

Příprava na zkoušku

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

4. Solvolýza PET

Úkol:

S pomocí bazicky katalyzované alkoholýzy/hydrolýzy polyethylentereftalátu (PET) získejte surovinou kyselinu tereftalovou (TPA). Stanovte výtěžek kyseliny a posuďte možnosti recyklace vedlejších produktů procesu.

Úvod:

Mnoho plastových výrobků, zejména plastových obalů, má krátkou dobu životnosti a je po použití znehodnoceno. PET obaly zaujímají mezi těmito produkty zvláštní místo. Jednak je tento materiál možné po recyklaci druhotně použít pro výrobu hodnotnějších a trvanlivějších výrobků, než jsou obaly, tedy textilních vláken a z nich látek, za druhé běží o nejrozšířenější materiál pro výrobu nevratných lahví – obalů na nápoje. Ve srovnání se sklem jako tradičním materiálem pro výrobu lahví tento problém zvláště vyniká. Tenkostěnné PET lahve jistě nejsou vratným obalem v tom smyslu, že by se po vymytí daly opětovně naplnit nápojem, mohou však být více nebo méně racionálně recyklovány.

Současné české pojmání PET lahví jako jednorázových obalů vede k nadměrné produkci PET obalového odpadu, který je sbírán podobně jako ostatní tříděný odpad, což má za následek malou výtěžnost (návratnost) procesu a ekonomické ztráty pro spotřebitele, který poprvé platí náklady na obal při koupi výrobku a podruhé platí za odvoz a likvidaci odpadu. Přitom je PET odpad po vytrídění zpeněžován. Vykoupený PET materiál se poté ponejvíce realizuje na zahraničních trzích (prudce se rozvíjející čínská ekonomika). Takto nastavená politika hospodaření s PET materiálem vede jak k finančním ztrátám, tak ke ztrátám energie, která se musí věnovat na třídění a čištění PET odpadu. Zčásti je odpad zpracováván tříděním, mokrým praním, regranulací a vstřikováním na nové předlisky pro PET lahve i v tuzemsku. Část PET odpadu také končí ve spalovnách nebo na skládkách jako složka komunálního odpadu nebo neroztríditelného, či silně znečištěného, plastového odpadu. Připomeňme, že ke třídění odpadu má v takovém systému spotřebitel pouze morální motivaci.

Jiný typ systému hospodaření s vratnými obaly nahlíží na PET lahve jako na vratné obaly, i když po jejich vrácení pomocí RVM (return vending machine) jsou tyto lahve rozsekány a slisovány do balíků PET materiálu, který je poté suchou nebo mokrou cestou fyzikálně recyklován. Jedná se tedy spíše o vratný obalový materiál. Výhodou je plná

získejte surovinou kyselinu tereftalovou (TPA). Stanovte výtěžek kyseliny a posuďte možnosti recyklace vedlejších produktů procesu.

Úvod:

