

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí



Nízkoenergetická recyklace odpadního
polyethylentereftalátu

Low-energy recycling of poly(ethylen terephthalate) waste

Autor: Bc. Jitka Slabá

Vedoucí DP: Ing. Hynek Beneš, Ph.D. (Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i.)

Interní vedoucí DP: Ing. Libuše Benešová, CSc.

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí

Studijní obor: Ochrana životního prostředí

Srpen 2011

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval/a samostatně s využitím uvedené literatury a informací, na něž odkazuji. Svoluji k jejímu zapůjčení s tím, že veškeré (i přejeté informace) budou řádně citovány. Rovněž prohlašuji, že předložená diplomová práce je totožná s elektronickou verzí vloženou do SIS

Datum:.....

Podpis:.....

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala především Ing. Hynku Benešovi, Ph.D. (Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i.) za všechny rady, připomínky, ochotu a čas, které mi věnoval po celou dobu mého působení na Ústavu makromolekulární chemie a při psaní této práce. Dále bych ráda poděkovala jemu, laborantce Markétě Karbusické a jejich dalším kolegům z Ústavu makromolekulární chemie za pomoc při přípravě a tvorbě rozkladů a analýz. Poděkování také patří paní ing. Libuši Benešové, CSc., která mě k tomuto tématu přivedla a vedla mou práci jako interní konzultant.

Diplomová práce je součástí řešeného grantového projektu Ministerstva průmyslu a obchodu č.: 2A-2TP1/135, „Nové polyfunkční hybridní polymery z obnovitelných a recyklovatelných surovin s možností uplatnění enzymových katalyzátorů a nanočástic“.

OBSAH

ABSTRAKT	1
ABSTRACT	2
1. ÚVOD	3
1.1. Polyethylterftalát	3
1.2. Recyklace PET	4
1.2.1. Chemická recyklace PET	7
1.3. Mikrovlnné záření	10
1.3.1. Mikrovlny v chemii	12
1.3.2. Mikrovlnné efekty	14
1.3.3. Chemická recyklace PET s využitím mikrovlnného ohřevu	15
1.4. Využití obnovitelných surovin v polymerní chemii	16
1.4.1. Využití přírodních olejů pro recyklaci plastů	17
1.5. Cíle práce	17
2. METODIKA	18
2.1. Materiály a reagenty	18
2.2. Depolymerizace odpadního polyethylterftalátu	18
2.3. Analýza produktů	20
3. VÝSLEDKY A DISKUSE	23
3.1. Rozklady polyethylterftalátu	23
3.1.1. Rozklady s petrochemickým DPG	23
3.1.2. Rozklady s ricinovým olejem	24
3.1.3. Srovnání mikrovlnného ohřevu s konvenčním	31
3.2. Výsledky analytických metod	33
3.3. Charakterizace připraveného recyklátu	46
4. ZÁVĚR	51
5. SEZNAM LITERATURY	53
6. SEZNAM ZKRATEK	57

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá novou nízkoenergetickou metodou chemické recyklace polyethyltereftalátu (PET) za použití přírodních olejů jako reakčních činidel a mikrovlnného záření k urychlení depolymerační reakce.

Výsledky experimentů s odpadním PET a ricinovým olejem při zahřívání reakční směsi v mikrovlnném reaktoru ukázaly, že dochází ke kompletní depolymeraci PET řetězce. Byly stanoveny optimální podmínky depolymerace PET: hm. poměr PET / ricinový olej =, 1 / 9,7, kdy je molární poměr esterových vazeb PET / hydroxylových skupin ricinového oleje = 1 / 2,7, katalyzátor: octan zinečnatý v množství 1% hm. z navážky PET, reakční teplota v rozmezí 235 - 245°C a reakční čas 60 min.

Rozkladné experimenty také dokázaly, že mikrovlnné záření výrazně urychluje rozklad PET. Depolymerační reakce PET je kompletní za 6x kratší reakční čas než při provádění rozkladu v klasicky vyhřívaném reaktoru.

Z výsledků analýz vyplývá, že výsledný produkt, recyklát, je kromě nezreagovaného ricinového oleje složen z polyolových produktů, které obsahují částečně či úplně reesterifikované strukturní jednotky PET, na jejichž koncích jsou estericky vázané jednotky ricinového oleje.

ABSTRACT

This thesis deals with a new low-energy method of chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (PET) using natural oils as reagents and microwave irradiation to accelerate depolymerization.

The results of experiments with PET waste and castor oil, when the reaction mixture was heated in microwave reactor, showed that a complete depolymerization of PET chain has occurred. Optimal conditions for the depolymerization PET were established: wt. ratio of PET / castor oil = 1 / 9.7, when the molar ratio of ester bonds of PET / hydroxyl groups of castor oil = 1 / 2.7, catalyst : zinc acetate at wt 1% from the PET mass, reaction temperature ranging from 235 to 245°C and the reaction time 60 min.

Decomposition experiments also showed, that microwave irradiation accelerated decomposition of PET. Depolymerization reaction in MW reactor was complete at 6x shorter reaction time than the decomposition in the classically heated reactor.

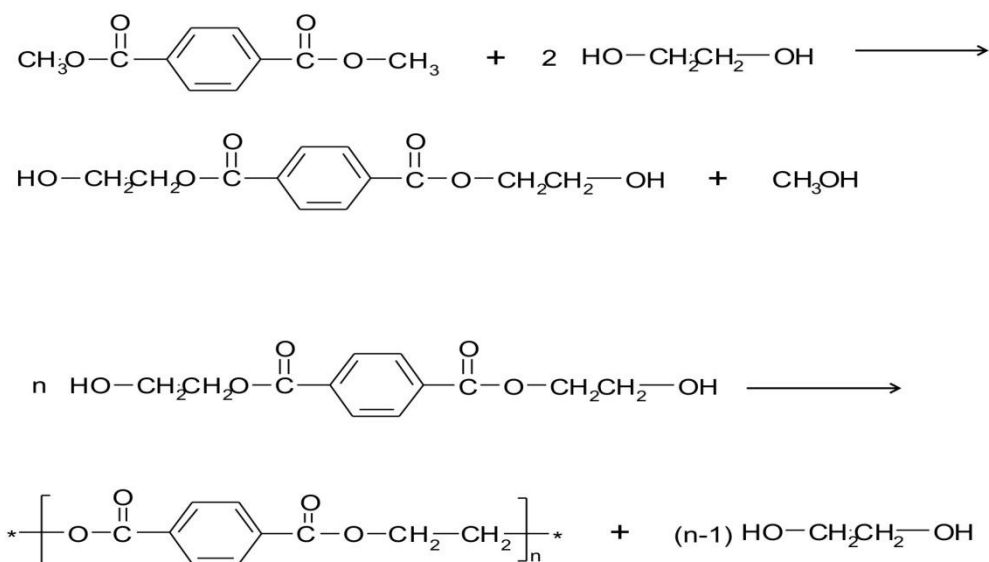
The results of analysis showed that the resulting product, the recycle, was composed of unreacted castor oil and polyol products, that contained partially or fully esterified structural unit of PET, which were ended by ester-linked units of castor oil.

1 Úvod

1.1 Polyethylentereftalát

Polyethylentereftalát (PET) je termoplastický lineární polyester, známý hlavně jako materiál pro výrobu nápojových láhví pod zkratkou PET. Průmyslově se vyrábí dvojfázově, kdy v první fázi dochází k reesterifikaci dimethyltereftalátu ethan-1,2diolem (ethylenglykolem) při teplotě mezi 190 až 195°C za vzniku bis(2-hydroxyethyl)tereftalátu (BHET) a oligomerů, ve druhé fázi se provádí polyesterifikace (polykondenzace) za vydestilování přebytečného ethylenglykolu (obr. 1). Druhý způsob výroby spočívá v přímé esterifikaci kyseliny tereftalové ethylenglykolem (EG) za odštěpení vody při teplotách 220 až 260 C. Vznikající BHET se přivádí do polyesterifikačního reaktoru, kde probíhá za vysokého vakua při teplotě 270°C polyesterifikace za vydestilování EG [1]. V současnosti se využívá téměř výhradně druhého způsobu výroby PET.

V závislosti na procesu výroby a zpracování (rychlosti chladnutí taveniny) je možno připravit téměř amorfní PET (průhledný) a semikrystalický PET (mléčně zakalený) [2].



Obr.1 Výroba polyethylentereftalátového řetězce reesterifikací dimethyltereftalátu EG za vzniku BHET a oligomerů, následuje polyesterifikace za tvorby EG

Vlastnosti a použití

PET je surovinou hlavně pro výrobu vláken, v menším též pro výrobu fólií. Je to univerzální komoditní plast, který má dobré tepelné a mechanické vlastnosti, pevnost...atd. Je také velmi odolný vůči atmosférickým a biologickým vlivům. PET má teplotu tání (T_m) zpravidla kolem hodnoty 250°C a teplotu skelného přechodu (T_g) cca 75°C [1]. Poprvé byl syntetizován roku 1929 v laboratořích Du Pont W. H. Carothersem. Od roku 1940 začala průmyslová výroba vláken a od roku výroba 1980 plastových láhví. [3].

Vlákno se užívá na spotřební textil, ale též na technické tkaniny a lana, k izolaci vodičů elektrického proudu, k výrobě kordů pro pneumatiky, na výrobu dopravních pásů atd. PET vlákno, tažené z taveniny je méně mačkové než vlna, méně navlhá, má větší stálost na světle a rychleji schne než vlákno polyamidové. Je velmi odolné proti dlouhodobému zahřívání, i na vzduchu[2].

Fólie nacházejí použití v elektrotechnice ale též jako podložka videopásky, filmy a rentgenové snímky. Získávají se vytlačováním, mají vysokou mechanickou pevnost, zachovávají pružnost do velmi nízkých teplot (až - 70°C), odolávají vyšším teplotám (až 130°C). Jsou odolné proti olejům[2].

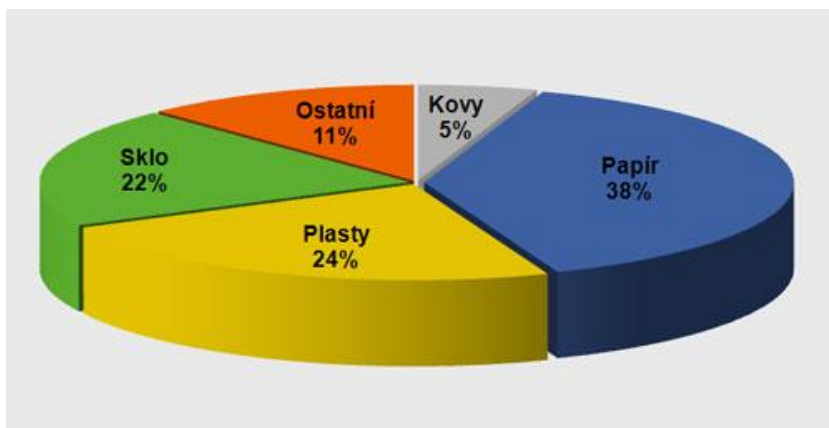
Největšího uplatnění našel PET jako obalový materiál. Nejčastěji ve formě PET lahví při balení kapalin, zvláště nápojů. Mají vynikající elektroizolační vlastnosti, málo propouštějí vlhkost a plyny, mají vynikající zpracovatelnost a jsou lehké [2].

V poslední době se využívá v řadě dalších oblastí, například ve stavebnictví nebo při výrobě funkčního sportovního oblečení.

