

Kemisk genanvendelse af PET

Kemisk genanvendelse af plast skal gøre deponi og afbrænding af plastaffald til fortid.

Af Anne-Sophie Høgh Mahler og Mogens Hinge, Institut for Bio- & Kemiteknologi, Aarhus Universitet

I dag genanvendes mindre end 10 procent per vægt af den globalt producerede plast, hvorimod størstedelen af plastprodukterne bliver deponeret eller brændt. Iblandt de mest anvendte plasttyper er polyethylenterephthalat (PET), der blandt andet anvendes til tøj (også kendt som polyester), sodavandsflasker og kødbakker. PET-affald kan sagtens ekstruderes til nye plastprodukter, men det kræver en meget ren affaldsfraktion, som ganske sjældent er muligt. Neutral hydrolyse er måske løsningen og er derfor undersøgt som kemisk genanvendelsesmetode af PET forurenede med forskellige andre plasttyper. Her nedbrydes PET til monomererne terephthalsyre (TPA) og ethylenglycol (EG), som kan syntetiseres til nyt PET. Ved at oprense monomererne som en del af genanvendelsesprocessen kan de afvigende plasttyper og urenheder fjernes og dermed muliggøre genanvendelsen af PET fra en blandet affaldsfraktion.

Lav genanvendelsesrate

Af alt den globalt producerede plastmængde blev knap 10 procent genanvendt i 2022. Heraf blev 9 procent genanvendt via mekanisk genanven-



Figur 1. Eksempler på PET-produkter i husholdningsaffald er diverse bakker til kød og grønt samt drikkeflasker. Produkterne indeholder ofte enten PE eller PP i form af en film på indersiden af bakkerne eller som låg på flaskerne.



Foto: freemk.com

delse, der er den mest etablerede og mindst energikrævende genanvendelsesmetode [1]. Mekanisk genanvendelse af PET kræver dog en meget (over 98 procent per vægt) ren plastfraktion uden urenheder (for eksempel papir og madrester), fugt og andre plasttyper, da disse kan medføre kemisk nedbrydning af PET-plasten, som så giver dårligere fysiske egenskaber [2]. I dag anvendes densitetsbaseret separation i vand til at fraktionere plastaffald, hvorved PET grundet sin høje densitet på $\approx 1,3 \text{ g/cm}^3$ ender i synkefraktionen som den dominerende andel. Der vil dog stadig være rester af for eksempel PVC (ledninger), ABS (legetøj), og/eller PE eller PP

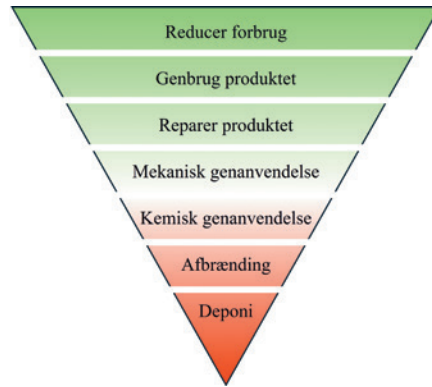
multilag-produkter som kødbakker, se figur 1. Afvigende plasttyper er så godt som umulige at fjerne fuldstændig fra PET affaldsstrømmen, så der må findes en løsning, der kan tolerere eller fjerne de fremmede plasttyper for at genanvende mere PET.

Fra plast til plast

Som alternativ til den mekaniske genanvendelse er kemisk genanvendelse i højere grad blevet populært de seneste år. I figur 2 ses en prioriteret rækkefølge over plastaffaldshåndtering, hvor kemisk genanvendelse for eksempel dækker over pyrolyse af plast til brændstof og andre kemikalier, samt solvolyse. Ordet

solvolyse kommer af græsk "solvo", som betyder solvent, og "lysis" som betyder itu-rivning. Hydrolyse er en form for solvolyse, hvor for eksempel esteren i et PET-molekyle reagerer med vand og spaltes til syrer og alkoholer. Spaltningen kan udføres både surt og basisk, men ved neutral hydrolyse anvendes ingen syre eller baser. Grunden til, at neutral hydrolyse virker, er, at ved $\approx 300^\circ\text{C}$ stiger vands ionprodukt fra 7 til 10-11, hvilket medfører en øget koncentration af H^+ og OH^- ioner, der så katalyserer hydrolysen [4,5]. Så ved at blande PET med vand og udsætte det for høj temperatur og tryk vil esterbindingerne i PET blive hydrolyseret og resultere i monomererne TPA og EG, som vist på figur 3.