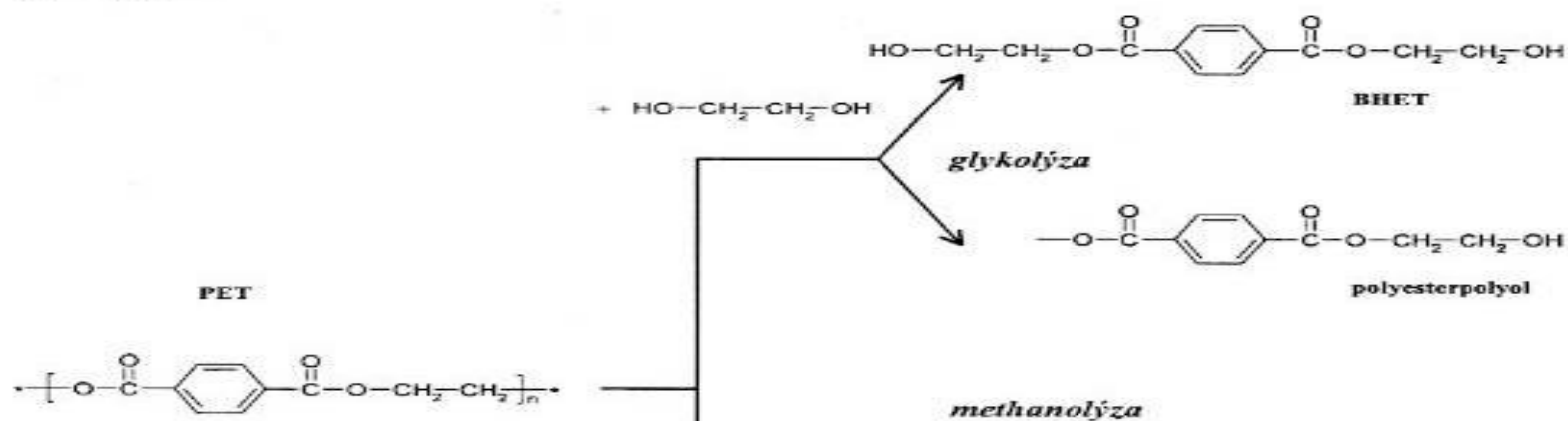
Mnoho plastových výrobků, zejména plastových obalů, má krátkou dobu životnosti a je po použití znehodnoceno. PET obaly zauímají mezi těmito produkty zvláštní místo. Jednak je tento materiál možné po recyklaci druhotně použít pro výrobu hodnotnějších a trvanlivějších výrobků, než jsou obaly, tedy textilních vláken a z nich látek, za druhé běží o nejrozšířenější materiál pro výrobu nevratných lahví – obalů na nápoje. Ve srovnání se sklem jako tradičním materiálem pro výrobu lahví tento problém zvláště vyniká. Tenkostěnné PET lahve jistě nejsou vratným obalem v tom smyslu, že by se po vymytí daly opětovně naplnit nápojem, mohou však být více nebo méně racionálně recyklovány.

Současné české pojmání PET lahví jako jednorázových obalů vede k nadměrné produkci PET obalového odpadu, který je sbírán podobně jako ostatní tříděný odpad, což má za následek malou výtěžnost (návratnost) procesu a ekonomické ztráty pro spotřebitele, který poprvé platí náklady na obal při koupi výrobku a podruhé platí za odvoz a likvidaci odpadu. Přitom je PET odpad po vytrídění zpeněžován. Vykoupený PET materiál se poté ponejvíce realizuje na zahraničních trzích (prudce se rozvíjející čínská ekonomika). Takto nastavená politika hospodaření s PET materiálem vede jak k finančním ztrátám, tak ke ztrátám energie, která se musí věnovat na třídění a čištění PET odpadu. Zčásti je odpad zpracováván tříděním, mokrým praním, regranulací a vstřikováním na nové předlisky pro PET lahve i v tuzemsku. Část PET odpadu také končí ve spalovnách nebo na skládkách jako složka komunálního odpadu nebo neroztríditelného, či silně znečištěného, plastového odpadu. Připomeňme, že ke třídění odpadu má v takovém systému spotřebitel pouze morální motivaci.

Jiný typ systému hospodaření s vratnými obaly nahlíží na PET lahve jako na vratné obaly, i když po jejich vrácení pomocí RVM (return vending machine) jsou tyto lahve rozsekány a slisovány do balíků PET materiálu, který je poté suchou nebo mokrou cestou fyzikálně recyklován. Jedná se tedy spíše o vratný obalový materiál. Výhodou je plná