1.2 Recyklace PET

Odpadní PET nepředstavuje díky své vysoké stabilitě přímé riziko pro člověka a životní prostředí. Vlivem jeho masivního používání představuje jeho hromadění významný problém. Největší zdroj PET odpadu je komunální odpad (TKO). V české republice každoročně využívá více obyvatel možnost TKO třídit. Zatímco v roce 2002

tvořil oddělený sběr 5,9% produkce komunálního odpadu, v roce 2009 již bylo vytríděno 13,9%, což v absolutním vyjádření znamená 44 kg na obyvatele (16 kg/ob. v roce 2002). Vzhledem k roku 2002 vzrostlo množství vytríděného odpadu téměř třikrát [4]. V roce 2010 obsahoval tříděný odpad v ČR 24% plastů z celkového množství vytríděného odpadu (obr. 2) [5].



Obr. 2 Struktura nevratných obalů v roce 2010 [5]

Na obr. 3 je složení domovního plastového odpadu z roku 2003. PET tvořil necelou polovinu (43%) z celkového množství odpadních plastů. Novější data bohužel nejsou k dispozici, v ČR není zaveden oddělený sběr PET, existuje pouze sběr komodity plast. (Eko-Kom) Lze ale předpokládat, že PET hlavně ve formě nápojových lahví tvoří velmi podstatnou část plastového odpadu v ČR.



Obr. 3 Složení domovního plastového odpadu v roce 2003 [5]

V Evropě dle organizace PETcore bylo v roce 2004 vytríděno 665 000 tun PET, v roce 2008 již dvojnásobek – 1 260 000 tun [6]. Celosvětová produkce PET je odhadována na 26 milionů tun ročně a každým rokem stoupá [6]. Možným řešením hromadění PET může být jeho recyklace.

PET se recykluje mnoha způsoby, ale mezi nejznámější typy patří:

1. Fyzikální (materiálová, mechanická) recyklace
2. Chemická recyklace
3. „Energetická“ recyklace (spalování)
4. Znovuvyužití - „Vratné láhve“

Fyzikální recyklace:

Fyzikální (materiálová, mechanická) recyklace je proces, při kterém se plastový odpad opětovně zpracovává, aniž by došlo k záměrné přeměně (chemická reakci) recyklovaného materiálu [7]. V případě zpracování PET odpadu převažují v současnosti téměř bezvýhradně technologie, při kterých se PET vytřídí dle barvy, odstraní se příměsi jiných plastů (víčka, etikety...) a PET je rozemlet. Pak následuje několikrát opakovaný cyklus praní a sušení PET drti, který se podle jednotlivých metod může lišit. Často se využívá flotace nebo praní v horké vodě nebo v roztoku. Poté je materiál nejčastěji pomocí extruderu zpracován na výsledný produkt, tzv. regranulát, které se liší ve své čistotě (obsahu kontaminantů jako je PP) [8].

Regranulát PET se pak v ČR nejčastěji (asi ze 78 %) zpracovává na vlákna (a.s. Silon v Plané nad Lužnicí), dále na lepicí pásky, fólie nebo je smícháván s jinými plasty. Pouze minimálně se regranulát využívá na výrobu nových PET lahví (0,5%) [9]

Chemická recyklace:

Při tomto typu recyklace dochází k záměrné degradaci (depolymeraci) polymerního řetězce. Ten je rozkládán za pomoci chemikálií a teploty na nízkomolekulární látky (oligomery) nebo až na monomery (kyselinu tereftalovou a etylenglykol), které jsou využívány k další polymeraci PET nebo jiných látek.

Energetická recyklace:

Tento typ bývá také uváděn mezi způsoby recyklace, ač nejde úplně o znovu využití polymeru. Pokud je ovšem sběr a recyklace nemožná či nevýhodná nebo pokud je odpad toxický je možné využít poměrně vysokou výhřevnost PET (23MJ/kg) při spalování ve speciálních reaktorech (často v cementárnách, železárnách i speciálních spalovnách organického odpadu. Nevýhoda spalování je nutnost čištění spalin od toxických látek, např. dioxinů [10].

Vratné láhve (znovuvyužití PET lahví):

V tomto případě se jedná o znovu využití obalu (PET láhve) bez jakékoli mechanické nebo chemické úpravy. Láhev se vymyje, vydezinfikuje a znovu naplní. Problém této metody je, že lze cyklus znovu naplnění využít jen omezeně (3-5 cyklů) a při vymývání lahví chemikáliemi dochází k postupné degradaci polymerního řetězce [7]. Také spotřeba chemikálií a vody je často vysoká a ekonomicky nevýhodná, proto se od této metody ustupuje.

1.2.1 Chemická recyklace PET

PET jakožto polyester obsahuje funkční esterové skupiny, které mohou s vhodnými chemickými činidly reagovat (reesterifikovat), přičemž dochází ke krácení polymerního řetězce. Nejčastěji používané metody chemické recyklace PET dle reakčních činidel:

- Voda – hydrolýza (zásaditá, kyselá, neutrální)
- Glykoly (a některé alkoholy) - glykolýza
- Methanol – methanolýza
- Aminy – aminolýza

V závislosti na reagujících činidlech vznikají různé produkty. Všechny depolymerace probíhají za zvýšené teploty a většinou za přídavku katalyzátoru, snížení tlaku, v inertní atmosféře nebo vakuu. Záleží také na čistotě odpadního PET a na přítomnosti aditiv (např. barevných pigmentů, apod.).

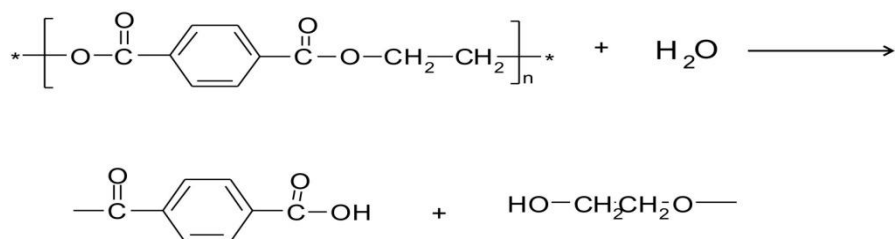
Hydrolyza

V roce 1962 ji patentoval Eastman Kodak Co [11]. Za vysokého tlaku (1,4 -2 MPa) a teploty (200-250°C) dochází při hydrolyze k depolymeraci PET na kyselinu tereftalovou (TPA) a EG. Komerčně se tato metoda moc nevyužívá, protože je velmi drahé vyčistit zrecyklovanou TPA [7]. V závislosti na pH vodného roztoku se dělí na zásaditou, kyselou a neutrální hydrolyzu.

Alkalická hydrolyza používá roztoky KOH nebo NaOH v hmotnostním poměru 4-20%. Doba depolymerizace se pohybuje mezi 3-5 h [10].

Kyselá hydrolyza nejčastěji využívá kyselinu sírovou, případně také kyseliny dusičné nebo fosforečné [12]. Doba rozložení PET je závislá na použitých kyselinách a teplotě, která je ale obecně nižší než u zásadité či neutrální hydrolyzy.

Neutrální hydrolyza využívá vodu při neutrálním pH a teplotu okolo 260°C (bod tání PET). Při poměru 1g PET: 5,1g vody při teplotě 265°C dojde ke kompletní depolymerizaci za 2 hodiny [7].

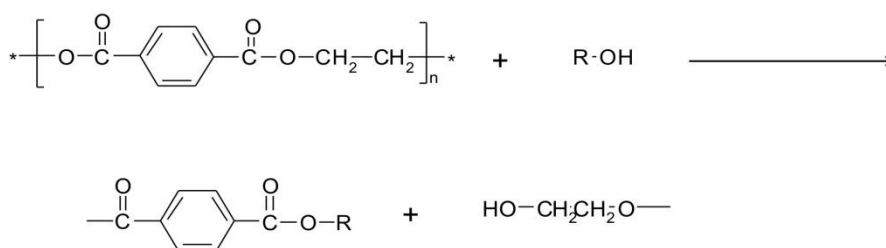


Obr. 4 Reakční schéma hydrolyzy

Glykolýza

Glykolýza PET byla poprvé popsána v patentu roku 1965 [13]. Tato metoda, která patří mezi nejpoužívanější využívá koncových hydroxylových skupin glykolů (např. diethylenglykol, etylenglykol) a některých alkoholů (ethanol) k reakci s esterovými vazbami polymerního řetězce PET. Tím dochází k rozštěpení řetězce na BHET a EG. Doba reakce je závislá na mnoha faktorech, jako je poměr PET vloček a glykolu, přítomnost a množství katalyzátoru a samozřejmě teplota. Pingale a kol. [14] použili etylenglykol v přítomnosti chloridových katalyzátorů (zinek, lithium, hořčík).

Při poměru PET:EG = 1:14 a 0,5% hm. chloridu zinečnatého, depolymerizace trvala 8 h a výtěžek BHET byl 74%. Pardal a Tersac [15] prováděli porovnávání reaktivity glykolů – diethylenglykolu, dipropylenglykolu a glycerolu (DEG, DPG a Gly) při dvou různých procesech: nekatalyzovaná reakce při 220°C a katalyzovaná při 190°C. Obě reakce s DEG a reakce s DPG a katalyzátorem (0,5%) probíhaly 4,5h. Ostatní reakce trvaly 20h. Shukla a Harad [3] testovali různé katalyzátory (síran sodný, kyselina octová, hydroxid lithný) podle výtěžku BHET. Po 8 hodinách depolymerace v poměru PET:Glykol = 1:6 a koncentracích katalyzátorů od 0,3 až 1% z hmotnosti PET. Největší výtěžek byl při koncentraci katalyzátoru 0,5% (u všech typů katalyzátoru) a jako nejúčinnější katalyzátor se jevil v tomto případě síran sodný.



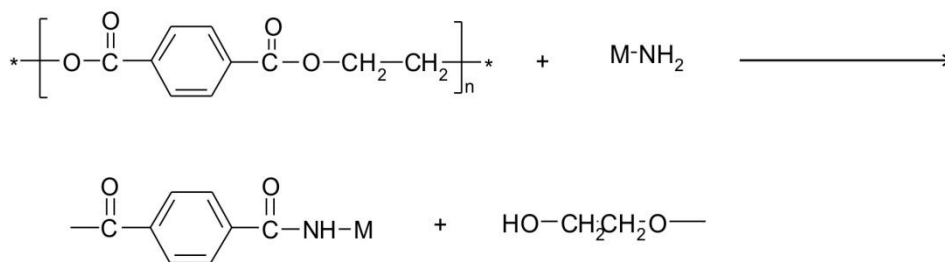
Obr. 5 Reakční schéma glykolýzy

Methanolýza

Při této metodě se využívá methanolu. Byla patentována v roce 1957 firmou DuPont [16]. Produktem rozkladu, který probíhá při vysokém rozmezí teplot (180 - 280°C) a tlaku 2-4 MPa je dimethyltereftalát a EG [12]

Aminolýza

Tento způsob se běžně nevyužívá k průmyslové depolymerizaci. Nejčastější reagenty jsou methylamin, ethylamin a ethanolamin. Reakční časy, teploty a produkty se velmi liší v závislosti na podmínkách reakce [15]. Collins a kol. [17] použili dehydrovaný n-butylamin při teplotě 21°C. Pazsun a Spychaj [12] využili k depolymerizaci allylamin za 2 hodiny při teplotě 170°C, tlaku 2 MPa. Výsledný produkt byl N,N-bisallyl terftalamid.