For at kalde det genanvendelse skal monomererne gensyntetiseres til nyt PET-plast. Dette kan opnås via en totrinsreaktion, hvor molekylet bis(2-hydroxyethyl) terephthalat (BHET) syntetiseres som mellemprodukt, hvorefter BHET transestificeres til nyt PET (se figur 4 på side 14). For at undersøge andre plasttypers påvirkning på hydrolysen af PET og dannelsen af BHET er hydrolysen blevet udført på PET iblandt forskellige plasttyper samt på en faktisk synkeaffaldsfraktion. Produkternes kemiske sammensætning og kvalitet

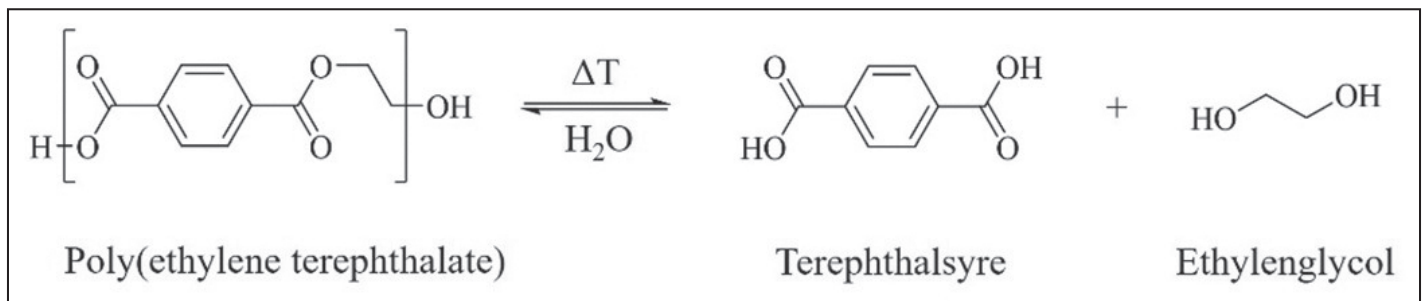


Figur 2. En prioriteret håndtering af plastaffald, hvor det bedste scenarie er ikke at købe plastprodukter og dermed skabe mere affald. Dernæst skal produktet anvendes så længe som muligt og repareres hvis muligt, inden det mekanisk genanvendes og smeltes om til nye produkter. Når materialet er nedbrudt, skal det kemisk genanvendes ved for eksempel solvolyse, hvor monomererne bevares. Hvis ikke dette er muligt, kan plusten pyrolyseres eller afbrændes i forbindelse med varme og elproduktion. Deponi må ikke ses som en mulighed og skal helt undgås.

er blevet undersøgt ved hjælp af infrarød spektrofotometri (ATR-FTIR), proton nuklear magnetisk resonans spektroskopi ($^1\text{H-NMR}$) og differential scanningkalorimetri (DSC).

Indvirkning fra andre plasttyper

Nu skal det lige huskes, at synkefraktionen fra forbrugernes plastaffald kan, foruden PET, indeholde en blanding af mange forskellige plasttyper, herunder ABS, PA6, PC, PE, PP, PS, PMMA, POM og PVC. Derfor må der tages højde for disse afvigende plasttyper i genanvendelsesprocessen af PET. Neutral hydrolyse er en mulig nedbrydningsmetode, og man ved, at for eksempel PVC også nedbrydes under hydrolyse, hvorved der produceres saltsyre og fast kulstof. Saltsyren katalyserer som bekendt hydrolysen af PET, men på samme tid misfarver kulstoffet hydrolyseproduktet [3]. Ligeledes blev det vist, at PA6, PC og POM blev nedbrudt under hydrolyse enten delvist eller fuldstændig til deres respektive monomerer (caprolactam, bisphenol-A og formaldehyd). Derimod viste resultaterne, at ABS, PE, PP, PS og PMMA var stort set uændret efter hydrolyse. Desværre er PET-monomeren TPA uopløselig i organiske opløsningsmidler, og monomeren kan derfor ikke isoleres fra det vandige hydrolyseprodukt. BHET-syntesen er derfor forsøgt udført på hydrolyseproduktet uden forudgående oprensning.