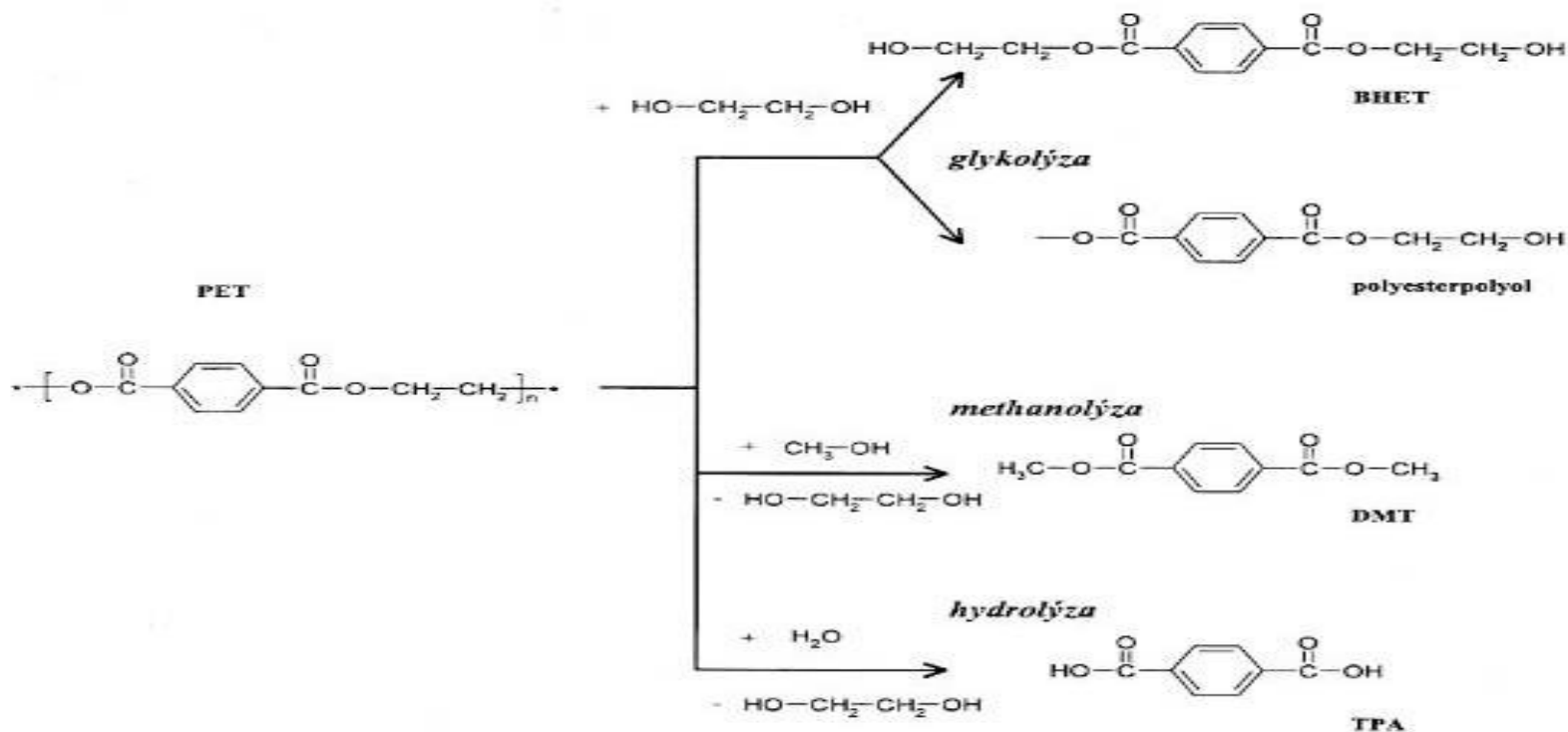
automatizace systému RVM, který provádí úplné roztřídění vrácených lahví podle druhu (barvy a tvaru obalu) materiálu (a/nebo také podle původního obsahu, s vyloučením lahví znečištěných, nebo původně obsahujících nežádoucí obsah – ocet, saponáty, čisticí prostředky, oleje). Výhodou je i automatické zpracování vrácených lahví do slisovaných balíků, které snižuje skladovaný a přepravovaný objem. Systém zálohování lahví tedy přináší nejkvalitnější druhotnou surovinu zároveň s největší mírou návratnosti (Švédsko více než 90%), obojí díky finanční motivaci spotřebitele. Podstatné je i umístění RVM přirozeně v místech distribuce původních výrobků, kdy pro sběr materiálu je využita tatáž optimalizovaná logistická síť jako k distribuci.

Kromě zmíněných fyzikálních metod je možné některé polymery depolymerizovat, získat monomer (nebo oligomer, je-li třeba), který lze přečistit a repolymerizovat. Jednou z metod recyklace PET je tedy získávání jejich výchozích monomerů postupem opačným k polykondenzaci – solvolýzou. V úvahu připadají: hydrolýza za superkritických podmínek, kyselá nebo bazická katalyzovaná hydrolýza, methanolýza, glykolýza, atd. Konečným produktem solvolýzy PET mohou být podle způsobu přípravy oligomery, bis(hydroxyethyl)tereftalát (BHET), dimethyltereftalát (DMT), kyselina tereftalová (TPA) a ethylenglykol.



optimalizovaná logistická síť jako k distribuci.

