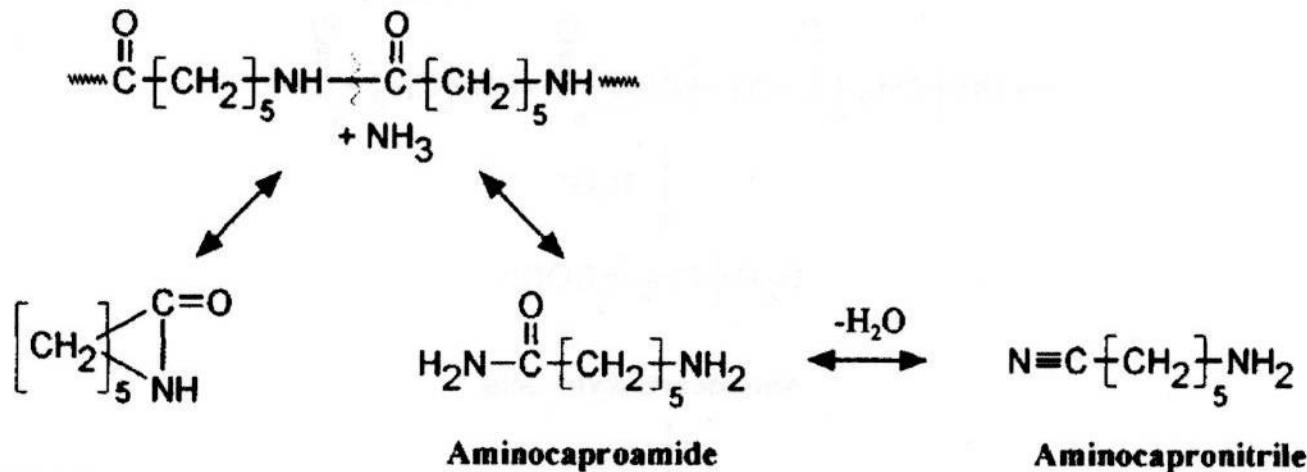
Kde se uplatňuje nebo kde má šanci se
uplatnit?

- Výrobek, kde je PA ve směsi s jinými polymery, např. koberce
- BRIMROSE Corporation of America
(www.brimrose.com): Application Report
Polymer 11: **Classifying N6, N66, and PP
carpet Pieces Using AOTF- NIR
Spectroscopy**

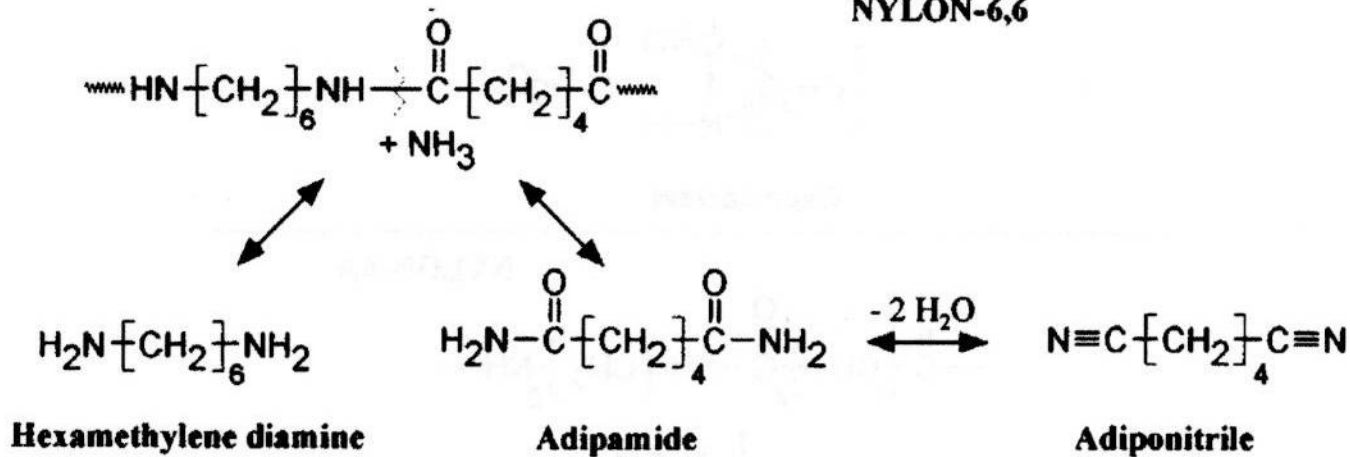


Scheme 2.8 *Hydrolysis of nylon-6 and nylon-6,6.*²

NYLON-6



NYLON-6,6



Scheme 2.9 Mechanism of the ammonolysis of nylon-6 and nylon-6,6.¹⁰²

CHEMICKÁ RECYKLACE polymerního odpadu – OBECNÉ PROBLÉMY

- **Oproti fyzikální recyklaci je moc chemie a moc procesů a aparátů** > vyšší nároky na investice a na kvalifikaci obsluhy
- **Co se zbytkem po procesu?** Obvykle „Nebezpečný odpad“ >
 - Rozumné využití žádné
 - Skládkování problematické
 - Spalování drahé

Ambiciózní mladý chemik a CHEMICKÁ RECYKLACE polymerního odpadu

- **Analýza vstupů a výstupů jednotky**
- **Kinetika a katalýza procesů**
- **Čištění produktů**
- **Procesy likvidace zbytků po recyklaci (plasma?)**
- ***Procesy a aparáty – spíše věc pro strojaře a chemické inženýry***

Paradox chemické recyklace versus fyzikální recyklace PETP

CHEMICKÁ RECYKLACE

- Chemicky to vypadá jednoduše
- Spousta článků a patentů
- Minimum úspěšných realizací (ZATÍM)

FYZIKÁLNÍ RECYKLACE

- Zdánlivě málo chemie
- Minimum technicky přínosných článků
- **Hodně úspěšných realizací**

K přemýšlení

- Proč se chemicky nerecyklují PE a PP?
- Proč se chemicky nerecykluje PVC?
- Proč lze chemicky recyklovat PS, PMMA a POM?
- Proč lze chemicky recyklovat PETP, PUR, PA, PBTP?

100% recyklovatelný obal. Přidejte se k nám a recyklujte.



Aby byla recyklace úspěšná, musíme se zapojit všichni. Lahev Mattoni je 100% recyklovatelná a obsah plástu v jedné lahvi jsme v průběhu jejího vývoje snížili o 20 %. Pokud ale lahev nebude vhozena do správného kontejneru, životnímu prostředí nepomůžeme. Recyklujte.

MATTONI