Obr. 6 Reakční schéma aminolýzy

Výhody a nevýhody chemické recyklace

Výhody

- Možnost využití velkého množství odpadu
- Nedochozí k degradaci materiálu u recyklovaných výrobků
- Přeměna na různé produkty podle použité metody
- Recyklace PET bez vzniku zplodin

Nevýhody:

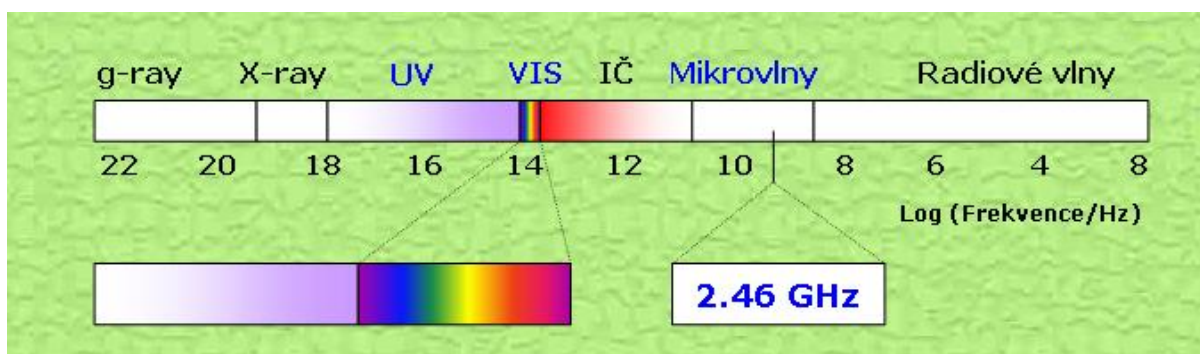
- Využití recyklátu pro výrobu obalů pro nápoje a potraviny bývá velmi nákladné
- Pro většinu metod je nutné čistý PET bez kontaminantů (víčko, etiketa...)
- Při některých metodách mohou vadit barviva použitá v barevném PET (glykolýza) [7]
- Často časová a energetická náročnost (glykolýza, hydrolyza)

V posledních letech se objevují práce, které se snaží zkrátit dobu reakce chemické depolymerace a tím energetickou náročnost procesu recyklace za pomoci mikrovlnného (MW) záření.

1.3 Mikrovlnné záření

Mikrovlny jsou nedestruktivní neionizační záření o velmi nízké energii (10^{-3} eV, resp. 1J/mol). Elektromagnetické spektrum odpovídá vlnovým délkám od 1cm do 1m (30

GHz do 300 MHz) [18]. Používají se především pro vysílání televize, v radarech pro vzdušnou a námořní navigaci, pro telekomunikaci a mobilní telefony. Dále se také využívají v průmyslu při zpracování materiálů, v lékařství pro léčbu diatermií a v kuchyních pro přípravu jídel [19]. V případě poslední aplikace se využívá přeměny MW energie na tepelnou a dochází k tzv. mikrovlnnému ohřevu. MW ohřev se začíná v posledních letech stále více uplatňovat i v organické a polymerní chemii [18].



Obr. 7 Mikrovlnná oblast spektra [20].

Vznik mikrovlnného ohřevu

Na základě interakce s mikrovlnami lze materiály rozdělit do třech následujících skupin:

- Transparentní – vlny projdou (např. sklo, nepolární látky)
- Absorpční – vlny jsou pohlceny (např. voda, polární rozpouštědla)
- Odrážející – vlny se odrazí (např. kovy)

Z hlediska MW ohřevu je nejpodstatnější interakce mikrovln s látkami, které mikrovlny absorbují, např. látky polární. V normálním stavu jsou polární molekuly v neuspořádaném stavu. V elektrickém poli dojde k jejich orientaci podle polarity. Při vystavení mikrovlnnému záření, kdy polarita vysokofrekvenčního elektromagnetického pole se mění více než 10⁹krát za sekundu, je polární molekula nucena se těmto rychlým změnám stále přizpůsobovat. To vyvolá oscilační vibrace až rotace, při nichž dochází ke tření a k vzájemným srážkám molekul a k dielektrické ztrátě. To se projeví jako teplo, tedy dojde k přeměně mikrovlnné energie na tepelnou [20].

Mechanismus přeměny mikrovlnné energie na teplo je dán vztahem [20]:

$$P = 2 \pi f \epsilon' \epsilon'' E^2$$

P = energie absorbovaná v jednotce objemu ($W \cdot m^{-3}$)

f = frekvence mikrovlnného pole (nejčastěji: 2.45 GHz)

ϵ' = permitivita (F/m)

ϵ'' = dielektrický ztrátový faktor materiálu

E = intenzita elektrického pole uvnitř materiálu ($V \cdot m^{-1}$)

Rozhodující úlohu při přeměně mikrovlnné energie na teplo hraje ztrátový faktor ϵ'' , ostatní hodnoty jsou dány [20].

1.3.1 Mikrovlny v Chemii

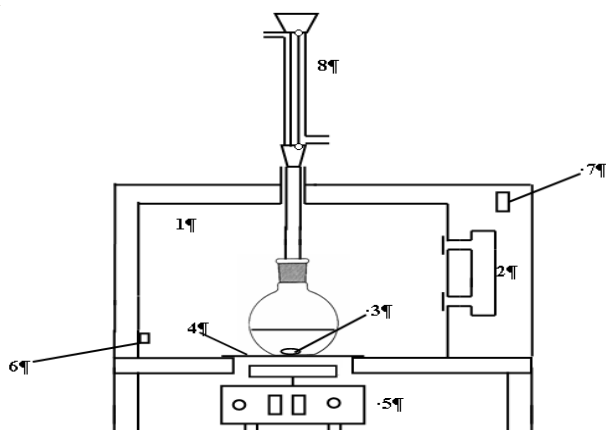
MW reaktorů se dnes využívá i chemii k urychlení ohřevu reakcí oproti klasickému (konvenčnímu) způsobu zahřívání (solná lázeň, oleje...).

Mikrovlnná zařízení v laboratoři

Existují 2 základní druhy mikrovlnných zařízení, buď s rozptýleným polem, nebo s fokusovaným polem. V laboratoři a v průmyslu se nejčastěji používají zařízení s rozptýleným polem. Fokusované pole je výhodnější pro výzkum v malém měřítku (vzorek se umísťuje do vlnovodu) [20].

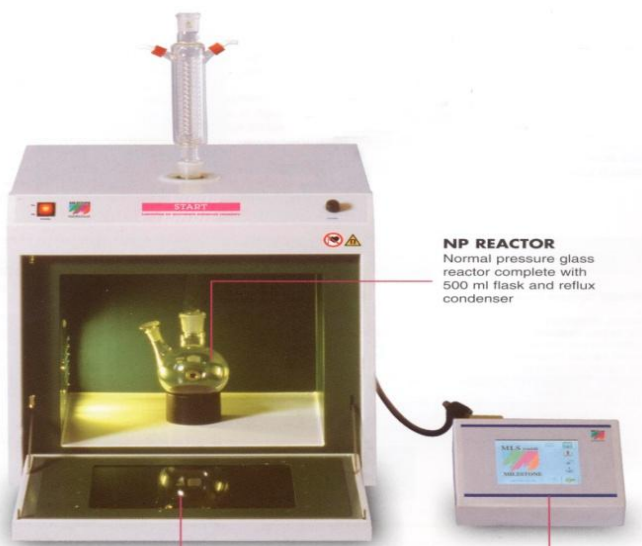
S rozptýleným polem (multimode)

- Kuchyňská trouba – úprava pro chemické pokusy (obr. 8)
- Laboratorní zařízení MILESTONE, (Itálie) (obr. 9)
- Laboratorní zařízení PLAZMATRONIKA, (Polsko)



Obr. 8 Upravená kuchyňská trouba pro chemické pokusy [20]

1 kavita; 2 magnetron; 3 magnetické míchadlo; 4 hliníkové dno; 5 magnetická míchačka; 6-přívod dusíku; 7 vypínač; 8 vodní chladič



Obr. 9 Speciální mikrovlnný reaktor - MILESTONE

Funkce mikrovlnné trouby

Domácí a průmyslové MW pece mají frekvenci 2.45 GHz, což odpovídá vlnové délce 12.2 cm. Mikrovlny jsou generovány magnetronem a poté se vedou vlnovodem do prostoru trouby. Tam se mikrovlny rozptýlí, odrážejí se od stěn a vytvářejí zde mikrovlnné pole. Účinnost magnetronů při přeměně elektrické energie na mikrovlnnou je maximálně 65-70 %. Většina ztrát připadá na uvolněné teplo v magnetronu, který se proto musí intenzivně chladit. [20]

S fokusovaným polem (monomode)

- PowerMax (CEM, USA)

1.3.2 Mikrovlnné efekty

MW ohřev má některé specifické vlastnosti, které neexistují u klasického ohřevu. Nazývají se mikrovlnné efekty a dělí se na:

- **teplotní**
- **neteplotní**

Teplotní efekty

Teplotní efekty jsou vyvolány přeměnou MW energie na teplo. Existují následující druhy teplotních efektů:

Přehřátí – může být celkové či lokální. Nejčastěji k přehřátí dochází v důsledku nehomogenity mikrovlnného pole. Mikrovlnné pole rozptýlené v prostoru trouby není nikdy zcela homogenní, tj. existují místa s vyšší a nižší intenzitou, která mohou způsobit až místní přepálení zejména tuhých materiálů. V kuchyňských troubách se tento jev potlačuje otočným talířem, v upravených mikrovlnkách mícháním tekutiny směsí magnetickým nebo hřídelovým míchadlem a u průmyslových zařízení běžícím pásem [20].

Objemový ohřev – k ohřevu materiálu dochází v celém objemu, tj. zevnitř k povrchu a nikoliv přestupem tepla od povrchu dovnitř, jak je tomu u klasického ohřevu. To umožňuje při vhodném geometrickém uspořádání „přehřátí“ látky v kapalném skupenství nad (o 20 – 30°C stupňů) její běžnou teplotu varu bez nutnosti zvýšení tlaku [19]. Teplotní profil je opačný než u ohřevu klasického. Nejvyšší teplota je uvnitř materiálu a klesá směrem k povrchu. Díky objemovému ohřevu je mikrovlnný ohřev několikanásobně rychlejší než ohřev klasický a nezávisí na tepelné vodivosti materiálu [20].

Selektivní ohřev – k ohřevu u více složkového materiálu dochází jen u složky, která absorbuje mikrovlny. To má veliký význam pro provádění chemických reakcí a v dalších procesech (sušení, katalýze) [20].

Teplotní úlet – dochází k němu v minimu případů, kdy schopnost absorpce mikrovln prudce stoupá s teplotou (např. u práškových kovů, či oxidů) [20]

Neteplotní efekty

Neteplotní efekty jsou efekty vyvolané přímým účinkem MW energie na chemickou vazbu, tj. které se nedají vysvětlit žádným teplotním efektem. Tyto efekty pak způsobují, že řada reakcí probíhá za stejné teploty rychleji pod vlivem mikrovln než u klasického ohřevu [19]. Jejich existence však nebyla dosud vědecky plně prokázána [20].