Kromě zmíněných fyzikálních metod je možné některé polymery depolymerizovat, získat monomer (nebo oligomer, je-li třeba), který lze přečistit a repolymerizovat. Jednou z metod recyklace PET je tedy získávání jejich výchozích monomerů postupem opačným k polykondenzaci – solvolýzou. V úvahu připadají: hydrolýza za superkritických podmínek, kysele nebo bazicky katalyzovaná hydrolýza, methanolýza, glykolýza, atd. Konečným produktem solvolýzy PET mohou být podle způsobu přípravy oligomery, bis(hydroxyethyl)tereftalát (BHET), dimethyltereftalát (DMT), kyselina tereftalová (TPA) a ethylenglykol.



Obr. 8 Různé způsoby solvolýzy PET.

V laboratorním cvičení je použita dvoustupňová bazicky katalyzovaná solvolýza – nejprve je PET podroben amylnalkoholyze a poté je tereftalát hydrolyzován. Sled chemických reakcí (viz. doplňující otázky) lze vykombinovat z přehledného schématu používaných metod chemické recyklace PET na obrázku č. 8.

Pomůcky:

Předvážky, odměrný válec, 100 ml baňka s plochým dnem a zábrusem, zpětný chladič, magnetické míchadlo s ohřevem, Büchnerova nálevka, odsávací baňka, promývací baňka, filtrační papír, dělicí nálevka, 125 ml Erlenmayerova baňka, 50 ml kádinka, ledová lázeň (miska, led, voda), exsikátor, pH papírky, Petriho miska, krystalizační miska, nebo kádinka, skleněná tyčinka, špachtle, lžička.

Chemikálie:

Destilovaná voda, n-amylnalkohol p.a. (35 ml), KOH p.a. (4,4 g), PET - váš vzorek (5,0 g), HCl 10hm% (teoretická potřeba cca 2,8 g HCl), aceton

Bezpečnost práce:

Po dobu experimentu používejte ochranné brýle, při práci s kyselinami a zásadami rukavice.

Postup práce:

Příprava vzorku PET – aby se ušetřil čas v laboratoři, použijete vzorek PET předem namletý ve střížném mlýnu, dvoulitrová láhev by měla stačit na 5 g PET, které jsou zapotřebí pro tento pokus.

Postup solvolýzy:

kádinka, skleněná tyčinka, špachtle, lžička.

Chemikálie:

Destilovaná voda, n-amylalkohol p.a. (35 ml), KOH p.a. (4,4 g), PET - váš vzorek (5,0 g), HCl 10hm% (teoretická potřeba cca 2,8 g HCl), aceton

Bezpečnost práce:

Po dobu experimentu používejte ochranné brýle, při práci s kyselinami a zásadami rukavice.

Postup práce:

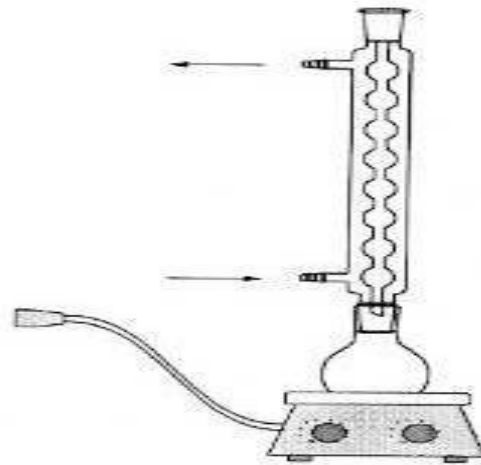
Příprava vzorku PET – aby se ušetřil čas v laboratoři, použijete vzorek PET předem namletý ve střížném mlýnu, dvoulitrová láhev by měla stačit na 5 g PET, které jsou zapotřebí pro tento pokus.

Postup solvolýzy:

1. Do 100 ml baňky s plochým dnem dejte 35 ml pentan-1-olu (nebo směsi izomerů pentanolu), 5,0 g PET (ekvivalentních 0,052 mol esteru) a 4,4 g KOH (0,079 mol). Sestavte aparaturu (viz obrázek č. 9) se zpětným chladičem, vodu a ohřev zapněte až po kontrole aparatury vyučujícím. Zahřívajte pod refluxem na magnetické míchače za neustálého míchání. (PET se v rozpouštědle nerozpouští.)