Figur 3. Hydrolyse af polyethylen terephthalat, der ved reaktion med vand under højt tryk og temperatur danner monomererne terephthalsyre og ethylenglycol.

NYHED

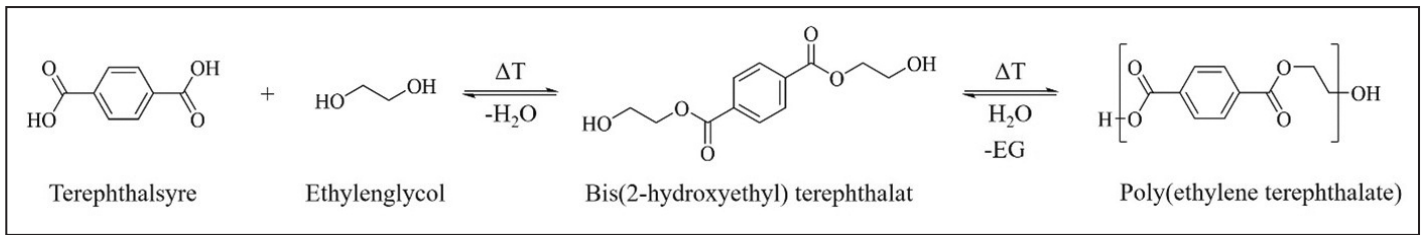


Robust industrislangepumpe

- IP67 beskyttelse for sikker og stabil drift i alle miljøer.
- Brugervenlig touch-screen til indstilling af parametre.
- Flowhastighed fra 0,0053 ml/min - 3600 ml/min.
- Overholder GMP krav og har rengøringsvenlig overflade.
- Automatisk stop ved åbning af pumpehoved.

DRIFTON
THE SCIENCE OF DISPENSING

Kontakt os på 3679 0000 eller info@drifton.dk - se mere på drifton.dk



Figur 4. Reaktion mellem terephthalsyre og ethylenglycol, der danner intermediatmolekylet bis(2-hydroxyethyl) terephthalat, før det polymeriseres til polyethylen terephthalat.

Oprensningsprocessen

Det viste sig at være muligt at oprense BHET'en fra det forurenede syntese-produkt alene ved brug af varmt vand, derved blev alle urenhederne fjernet i et enkelt trin. Figur 5 viser billeder af den ubehandlede synkeaffaldsfraktion, BHET synteseproduktet, urenhederne fjernet i BHET-oprensningen, samt det rene udkrystalliserede BHET. Renheden af BHET-krystallerne blev bestemt til 98 procent per mol via ¹H-NMR, (figur 6), hvor samtlige signaler kan tilordnes BHET med ganske små signaler fra andre urenheder. For at understøtte denne renhed blev de termiske egenskaber bestemt ved hjælp af DSC, hvor smeltetemperaturen og smeltevarmen blev bestemt til hhv. 111°C og 121 J/g, hvilket understøtter et meget rent BHET-produkt. Dermed har forsøgene vist, at BHET kan blive produceret med høj renhed fra en affaldsfraktion med blandede plasttyper og farver, og at alle urenheder kunne fjernes alene ved brug af varmt vand.



Figur 5. Billeder fra plastaffald til monomeren bis(2-hydroxyethyl) terephthalat (BHET), hvilket inkluderer den ubehandlede synkeaffaldsfraktion, synteseproduktet fra det hydrolyserede materiale, urenheder fjernet fra BHET synteseproduktet ved hjælp af filtrering og det rene udkrystalliserede BHET.