Výhody mikrovlnného ohřevu

- vysoká rychlost ohřevu v celém objemu bez ohledu na nízkou tepelnou vodivost
- urychlení chemických reakcí přehřátím reakční směsi
- provedení reakce při vyšší teplotě bez použití tlaku
- zvýšení selektivity chemických reakcí
- provedení reakcí, které probíhají obtížně
- úspory energie

Problémy mikrovlnného ohřevu:

- nehomogenita mikrovlnného pole
- měření teploty (IČ pyrometr, optické vlákno)
- reprodukovatelnost výsledků

1.3.3 Chemická recyklace PET s využitím mikrovlnného ohřevu

Přestože je mikrovlnný ohřev při chemických reakcích dnes již poměrně osvědčený a využívaný, práci zabývající se jeho využitím pro recyklaci PET není mnoho. Nikje a Nazari [21] použili mikrovlnný ohřev pro depolymerizaci PET alkoholy

(metanolem, etanolem, butanolem, pentanolem a hexanolem). Rozkladná reakce proběhla v krátkém čase (za méně než hodinu) na kyselinu TPA a EG jako hlavní produkty. Pingale a Shukla [22] použili MW reaktor k ohřevu glykolýzy PET za katalýzy uhličitanem sodným, hydrogenuhličitanem sodným a hydroxidem barnatým. Na těchto pokusech se ukázalo výrazné zkrácení doby depolymerace na 35 min z 8 h při konvenčním ohřevu. Achilles a kol. [23,24,25] provedli glykolýzu, hydrolyzu a aminolýzu v mikrovlnném reaktoru. Glykolýza proběhla ve směsi s diethynglykolem a octanem manganatým jako katalyzátorem. K rozpuštění vzorku došlo při výkonu 150W za 2 min a při výkonu 100W za 5 min [23]. Při hydrolyze došlo ke kompletní depolymeraci převážně na TPA a EG za 30 min při teplotě 180°C [24]. Rozpuštění vzorku při aminolýze probíhalo bez přidání katalyzátoru v čase okolo 5 min při 260°C [25]. Kržan et al. [26, 27] prováděl pokusy převážně s glykolytickým rozkladem PET. Při použití EG a propylenglykolu s octanem zinečnatým (ZnAc) jako katalyzátorem byla doba rozpuštění PET okolo 10 min při konstantním výkonu 500W [26]. Také se zmiňuje o pokusu s ricinovým olejem (RO), který ale při daných podmínkách neproběhl úspěšně [27].

1.4 Využití obnovitelných surovin v polymerní chemii

V současné době má vzrůstající význam používání přírodních obnovitelných surovin pro průmyslové účely jako náhrada petrochemických surovin. Nejčastěji se dnes využívají rostlinné oleje z důvodu jejich snadné dostupnosti ve velkém množství a nízké ceny. Další výhodou je jejich nízká toxicita, biodegradabilita a vysoká čistota [28,29]. Oleje jsou tvořeny triglyceridy (acylestery), především nenasycených vyšších mastných kyselin a glycerolu. Běžně se jedná o mastné kyseliny se 14 – 22 uhlíky a 1 – 3 dvojitými vazbami [29]. Velmi často se dnes využívá modifikace těchto přírodních olejů na tzv. olejové polyoly (oleochemické polyoly), které ve výrobě postupně nahrazují petrochemické polyoly.

Pěstování „průmyslových“ rostlin nenavyšuje produkci skleníkových plynů a surovinové využití těchto rostlin představuje významnou a zpravidla dlouhodobou sekvestraci uhlíku, omezující antropogenní skleníkový efekt. Využívání obnovitelných surovin přispívá k ochraně vyčerpatelných fosilních zdrojů a také představuje šanci pro

inovaci, často vznikají zcela nové produkty s výjimečnými vlastnostmi, které není možno získat z ropných surovin [30].

V polymerní chemii se dnes oleje či olejové polyoly využívají v celé řadě aplikací, např. k syntéze nových polyuretanů, jako surovina k výrobě bionafty, k přípravě hydraulických olejů, lepidel nebo elastomerů [31,32,33].

1.4.1 Využití přírodních olejů pro recyklaci plastů

V současnosti není publikováno mnoho studií o využití přírodních olejů či jejich derivátů pro depolymeraci plastů. Kržan [27] ve své práci popisuje neúspěšné použití ricínového oleje při depolymeraci PET za daných podmínek. Černá et al. [34] úspěšně použila RO a reesterifikovaný rybí olej k depolymeraci polyuretanového (PUR) řetězce. Hydroxylové skupiny olejů reagovaly s uretanovými a močovinovými strukturami v PUR řetězci za vzniku polyolového produktu, který byl zpětně použit na přípravu nové PUR pěny.

1.5 Cíl práce

Cílem diplomové práce je vyvinout novou nízkoenergetickou metodu chemické recyklace PET, při které bude k rozkladu využito přírodních olejů jako reakčních činidel a mikrovlnného záření k urychlení depolymerační reakce. Dílčím cílem práce je studium vlivu reakčních podmínek (typu reakčního činidla, katalyzátoru, reakční teploty a času) na průběh depolymerace PET a dále analýza jednotlivých produktů rozkladu. Na základě těchto analýz budou pro vznikající produkty navrženy vhodné aplikační oblasti.

2 Metodika

2.1 Materiály a reagenty

Materiály: PET: drť čirého odpadního PET z nápojových láhví (teplota skelného přechodu (T_g) 75°C, teplota tání (T_m) 245°C – stanoveno na DSC)

Reagenty: dipropylenglykol: DPG (Fluka, SRN)

ricinový olej: RO (Aldrich, SRN)

Katalyzátory: octan zinečnatý p.a.: ZnAc (Lachema, ČR)

uhličitan sodný p.a.: Na₂CO₃ (Lachema, ČR)

hydrogenuhličitan sodný p.a.: NaHCO₃ (Lachema, ČR)

Tab.1 Charakteristiky reagentů zjištěné experimentálně

čínidlo	Hydroxylové číslo (OH) [mg KOH/g]	Číslo kyselosti (ČK) [mg KOH/g]	vzhled
DPG	837	<0,1	Průhledná kapalina, bez zápachu
RO	162	0,92	Světle žlutá kapalina, bez zápachu

Zastoupení mastných kyselin v použitém RO bylo stanoveno na základě výsledků GC-MS analýzy provedené na analytickém oddělení ÚMCH AV ČR. V dominantním množství jsou v RO obsaženy následující mastné kyseliny:

- 99,4% hm. kyselina ricinoleová
- 0,22% hm. kyselina linoleová
- 0,26% hm. kyselina olejová

2.2 Depolymerace odpadního polyethyltereftalátu

Depolymerace PET se prováděla v tříhrdlé skleněné baňce opatřené zpětným chladičem a magnetickým (popř. hřídelových míchadlem). K zabránění nežádoucí oxidace byl do reakční směsi po celou dobu pokusu přiváděn inertní plyn, dusík. Baňka

byla naplněna drtí odpadního PET, příslušným množstvím reagentu (dle stanoveného molárního poměru) a katalyzátoru. Ohřev směsi byl prováděn v mikrovlnném reaktoru (Panasonic NN-GD566M, $f = 2,45$ GHz) popř. v solné lázni vyhřáté na požadovanou reakční teplotu. Během reakce v mikrovlnném reaktoru byla měřena teplota v pravidelných intervalech pomocí infračerveného teploměru (IR termometr 568, FLUKE, USA), vizuálně byl sledován čas rozpouštění PET a byly odebírány vzorky reakční směsi. Po skončení reakce byla směs volně ochlazena na laboratorní teplotu (za stálého chlazení a přívodu dusíku) a případná pevná část vzorku byla izolována, promyta, usušena a zvážena. Kapalný vzorek byl poté podroben dalším analýzám.



Obr. 10 Upravená mikrovlnná trouba Panasonic NN-GD566M ($f = 2,45$ GHz) na ÚMCH AV ČR

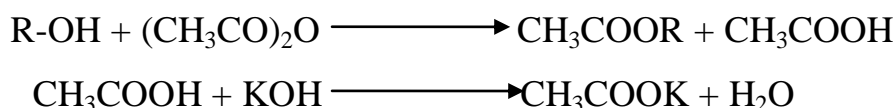
Reakční podmínky

- ***Konstantní reakční teplota v intervalu:*** 190 – 270 °C
- ***Konstantní výkon MW reaktoru:*** 250W, 440W či 660W
- ***Čas reakce:*** 60 – 120 min - MW reaktor
60 – 360 min - solná lázeň
- ***Inertní atmosféra:*** dusík
- ***Molární poměr PET / reagent:*** 1 / 10 – 1 / 0,9 mol esterových skupin PET / mol OH skupin reagentu
- ***Množství katalyzátoru:*** 9 – 0,5 % hm. z navážky PET

2.3 Analýza produktů

Stanovení hydroxylového čísla

Stanovení hydroxylového čísla (OH) se provádělo dle normy ČSN EN ISO 2554:1999 (64 1211) Plasty -Nenasycené polyesterové pryskyřice – Stanovení hydroxylového čísla [35]. Volné hydroxylové skupiny obsažené ve vzorku rozpuštěného v N,N-dimethylformamidu se při laboratorní teplotě a za použití katalyzátoru 1-methylimidazolu acetylují anhydridem kyseliny octové po dobu 7 min. Přebytek anhydridu je hydrolyzován přidávkem vody. Množství spotřebovaného anhydridu (vyjádřeného jako kyselina octová) se stanoví zpětnou titrací vzorku ethanolickým roztokem KOH s přidávkem indikátoru fenolftaleinu (obr.10)



Obr.10 Chemické reakce probíhající při stanovení hydroxylového čísla acetylační metodou

Výsledný obsah volných hydroxylových skupin (OH číslo) se vypočítá pomocí rozdílu spotřebovaného roztoku KOH při titraci slepého pokusu a vzorku. Měrnou jednotkou je počet mg KOH potřebných k neutralizaci kyseliny octové vznikající při acetylaci 1g zkoušené látky.

$$\text{OH číslo} = \frac{(\text{V}_{\text{sl}} - \text{V}_{\text{v}}) \cdot c(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH})}{m} \quad [\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}]$$

kde,

V_{sl} = spotřeba roztoku KOH při titraci slepého vzorku [ml]

V_{v} = spotřeba roztoku KOH při titraci vzorku [ml]

$c(\text{KOH})$ = molární koncentrace roztoku KOH [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

$M(\text{KOH})$ = molární hmotnost KOH [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

m = navážka vzorku [g]

Použitý přístroj: pístová byreta TITRONIC universal výrobce SCHOTT Instruments GmbH (Německo).

STANOVENÍ ČÍSLA KYSELOSTI

Stanovení čísla kyselosti (ČK) se provádělo dle standardu ASTM D 4662 – 93 Polyurethanes Raw Materials: Determination of Acid and Alkalinity Numbers of Polyols [36]. Princip metody spočívá v přímé titraci kyselých skupin obsažených ve vzorku, který je rozpuštěn ve směsi toluenu a ethanolu smíchaných v poměru 1:1. Jako indikátor je použit fenolftalein. Výsledný obsah kyselých skupin (číslo kyselosti) se vypočítá pomocí rozdílu spotřebovaného roztoku KOH při titraci slepého pokusu a vzorku. Měrnou jednotkou je počet mg KOH potřebných k neutralizaci volných kyselin v 1g zkoušené látky.

$$\text{ČK} = \frac{(V_v - V_{sl}) \cdot c(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH})}{m} \quad [\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}]$$

kde,

V_v = spotřeba roztoku KOH při titraci vzorku [ml]

V_{sl} = spotřeba roztoku KOH při titraci slepého vzorku [ml]

$c(\text{KOH})$ = molární koncentrace roztoku KOH [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

$M(\text{KOH})$ = molární hmotnost KOH [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

m = navážka vzorku [g]

Použitý přístroj: pístová byreta TITRONIC universal výrobce SCHOTT Instruments GmbH (Německo) a kombinovaná pH elektroda typu HC 148 Theta '90 výrobce Thermo Fisher Scientific Inc. (USA).