2. Zanedlouho obdržíte hustou bílou směs; pokud by se již nedala míchat, můžete přidat více rozpouštědla – než tak učiníte, předem upozorněte vyučujícího. Pokračujte v refluxu po dobu 1,5 hod. Po ukončení ohřevu nechte reakční směs zchladnout na laboratorní teplotu. Přidejte do reakční směsi 25 ml destilované vody a míchejte (z počátku intenzivně) až do rozpuštění bílé soli – tereftalátu draselného. Reakční směs se rozpadá na dvě fáze – vodnou a alkoholovou, proto míchání po určité době zpomalte, aby se fáze od sebe mohly separovat. Sledujte, která fáze se obohatí o barvivo pocházející ze vzorku.
3. Nezareagované kousky výchozího PET materiálu oddělte pomocí plastového sítko. Zde zachytíte také míchadlo. Nezareagovaný materiál opláchněte destilovanou vodou, poté acetonem, nechte volně vyschnout v digestoři, uschovejte a po vyschnutí zvažte. Fáze reakční směsi oddělte v dělicí nálevce. Vodnou fázi z dělicí nálevky odpusťte do 125 ml Erlenmayerovy baňky a alkoholovou fázi v děličce promyjte dalšími 25 ml destilované vody. Oba extrakty slučte.
4. Pomalu za stálého míchání přidávejte k vodnému extraktu zředěnou kyselinu chlorovodíkovou, až do jeho okyselení (odhadněte spotřebu roztoku kyseliny a kontrolu pH provádějte pomocí pH papírků v konečné fázi okyselení). Pokud se HCl přidává příliš rychle, kyselina tereftalová vypadává z roztoku ve formě velmi jemných krystalů, které zpomalují průběh následující filtrace. V průběhu přidávání HCl sledujeme vývin reakčního tepla, proto roztok během neutralizace a okyselování případně chlaďte. Po okyselení roztok vychlaďte v ledové lázni.
5. Na Büchnerově nálevce odsajte ze směsi matečný louh a získanou kyselinu tereftalovou můžete promýt několika ml studené destilované vody okyselené několika kapkami zředěné HCl. Pro ulehčení sušení produktu promyjte produkt dvakrát 10 ml acetonu.
6. Produkt dle možností sušte v peci s ventilací při teplotě max. 100°C, pak nechte volně doschnout v exsikátoru.
7. V následující hodině získaný produkt zvažte, stanovte výtěžek vzhledem

- destilovanou vodou, poté acetonem, nechte volně vyschnout v digestoři, uschovejte a po vyschnutí zvažte. Fáze reakční směsi oddělte v dělicí nálevce. Vodnou fázi z dělicí nálevky odpusťte do 125 ml Erlenmayerovy baňky a alkoholovou fázi v děličce promyjte dalšími 25 ml destilované vody. Oba extrakty slučte.
4. Pomalu za stálého míchání přidávejte k vodnému extraktu zředěnou kyselinu chlorovodíkovou, až do jeho okyselení (odhadněte spotřebu roztoku kyseliny a kontrolu pH provádějte pomocí pH papírků v konečné fázi okyselení). Pokud se HCl přidává příliš rychle, kyselina tereftalová vypadává z roztoku ve formě velmi jemných krystalů, které zpomalují průběh následující filtrace. V průběhu přidávání HCl sledujeme vývin reakčního tepla, proto roztok během neutralizace a okyselování případně chlaďte. Po okyselení roztok vychlaďte v ledové lázni.
 5. Na Büchnerově nálevce odsajte ze směsi matečný louh a získanou kyselinu tereftalovou můžete promýt několika ml studené destilované vody okyselené několika kapkami zředěné HCl. Pro ulehčení sušení produktu promyjte produkt dvakrát 10 ml acetonu.
 6. Produkt dle možností sušte v peci s ventilací při teplotě max. 100°C, pak nechte volně doschnout v exsikátoru.
 7. V následující hodině získaný produkt zvažte, stanovte výtěžek vzhledem k původní navážce, i vzhledem ke zreagovanému množství PET. Produkt předejte vyučujícímu. Produkt skladujte.
 8. Dle možností produkt charakterizujte (FTIR). Matečný louh i alkoholovou fázi zpracujte dle pokynů vyučujícího – přinejmenším organický odpad uchovejte pro další recyklaci nebo likvidaci.