Neutral hydrolyse - en lovende løsning

Kemisk genanvendelse i form af neutral hydrolyse har vist sig at muliggøre genanvendelsen af PET på trods af tilstedeværelsen af andre plasttyper. Dette kan potentielt være en ny løsning til at undgå deponi og afbrænding af PET fra synkefraktionen og andet PET-affald. Hydrolysen anvender kun vand som reaktant ligesom til BHET oprensningsprocessen. Dog er den kemiske genanvendelse en mere energikrævende og derved dyrere proces sammenlignet med mekanisk genanvendelse. For eksempel så kræver hydrolysen energi til at opvarme og tryksætte reaktanterne. Derudover vil der blive genereret spildevand med EG og ukendte nedbrydningsmolekyler fra hydrolysen og udkrystalliseringsprocessen. Spildevandet vil kræve en oprensning for at kunne recirkuleres - endnu en økonomisk straf til den kemiske genanvendelse.

Der skal altså på bedste vis forsøges at holde plasttyperne adskilt og dermed lave en så ren PET-fraktion, at den kan mekanisk genanvendes. Hvis dette ikke

er muligt, så kan det resterende PET, der ikke kan adskilles fra andre plasttyper (for eksempel kødbakker beklædt med PE), kemisk genanvendes. Kun igennem en kombination af mekanisk og kemisk genanvendelse kan PET så genanvendes på den mest effektive måde.

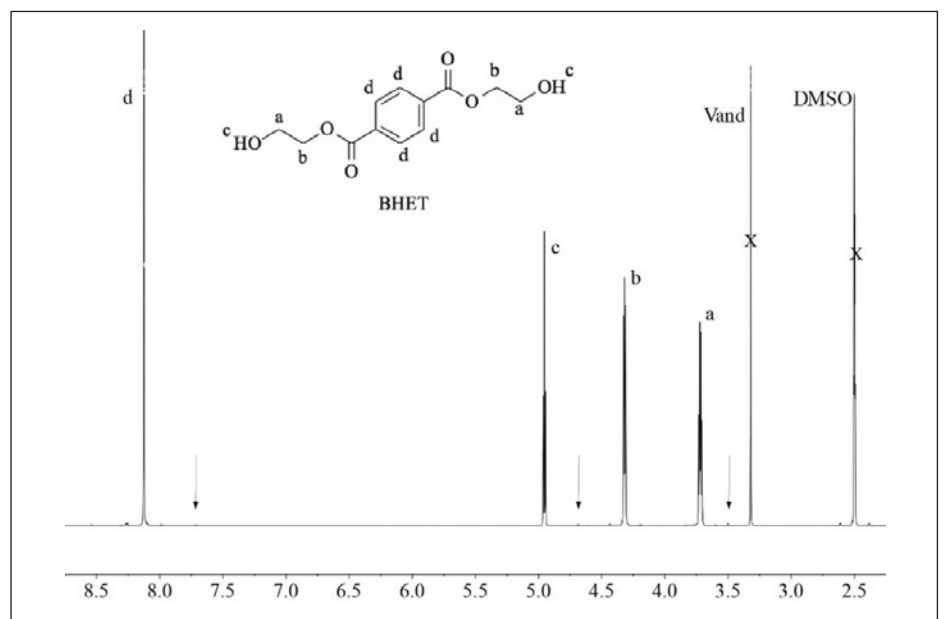
E-mail:

Anne-Sophie Høgh Mahler:
asma@bce.au.dk

Mogens Hinge: hinge@bce.au.dk

Referencer

- <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/>.
- Ragaert, K., L. Delva, and K. Van Geem, Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. Waste Management, 2017.
- Ikenaga, K., T. Inoue, and K. Kusakabe, Hydrolysis of PET by Combining Direct Microwave Heating with High Pressure. Procedia Engineering, 2016.
- Chen, W.-H., et al., Liquid hot water as sustainable biomass pretreatment technique for bioenergy production: A review. Bioresource Technology, 2022.
- Bandura, A. and S. Lvova, The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2006.



Figur 6. ¹H-NMR spektrum af den syntetiserede og oprensede bis(2-hydroxyethyl) terephthalat fra hydrolyseproduktet af en synkeaffaldsfraktion. Signalerne a og b viser de alifatiske hydrogenatomer, mens c og d viser alkoholerne og de aromatiske hydrogenatomer. Pilene illustrerer signaler fra resterende forureninger.