STANOVENÍ OBSAHU VODY

Stanovení obsahu vody v recyklátu bylo provedeno analytickým oddělením ÚMCH AV ČR pomocí Karl Fischerovy titrace.

INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE

Transmisní infračervená (IR) spektra kapalných produktů byla měřena v NaCl kyvetě na FT-IR spektrometru Spectrum 100 (PerkinElmer) jako průměr 16 skenů s rozlišením 4 cm^{-1} .

ROZMĚROVĚ VYLUČOVACÍ CHROMATOGRRAFIE

K identifikaci jednotlivých složek v produktu byla použita rozměrově vylučovací chromatografie (SEC). Pro analýzu byl použit GPC systém s RI detektorem (RIDK-102, Laboratorní přístroje Praha, ČR) a UV-vis fotometrickým detektorem (LCD 2084, Ecom s.r.o., ČR) se dvěma kolonami PLgel 1000Å a 50Å, $10 \mu\text{m}$, $300 \times 7,5 \text{ mm}$ (Polymer Laboratories, UK), mobilní fáze: tetrahydrofuran, průtok $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

MALDI – TOF hmotnostní spektrometrie

Další analytická metoda, která posloužila k identifikaci jednotlivých složek v produktu byla MALDI – TOF hmotnostní spektrometrie (hmotnostní spektrometrie s průletovým analyzátozem a ionizací laserovou desorpčí v přítomnosti matrice).

VISKOZITA

Viskozita recyklátu byla měřena na rotačním reometru Bohlin Gemini HR Nano (Malvern instruments, VB) při použití geometrie kužel deska o průměru 40mm se zakřivením kuželu 4° , při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tloušťce vzorku $159 \mu\text{m}$ a v rozmezí smykových rychlostí 0,0001 až 100 Pa

TERMOGRAVIMERICKÁ ANALÝZA (TGA)

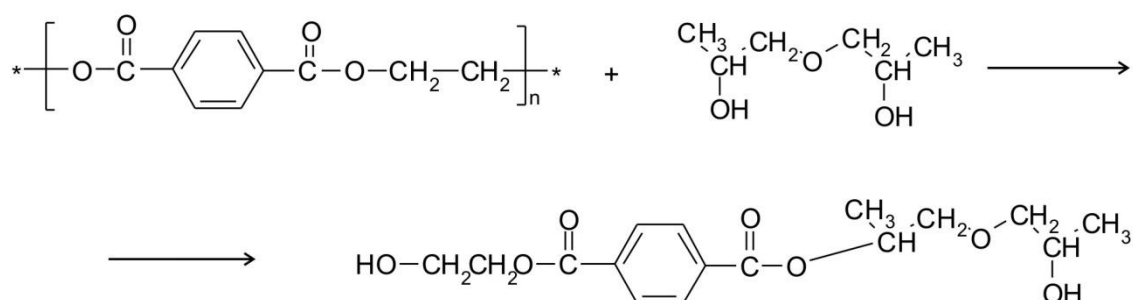
Termogravimetrická analýza (TGA) slouží ke zjištění degradačního chování materiálu vlivem zvyšující se teploty. Byla provedena TGA měření v dusíkové atmosféře, při rychlosti ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a v rozmezí teplot $40 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$. Měření byla provedena na Termogravimetrickém analyzátoru Pyris 1 TGA (PerkinElmer USA).

3 Výsledky a diskuze

3.1 Rozklady polyethalentereftalátu

3.1.1 Rozklady s petrochemickým DPG

První pokusy se na základě dostupných informací o glykolýze prováděly s (DPG), ZnAc, hydrogenuhličitanem sodným a uhličitanem sodným jako katalyzátory, pro zjištění vhodných reakčních podmínek depolymerace a srovnání účinnosti jednotlivých katalyzátorů [3,14,15,23,26,37].



Obr. 11 Reakční schéma transesterifikace PET s dipropylenglykolem

DPG byl dávkován v přebytku vůči stechiometrii reakce (všechny pokusy v molárním poměru esterová vazba : OH skupina - 1:10) a reakční směs byla zahřívána v MW reaktoru po dobu 120 min při konstantním výkonu 440W. První pokus (reakce č.A1) byl prováděn bez přidání katalyzátoru. Nedošlo ke kompletnímu rozpuštění PET a výsledný produkt byl po 120 min značně viskózní a bílé barvy. Chen, J.a Chen, L. se ve své práci zmiňují o depolymerizaci oligomerů PET ethylenglykolem bez použití katalyzátoru. Reakce ani po 10 hodinách neproběhla kompletně.

Další série pokusů byla prováděna s katalyzátory, jejichž obsah ve směsi byl 1% hm. z navážky PET (reakce č.A2 až A4). Doba rozpuštění PET byla skoro identická, okolo 10 min. Při provádění rozkladu v mikrovlnném reaktoru při konstantním výkonu byla monitorována reakční teplota (obr. 12). Teplota reakcí A2 a A3 se po přibližně 10 – 15 min ustálila na hodnotách okolo 210°C a reakce A4 okolo 220°C při katalýze octanem zinečnatým. Vyšší teplota byla dosažena s octanem zinečnatým, pravděpodobně z důvodu že ZnAc nejen stejně jako uhličitanové katalyzátory urychluje transesterifikaci PET ale slouží také jako aktivátor, který lépe absorbuje mikrovlnné

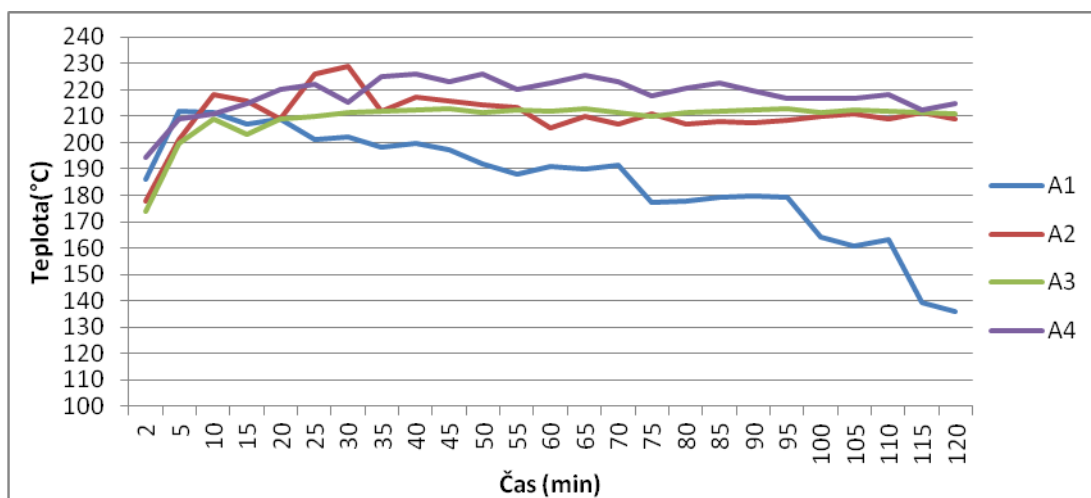
záření. U pokusu A1 došlo k poklesu teploty v průběhu reakce. Transesterifikace bez katalyzátoru probíhala velmi pomalu. V této sérii pokusů nedošlo po skončení reakce a zchlazení reakční směsi k vyloučení pevného zbytku a produkty rozkladu byly lehce nažloutlé kapaliny. To indikuje depolymeraci řetězce PET na nízemolekulární rozpustné oligomery, popř. na monomerní látky.

Tab. 2 Podmínky rozkladných pokusů PET s DPG (molární poměr esterových / OH skupin = 1:10) po 120 min i)bez katalýzy (reakce č.A1), ii)katalyzovaných 1% hm uhličitanu sodného (reakce č.A2), hydrogenuhličitanu sodného (reakce č.A3) a octanu zinečnatého (reakce č.A4)

Číslo reakce	Molární poměr *	Průměrná teplota[°C]	Katalyzátor (množství) **	Čas rozpuštění [min]	Množství pevného zbytku **
A1	1/10	185	-	-	100
A2	1/10	210	Na ₂ CO ₃ (1)	11	0
A3	1/10	210	NaHCO ₃ (1)	11	0
A4	1/10	220	ZnAc (1)	10	0

* - mol.poměr esterových skupin PET / OH skupin DPG

** - vyjádřeno v hmotnostních % z navážky PET

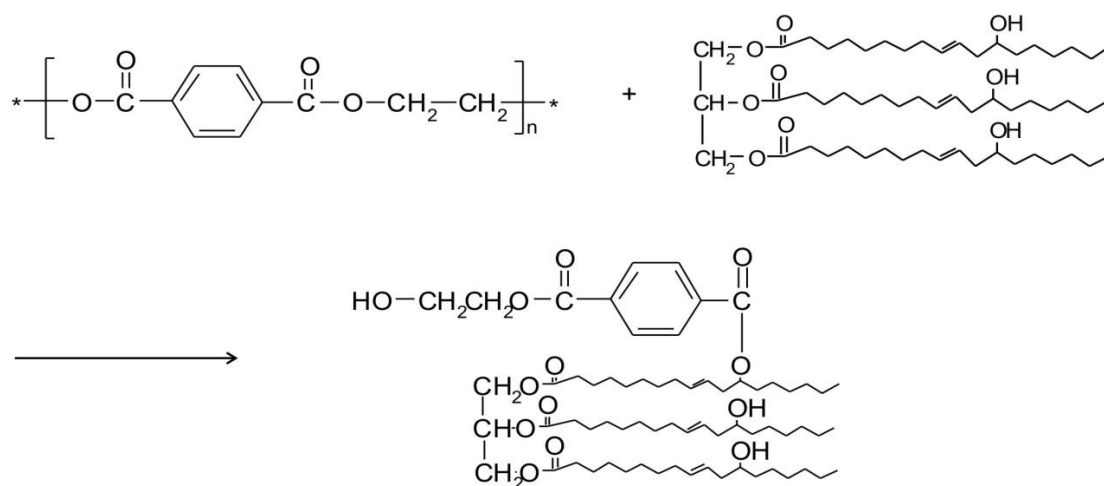


Obr. 12 Teplotní průběh rozkladných pokusů PET s DPG (molární poměr esterových / OH skupin = 1:10) po 120 min i) bez katalýzy (reakce č.A1), ii)katalyzovaných 1% hm uhličitanu sodného (reakce č.A2), hydrogenuhličitanu sodného (reakce č.A3) a octanu zinečnatého (reakce č.A4)

3.1.2 Rozklady s ricinovým olejem

Na základě výsledků s DPG byla provedena série depolymeračních experimentů PET s RO v molárním poměru esterová vazba : OH skupina = 1:9. Jako výchozí množství katalyzátoru jsme zvolili 9% hm. ZnAc, které jsme postupně snižovali až na

0,5 %.(reakce B1 – B5) Všechny pokusy byly prováděny v MW reaktoru po dobu 60 min při konstantním výkonu 440W. V případě, že obsah octanu zinečnatého v reakční směsi byl v rozmezí 1 – 9% hm., došlo po cca 10 - 12 min reakce ke kompletnímu rozpuštění PET. Obsah octanu zinečnatého u reakce B5 nebyl dostatečný pro rozklad PET a za uvedených podmínek nedošlo ani po 60 min reakce ke kompletnímu rozpuštění PET.