Obr. 9 Aparatura se zpětným chladičem.

Doplňující otázky:



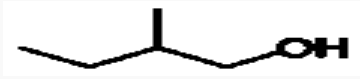

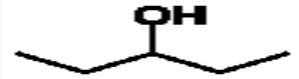

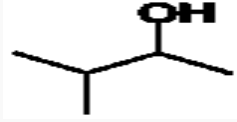

1. Kde v experimentálním procesu dochází ke ztrátám snižujícím výtěžnost? Jak by se daly tyto ztráty ovlivnit?
2. Jaké je složení alkoholové fáze a jaké je složení matečného louhu po filtraci vodné fáze? Jak by se daly jejich složky oddělit a využít?
3. Jaké jiné metody solvolýzy PET se používají? Jaké jsou produkty?
4. Jaké jsou výhody a nevýhody technologií produkujících bis(hydroxyethyl)tereftalát a dimethyltereftalát? Jaké jsou výhody a nevýhody použití těchto recyklovaných monomerů?
5. Jaké jiné metody recyklace PET se používají?
6. Lze solvolýzou (ammonolýzou) recyklovat i jiné plasty?

Otázky

- Zodpovězte otázky 1- 6 na listu 7
- Kolik izomerů má amylalkohol? Napište jejich vzorce a IUPAC názvy.
- Proč byl použit v daném experimentálním uspořádání n – amylalkohol a ne třeba etanol?

Odpovědi

- Kolik izomerů má amylalkohol? Napište jejich vzorce UIPAC názvy
Izomerů je celkem 8:

normal amyl alcohol		primary	1-pentanol	138.5
isobutyl carbinol or isoamyl alcohol or isopentyl alcohol		primary	3-methyl-1-butanol	131.2
active amyl alcohol		primary	2-methyl-1-butanol	128.7
tertiary butyl carbinol or neopentyl alcohol		primary	2,2-dimethyl-1-propanol	113.1
diethyl carbinol		secondary	3-pentanol	115.3
methyl (n) propyl carbinol		secondary	2-pentanol	118.8
methyl isopropyl carbinol		secondary	3-methyl-2-butanol	113.6
dimethyl ethyl carbinol or tertiary amyl alcohol		tertiary	2-methyl-2-butanol	102

Proč byl použit v daném experimentálním uspořádání n – amylalkohol a ne třeba etanol?

- **Malá rozpustnost ve vodě a vyšší bod varu:**

To umožňuje, aby se systém po solvolýze rozfázoval a možno pracovat za vyšší teploty. Použití etanolu by umožnilo pracovat (v beztlakové aparatuře jen do jeho b.v. (78,4 °C). To by snížilo rychlost reakce.

Boiling point

137.986 °C (411.13 K)

Solubility in water

2.7 ml/100mL (2.2 g/100 ml)

Odpovědi 1

Kde v experimentálním procesu dochází ke ztrátám snižujícím výtěžnost? Jak by se daly tyto ztráty ovlivnit?

- **Reakce je ROVNOVÁŽNÁ a proto vždy výtěžek solvolýzy závisí koncentracích složek na obou stranách rovnice. Dále reakce probíhá jen po určitý čas (v návodu neudáno, ale lze soudit řádově jednotky až desítky minut), za který asi nedojde k dosažení rovnováhy. Dále hraje roli velikost částic PETP, reakce je heterogenní. Větší částice > pomalejší průběh reakce.**
- **Ztráty by se daly ovlivnit asi takto:**
 - **Prodloužení doby reakce,**
 - **Odstraňováním jednoho z produktů reakce ze směsi > posun rovnováhy na stranu produktů solvolýzy,**
 - **Vícestupňovým procesem, kdy po určitém čase by byl zbylý PETP oddělen a znovu solvolyzován**
 - **Jemnějším mletím částic**

Odpovědi 2

Jaké je složení alkoholové fáze a jaké je složení matečného louhu po filtraci vodné fáze?