Obr. 13 Reakční schéma transesterifikace PET s ricinovým olejem

V průběhu depolymerace byly po kompletním rozpuštění PET odebrány vzorky reakční směsi. Po ochlazení recyklátů došlo v případě reakcí B3 a B4 k vyloučení pevné fáze, přičemž množství pevné fáze se zvyšovalo se snižujícím se obsahem katalyzátoru (u reakce B4 až 25% hmotnosti naváženého PET). Pevná část recyklátu byla způsobena tím, že nedošlo ke kompletní depolymeraci PET v průběhu reakce. Po zchlazení na laboratorní teplotu došlo ke zpětné krystalizaci vysokomolekulárních látek, což se projevilo jako bílá sraženina na dně baňky s recyklátem [23,27].

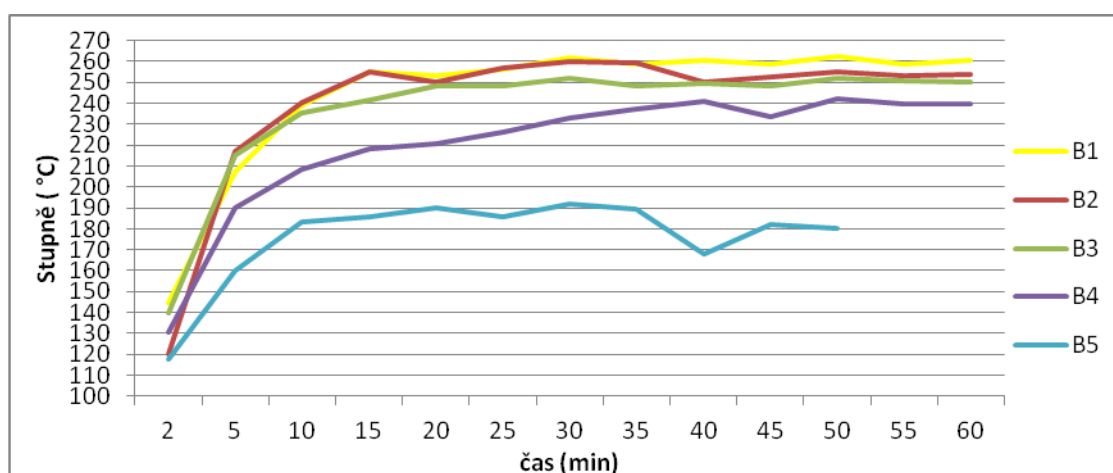
Snižování množství katalyzátoru se projevilo i poklesem teploty v průběhu reakce. Teplota se z průměrných 255°C reakcí B1 a B2 snižovala na teploty okolo 245°C reakce B3 až na teploty okolo 235°C reakce B4 (obr. 14) S klesajícím množstvím katalyzátoru lze také pozorovat déle trvající nárůst vyšší teploty. Tyto teplotní průběhy naznačují, že při zvoleném molárním poměru snížené množství katalyzátoru již nedokáže aktivovat mikrovlny tak účinně a teploty reakcí jsou nižší a tím pádem nedochází k tak rychlé transesterifikaci PET.

Tab. 3 Podmínky rozkladných pokusů PET s RO (molární poměr esterových / OH skupin = 1/9) po 60 min reakce katalyzované 9% hm.octanu zinečnatého (ZnAc) (reakce č.B1), 4,5% hm ZnAc (reakce č.B2), 2,25% hm ZnAc (reakce č.B3), 1% hm. ZnAc (reakce č.B4), 0,5% hm ZnAc (reakce č.B5), 1% hm.uhličitanu sodného (reakce č.B6) a 1% hm hydrogenuhličitanu sodného (reakce č.B7)

Číslo reakce	Molární poměr *	Průměrná teplota[°C]	Katalyzátor (množství) **	Čas rozpuštění [min]	Množství pevného zbytku **
B1	1/9	255	ZnAc (9)	10	0
B2	1/9	255	ZnAc (4,5)	10	0
B3	1/9	245	ZnAc (2,25)	12	15
B4	1/9	235	ZnAc (1)	12	25
B5	1/9	165	ZnAc (0,5)	-	100
B6	1/9	251	Na ₂ CO ₃ (1)	20	10
B7	1/9	254	NaHCO ₃ (1)	25	15

* - mol.poměr esterových skupin PET / OH skupin RO

** - vyjádřeno v hmotnostních % z navážky PET

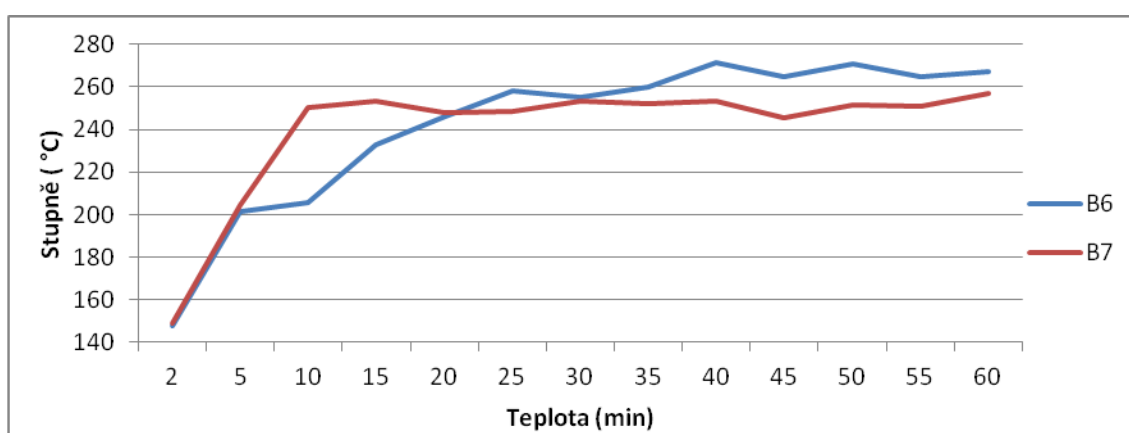


Obr. 14 Teplotní průběh rozkladných pokusů PET s RO (molární poměr esterových / OH skupin = 1/9) po 60 min reakce katalyzované 9% hm.octanu zinečnatého (ZnAc) (reakce č.B1), 4,5% hm ZnAc (reakce č.B2), 2,25% hm ZnAc (reakce č.B3), 1% hm. ZnAc (reakce č.B4) a 0,5% hm ZnAc (reakce č.B5)

V další sérii experimentů jsme se soustředili na porovnání účinnosti jednotlivých katalyzátorů na transesterifikační reakci PET působením ricinového oleje. Časy rozpuštění PET se lišily podle typu použitého katalyzátoru. Při použití uhličitanu sodného (reakce B6) došlo k rozpuštění PET po cca 20 min reakce, s hydrogenuhličitanem sodným (reakce B7) došlo k rozpuštění v čase 25 min. Reakční směs byla opět vzorkována (shodně jako v případě pokusů s ZnAc), v případě reakce B7

docházelo u vzorků směsi odebraných do 40. min reakce k jejich rychlému zatuhnutí po odběru a ochlazení. Po ochlazení vzorků na laboratorní teplotu bylo pozorováno v obou pokusech vyloučení pevné fáze. U reakce B6 tvořila pevná část cca 10% z hmotnosti naváženého PET, reakce B7 15%. Přítomnost pevné fáze značí, že při těchto reakcích nedošlo ke kompletní depolymeraci PET řetězce.

Teplotní profil reakce B6 se podobal reakci B2 s průměrnou teplotou okolo 250°C. Při reakci B7 byla průměrná teplota vyšší o 4°C, ovšem s pomalejším růstem teploty na začátku reakce. Teploty 250°C bylo dosaženo až po cca 25 min reakce (obr. 15).



Obr. 15 Teplotní průběh rozkladných pokusů PET s RO (molární poměr esterových / OH skupin = 1/9) po 60 min reakce katalyzované 1% hm.uhličitanu sodného (reakce č.B6) a 1% hm hydrogenuhličitanu sodného (reakce č.B7)

Na základě výsledků těchto pokusů, kdy k nejrychlejší depolymeraci došlo s ZnAc, byl vybrán octan zinečnatý vybrán jako jediný katalyzátor pro další experimenty.

Optimalizace množství reakčního činidla

V další sérii jsme zkusili snížit obsah reakčního činidla (ricinového oleje), a tak i snížit molární poměr esterové vazby : OH skupině na: 1:2,7(reakce C1); 1:1,3 (reakce C2) a 1:0,9 (reakce C3,C4) [23]. Vzorky byly zahřívány po dobu 60 minut a výkonu reaktoru 440W. Rozpuštění vzorků proběhlo v intervalu mezi 15 – 20 min, kromě vzorku C4, který se rozpouštěl 25 minut. Vzorky byli odebíráni ve 20. a 60. min

depolymerace. Po zchlazení vzorků na laboratorní teplotu nedošlo k vyloučení pevné fáze, produkt byla viskózní nažloutlá kapalina.

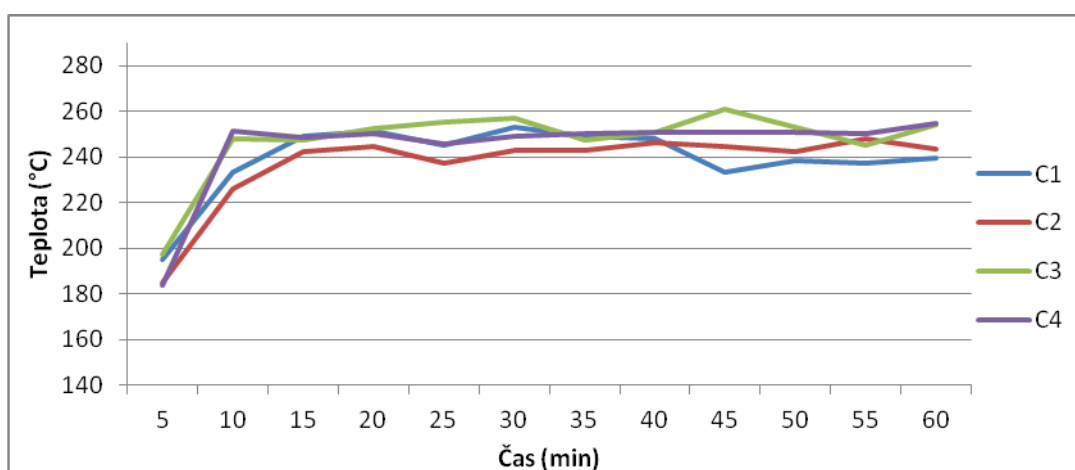
Počáteční nárůst teploty byl poměrně rychlý, po 10 min ohřevu byla již reakční teplota okolo 250°C. Průměrná teplota se u všech pokusů pohybovala kolem hodnoty 247°C, malé teplotní rozdíly se pohybují v rámci chyby měření infračerveného teploměru (obr. 16).

Tab.4 Podmínky rozkladných pokusů PET s RO po 20 min reakce, reakce č.C1 (molární poměr esterových / OH skupin = 1:2,7) katalyzované 1% hm. ZnAc, reakce č.C2 (molární poměr esterových / OH skupin = 1:1,3) katalyzované 1% hm.ZnAc , reakce č.C3(molární poměr esterových / OH skupin = 1:0,9) katalyzované 1% hm.ZnAc, reakce C4(molární poměr esterových / OH skupin = 1:0.9) katalyzované 0,5% hm.ZnAc

Číslo reakce	Molární poměr *	Průměrná teplota[°C]	Katalyzátor (množství) **	Čas rozpuštění [min]	Množství pevného zbytku **
C1	1/2,7	243	ZnAc (1)	18	0
C2	1/1,3	241	ZnAc (1)	20	0
C3	1/0,9	251	ZnAc (1)	20	0
C4	1/0,9	250	ZnAc (0,5)	15	0

* - mol.poměr esterových skupin PET / OH skupin RO

** - vyjádřeno v hmotnostních % z navážky PET



Obr. 16 Teplotní průběh rozkladných pokusů PET s RO po 60 min reakce, reakce č.C1 (molární poměr esterových / OH skupin = 1:2,7) katalyzované 1% hm.ZnAc, reakce č.C2 (molární poměr esterových / OH skupin = 1:1,3) katalyzované 1% hm.ZnAc , reakce č.C3(molární poměr esterových / OH skupin = 1:0,9) katalyzované 1% hm.ZnAc, reakce C4(molární poměr esterových / OH skupin = 1:0.9) katalyzované 0,5% hm.ZnAc

Provedené experimenty potvrdili, že pro úspěšnou depolymeraci je nutný určitý přebytek reakčního činidla [26,27]. Nejlepší výsledky byly dosaženy s molárním poměrem reakce C1 (poměr esterových vazeb/OH vazeb 1:2,7). Pro další pokusy byl tedy vybrán molární poměr 1:2,7 s katalýzou octanem zinečnatým.

Vliv velikosti reakční vsázky na průběh depolymerace

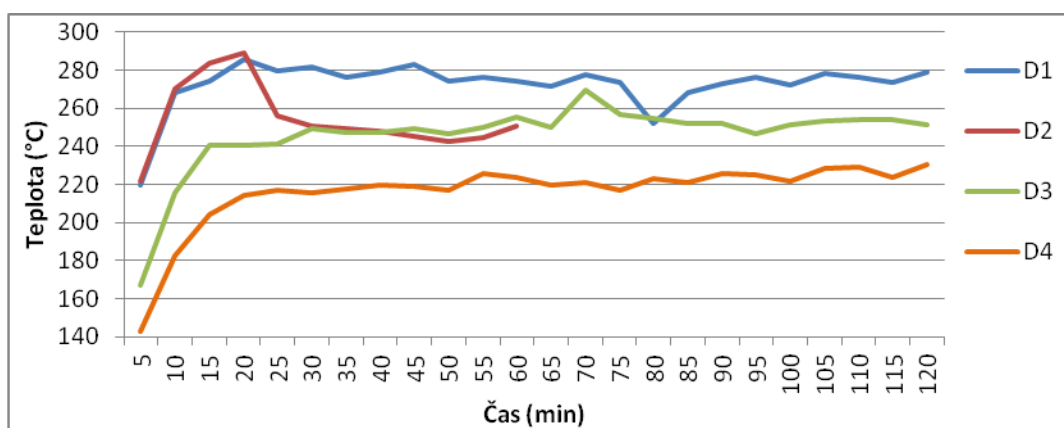
V dalších pokusech došlo ke zvýšení navážky PET (6g). První pokus s 1% katalyzátorem (reakce D1) byl zahříván na 440W a došlo k velkému nárůstu teploty již od začátku depolymerace (v 10-té minutě již 268°C). Průměrná teplota se pohybovala okolo 270°C, a docházelo ke značné kondenzaci par v chladiči. Druhý rozklad byl s 0,5% katalyzátorem (reakce D2) při výkonu reaktoru 440W. Během prvních 20-ti minut došlo znovu k velkému nárůstu teploty (až 289°C), proto byl snížen výkon na 250W. Tento pokus byl po 60 minutách zastaven. K nárůstu teploty došlo v obou pokusech pravděpodobně díky zvýšení objemu reakční směsi. Třetí rozklad byl proveden znovu s 1% katalyzátorem (reakce D3) ale při výkonu 250W po dobu 120 minut. Průměrná teplota se pohybovala okolo 245°C. Čtvrtý rozklad byl s 0,5% katalyzátorem (reakce D4) při výkonu 250W po dobu 120 minut. Teplota byla relativně nízká, pohybovala se okolo 220°C a k celkovému rozpuštění došlo až okolo 85. minuty reakce (obr. 17). Ze všech pokusů byly v pravidelných intervalech 30 min odebírány vzorky, pouze v případě čtvrté reakce byl vzorek odebrán poprvé až v 90-té minutě.

Tab. 5 Podmínky rozkladných pokusů PET s RO (molární poměr esterových / OH skupin = 1:2,7) katalyzovaných 1% hm. ZnAc s průměrnou teplotou 272°C (reakce č.D1), 0,5% hm ZnAc s průměrnou teplotou 256°C (reakce č.D2), 1% hm ZnAc s průměrnou teplotou 245°C (reakce č.D3) a 0,5% hm ZnAc s průměrnou teplotou 216°C (reakce č.D4)

Číslo reakce	Molární poměr *	Průměrná teplota [°C]	Katalyzátor (množství) **	Čas rozpuštění [min]	Výkon MW	Čas reakce [min]	Množství pevného zbytku **
D1.	1/2,7	272	ZnAc (1)	15	440W	120	0
D2.	1/2,7	256	ZnAc (0,5)	15	Komb.	60	0
D3.	1/2,7	245	ZnAc (1)	20	250W	120	0
D4.	1/2,7	216	ZnAc (0,5)	85	250W	120	0

* - mol.poměr esterových skupin PET / OH skupin RO

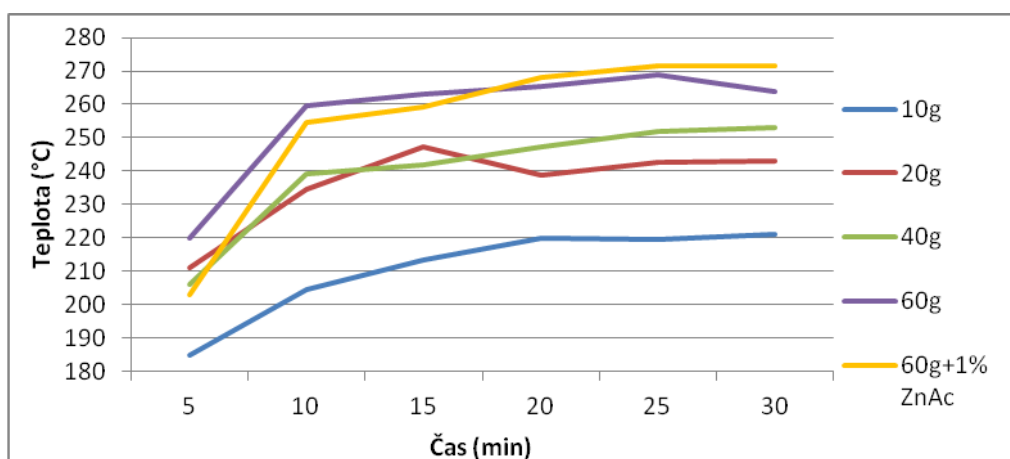
** - vyjádřeno v hmotnostních % z navážky PET



Obr. 17 Teplotní průběh rozkladných pokusů PET s RO (molární poměr esterových / OH skupin = 1:2,7) katalyzovaných 1% hm. ZnAc s průměrnou teplotou 272°C (reakce č.D1), 0,5% hm ZnAc s průměrnou teplotou 256°C (reakce č.D2), 1% hm ZnAc s průměrnou teplotou 245°C (reakce č.D3) a 0,5% hm ZnAc s průměrnou teplotou 216°C (reakce č.D4)

Na ověření zda vyšší zahřívání reakční směsi v MW reaktoru je způsobeno větší reakční vsázkou, byly provedeny pokusy, kdy byl zahříván čistý ricinový olej a RO s 1% ZnAc. Různé množství ricinového oleje bylo zahříváno po dobu 30 min při konstantním výkonu 440W (tab. 6).

Na obr. 18 je uvedeno porovnání teplotního profilu ricinového oleje v průběhu jeho zahřívání v MW reaktoru bez katalyzátoru a s 1% hm. ZnAc. Tyto pokusy potvrdily, že se zvyšujícím se množstvím reakční směsi dochází při zahřívání v mikrovlnném reaktoru k nárůstu reakční teploty. Průběh teplotní křivky pokusů s 60 g je velmi podobný, ale v případě pokusu s katalyzátorem narůstala teplota ke konci pokusu více, pravděpodobně z důvodu toho že octan zinečnatý slouží také jako aktivátor, který absorbuje mikrovlnné záření.



Obr. 18 Teplotní průběh pokusů s RO zahříváno v MW reaktoru při navážce 10g, 20g, 40g, 60g a 60g s 1% octanu zinečnatého

Tab. 6 Průměrná teplota pokusů s RO zahříváno v MW reaktoru při navážce 10g, 20g, 40g, 60g a 60g s 1% octanu zinečnatého

Množství ricínového oleje	Průměrná teplota[°C]
10 g	218,45
20g	242,95
40g	248,55
60	265,3
60g+1% ZnAc	267,9

3.1.3 Srovnání mikrovlnného ohřevu s konvenčním

Hlavním cílem aplikace MW ohřevu namísto klasického je zkrácení reakčního času depolymerace PET, což v konečném důsledku vede k podstatnému snížení provozních nákladů celé recyklační technologie [21,23,26]. V tab. 7 jsou porovnávány depolymerační experimenty prováděné v mikrovlnném reaktoru (reakce E1) a v klasicky vyhřívané solné lázni (reakce E2). Reakce E1 byla zahřívána po dobu 60 min kombinovaným výkonem 250W a 440W tak, aby se dosáhlo průměrné teploty okolo 250°C. PET se rozpustil za 15 min od začátku zahřívání a po skončení reakce byl produkt viskózní nažloutlá kapalina. V případě reakce E2 byla solná lázeň nejdříve vyhřátá na 250°C, poté byla do ní ponořena baňka s reakční směsí a začal se počítat čas reakce. Reakce trvala celkově 6 h a k viditelnému rozpuštění došlo až po 5,5h. Produkt byl po ochlazení viskózní nažloutlá kapalina bez pevných zbytků.

Z výsledků těchto dvou experimentů vyplývá, že mikrovlnný ohřev účinně urychluje depolymeraci PET s RO za katalýzy ZnAc a tím velmi významně zkracuje nutnou reakční dobu.

Tab. 7 Podmínky rozkladných pokusů PET s RO (molární poměr esterových / OH skupin = 1:2,7) katalyzované 1% hm. octanu zinečnatého zahříváného v MW reaktoru po dobu 60 min při teplotě 245°C (reakce č.E1), zahříváného v solné lázni po dobu 360 min při teplotě 250°C (reakce č.E2)

Číslo reakce	Molární poměr *	Průměrná teplota[°C]	Čas rozpuštění [min]	Způsob ohřevu	Množství pevného zbytku **
E1	1/2,7	245±10	15	MW	0
E2	1/1,7	250±1	330	Solná lázeň	0

* - mol.poměr esterových skupin PET/OH skupin RO

** - vyjádřeno v hmotnostních % z navážky PET

V tab. 8 jsou srovnávány energetické náklady na ohřev reakční směsi v případě depolymeračních reakcí E1 a E2. Mikrovlnný reaktor (reakce E1) spotřeboval 0,698 kWh za 60 min, solná lázeň spotřebovala na 6 h rozklad 1,650 kWh, ovšem k této hodnotě je nutné připočítat 0,980 kWh na vyhřátí solné lázně na požadovanou teplotu. V případě reakce E2 byla tedy celková spotřeba elektrické energie na 6 h depolymerace 2, 630 kWh.