- **ALKOHOLOVÁ FÁZE:** Etylenglykol (**menší část 1**) a (pokud nebyl zmýdelněn kvantitativně) amyl a diamyltereftalát
- **VODNÁ FÁZE:** tereftalát draselný a didraselný (**ASI VĚTŠINA**), etylenglykol (**VĚTŠÍ část 2**),
- **MATEČNÝ LOUH PO FILTRACI VODNÉ FÁZE** (po okyselení HCl): KCl, etylenglykol (**VĚTŠÍ část 2**), promývací aceton (v tomto laboratorním postupu), stopy amylalkoholu

Jak by se daly jejich složky oddělit a využít?

- Destilace, oddestilovat aceton, pak vodu a pak rektifikace za sníženého tlaku k získání čistého Etylenglykolu (**VĚTŠÍ část 2**),
- Solvolýza zbytků amyl a diamyltereftalát etylenglykolem za bazické katalýzy (KOH), regenerace Etylenglykolu (**menší část 1**),

Etylenglykol – NEOMEZENĚ MÍŠITELNÝ S VODOU, SUŠIDLO PRO ZEMNÍ PLYN

Odpovědi 3

Jaké jiné metody solvolýzy PETP se používají?

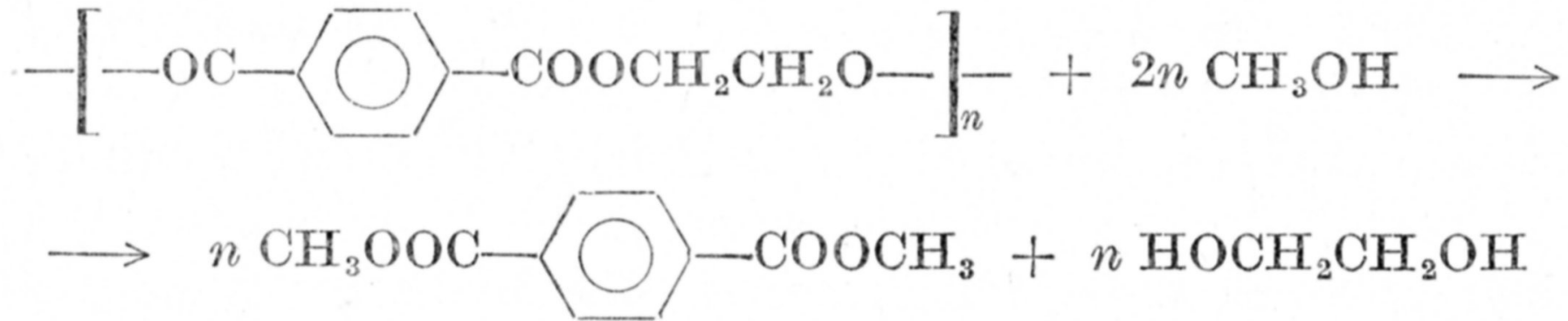
- Hydrolýza,
- Methanolýza,
- Glykolýza,
-

Jaké jsou produkty?

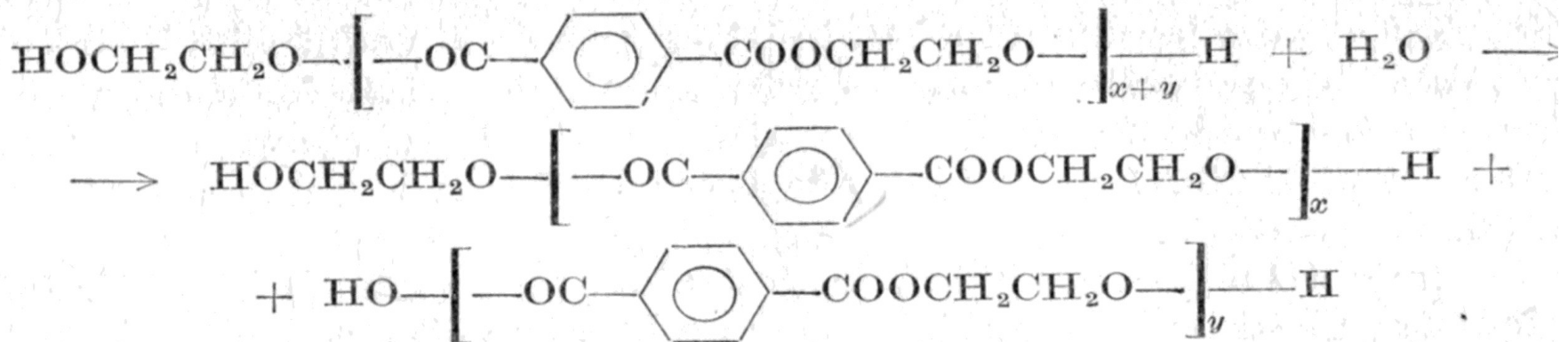
- Hydrolýza > kyselina tereftalová a Etylenglykol
- Methanolýza > Etylenglykol a dimethyltereftalát (DMT)
- Glykolýza > bis(hydroxyetyl)tereftalát a polyesterpolyol

Odovědi 3/1

Methanolýza



Hydrolyza



Odpovědi 4/1

Jaké jsou výhody a nevýhody technologií produkujících bis(hydroxyetyl)tereftalát a dimethyltereftalát ?

VÝHODY:

- bis(hydroxyetyl)tereftalát (BHET): lze přímo použít pro novou polykondenzaci, výhodný b.t. (cca. 109 °C)
- dimethyltereftalát (DMT): lze přímo použít pro novou polykondenzaci, lze snadno čistit rekrystalizací, výhodný b.t. (cca. 140 °C), metanol odpadá při výrobě PETP nejběžnější technologií z DMT, *(b.v. cca. 245 °C při normálním tlaku)*

NEVÝHODY:

- bis(hydroxyetyl)tereftalát (BHET): asi budou problémy s oddělením od polyesterpolyolů, oxidace etylenglykolu na acetaldehyd, složitá technologie ve srovnání s fyzikální recyklací, voskovitá látka
- dimethyltereftalát (DMT): nutná práce v tlakovém reaktoru vzhledem k b.v. metanolu, složitá technologie ve srovnání s fyzikální recyklací

Odpovědi 4/1 - **DOPLNĚK**

Jaké jsou výhody a nevýhody technologií produkujících bis(hydroxyetyl)tereftalát a dimethyltereftalát ?

NEVÝHODY:

- bis(hydroxyetyl)tereftalát (BHET): asi budou problémy s oddělením od polyesterpolyolů, oxidace etylenglykolu na acetaldehyd, složitá technologie ve srovnání s fyzikální recyklací, voskovitá látka

Tabulka 30. Některé vlastnosti bis(hydroxyethyl)tereftalátu

Bod tání	109,5 °C
Hustota při 200 °C	1100 kg m ⁻³
Viskozita při 150 °C	0,005 Pa s
Měrná tepelná kapacita při 150 °C	2,09 J g ⁻¹ K ⁻¹
Měrná tepelná vodivost	0,17 J s ⁻¹ m ⁻¹ K ⁻¹

Odpovědi 4/2

Jaké jsou výhody a nevýhody použití těchto recyklovaných monomerů?

VÝHODY:

- bis(hydroxyetyl)tereftalát (BHET): lze přímo použít pro novou polykondenzaci, výhodný b.t. (cca. 109 °C)
- dimethyltereftalát (DMT): lze přímo použít pro novou polykondenzaci, lze snadno čistit rekrystalizací, výhodný b.t. (cca. 140 °C), výroba PETP z DMT nejběžnější technologií, (b.v. cca. 245 °C při normálním tlaku), *čištění destilací, možnost rekrystalizace z vody*

NEVÝHODY:

- bis(hydroxyetyl)tereftalát (BHET): výroba PETP z BHET není obvyklou (běžnou) technologií, *možná obtížnější manipulace s voskovitou látkou, obtížné čištění destilací (b.v. cca. 450 °C při normálním tlaku)*
- dimethyltereftalát (DMT): o žádné ZÁSADNÍ nevím, výroba PETP z DMT je nejběžnější technologií, *možná potřeba methanolýzy za zvýšeného tlaku*

Odpovědi 5

Jaké jiné metody recyklace PETP se používají?

- Fyzikální recyklace mokrým způsobem,
- Energetické zhodnocení: není-li jiné cesty nebo je-li produkt silně znečištěn cizími látkami nebo kopolyestery PETP (např. PETG)

Odpovědi 6

Lze solvolýzou (amonolýzou) recyklovat i jiné plasty?

- ANO
- PETG
- Polyamidy
- PUR
-