Pokud bychom ale měřili normovanou spotřebu elektrické energie na 1 h reakce, byla by spotřeba MW reaktoru 0,698 kW, zatímco solné lázně pouze 0,438 kW. Teplota solné lázně byla regulována kontaktním teploměrem Wertex, což umožňuje velmi přesné nastavení reakční teploty (250°C±1 °C). V MW reaktoru dochází k regulaci teploty nastavováním různého výkonu reaktoru a průběžným měřením teploty reakční směsi IR teploměrem. Udržení konstantní teploty reakční směsi je zde obtížnější, dochází k zbytečnému přehřívání a kolísání požadované teploty až o 10°C (viz tab. 8). Navíc účinnost MW reaktoru (upravené MW trouby) je poměrně nízká (přibližně 58%).

Tab. 8 Spotřeba kWh rozkladných pokusů zahříváných v solné lázni (reakce č.E2) a MW reaktoru (reakce č.E1)

Číslo reakce	Spotřeba el. energie na vyhřátí reaktoru [kWh]	Spotřeba el. energie na reakci [kWh]	Čas reakce [min]	Celková spotřeba el. energie [kWh]
E1	0	0,698	60	0,698 kWh
E2	0,980	1,650	360	2, 630 kWh

Nicméně depolymerace PET v MW reaktoru je 6x rychlejší než v případě klasického ohřevu a navíc odpadá spotřeba energie nutná k přehřátí solné lázně. Proto je celková spotřeba elektrické energie na depolymeraci PET v MW reaktoru (i přes výše uvedené nevýhody) nižší než v případě použití solné lázně.

3.2 Výsledky analytických metod

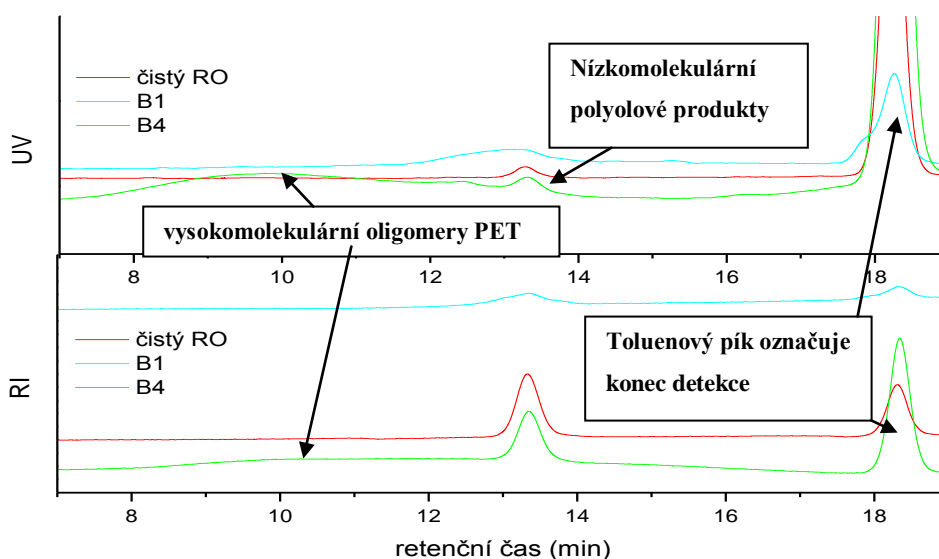
Ke zjišťování vlastností výsledných recyklátů byla použita nejdříve rozměrově vylučovací chromatografie (SEC) k identifikaci látek o rozdílné molární hmotnosti, především k identifikaci oligomerů PET. Z výsledků SEC lze usuzovat i na stupeň depolymerace PET. Dále byly ve vybraných recyklátech zkoumány přítomné struktury a funkční skupiny za pomoci infračervené spektroskopie (FTIR), stanovení OH čísla a stanovení čísla kyselosti. FTIR spektra byla srovnávána s databází spekter organických látek [39,40].

Vliv množství katalyzátoru

Na obr. 19 jsou uvedeny SEC záznamy recyklátů připravených rozkladem PET s RO s 9% hm. ZnAc (reakce č. B1) a 1% hm. ZnAc (reakce č. B4). V případě recyklátu s 1% hm. ZnAc je dobře vidět na záznamu z UV detektoru široký pík v intervalu 9 – 13 min retenčního času. Tento pík v nízkém retenčním čase kolony poukazuje na přítomnost výšemolekulárních látek, oligomerů PET. Na záznamu z RI detektoru je patrné jen velmi malé rozšíření píku v čase 13,3 min, z čehož lze usuzovat, že tento pík odpovídá především nezareagovanému RO, který je ve směsi v přebytku. V recyklátu B4 je převážně přítomen nezareagovaný RO a výšemolekulární oligomery PET. V případě použití 9% hm ZnAc mají SEC záznamy recyklátu B1z obou detektorů viditelné rozšíření píku s retenčním časem 13,3 min, přibližně od 11,5 min do 14 min. Výrazný

UV signál navíc ukazuje na přítomnost aromatických struktur z rozkládaného PET řetězce. V tomto recyklátu je PET již úplně reesterifikován či částečně reesterifikován na rozpustné (nízkomolekulární) oligomery.

Z uvedených SEC záznamů je vidět, že množství katalyzátoru výrazně ovlivňuje kinetiku depolymerace PET. Po 60 min reakce B1 (9% hm ZnAc) je depolymerace PET již kompletní, zatímco použití 1% hm. ZnAc při reakci B4 vede pouze k částečné depolymeraci PET na výšemolekulární oligomery.



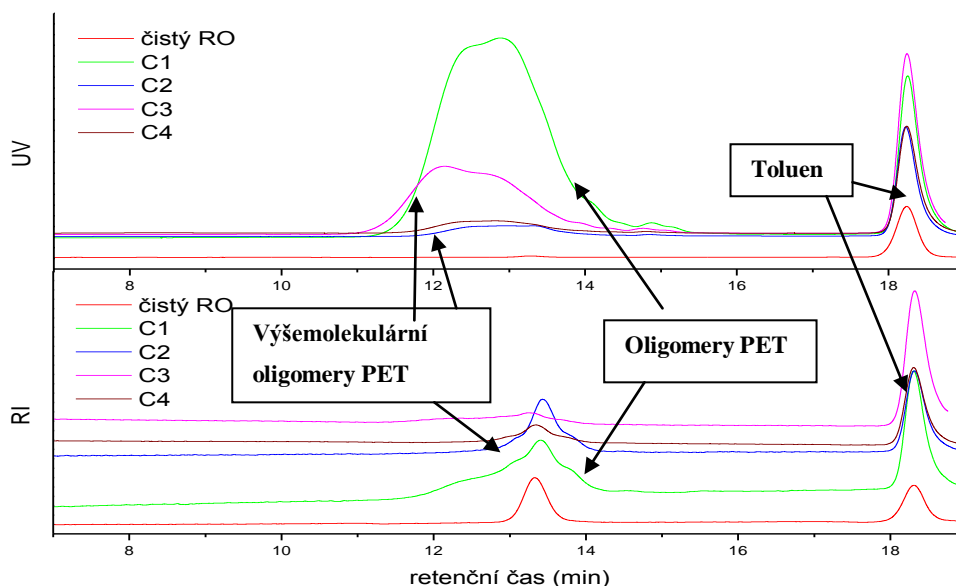
Obr. 19 SEC záznamy i) produktů rozkladu PET s RO (molární poměr esterových / OH skupin = 1/9) po 60 min reakce katalyzované 9% hm. (reakce č. B1) a 1% hm. (reakce č. B4) ZnAc a ii) čistého ricinového oleje (čistý RO)

Vliv množství reagentu

Transesterifikace PET působením RO je rovnovážná reakce, a proto z hlediska dosažení co nejvyšší konverze je nutný stechiometrický přebytek RO v reakční směsi. Na následujících SEC záznamech (obr. 20 a 21) jsou recykláty reakcí č. C1, C2, C3 a C4, získané rozkladem PET s různým obsahem RO v reakční směsi (různý molární poměr esterové vazby : OH skupin), po 20 min a 60 min reakce.

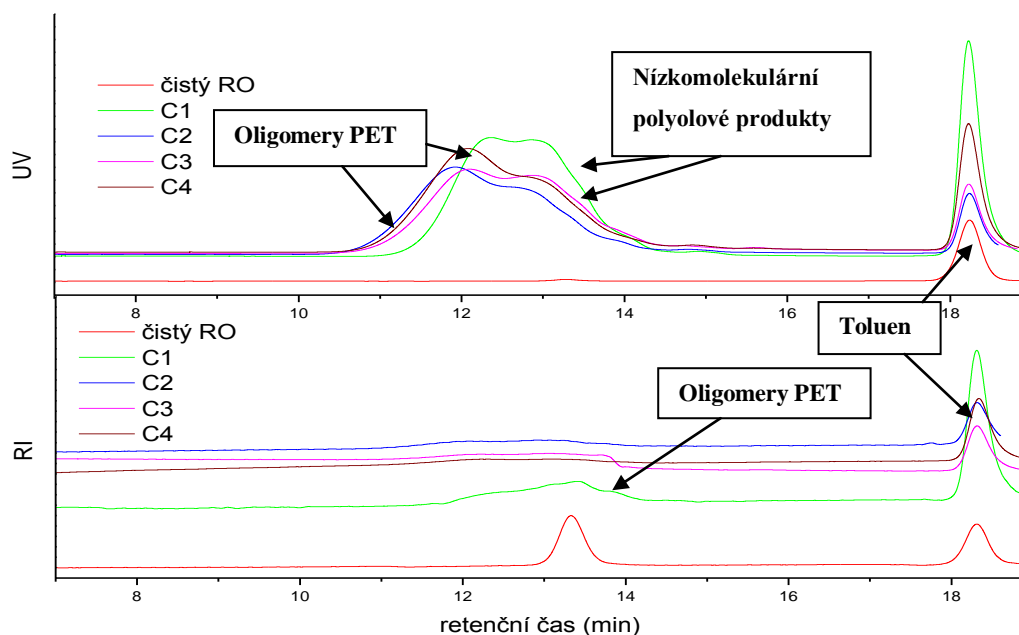
Na obr. 20 jsou SEC záznamy recyklátů reakcí C1 - C4 po 20 min reakce. V tomto reakčním čase ještě nedošlo ke kompletní depolymeraci PET a část vysokomolekulárních látek, nerozpustných oligomerů PET, nebyla SEC analýzou detekována. Na záznamu z RI detektoru lze sledovat rozšiřování píku s retenčním časem

13,3 min se zvyšujícím se množstvím RO, což indikuje vyšší stupeň depolymerace PET. U recyklátu reakce C4 je přítomen převážně nezreagovaný RO, se zvyšujícím se množstvím (přebytkem) RO ve směsi stoupá množství reesterifikovaných oligomerů PET.



Obr. 20 SEC záznamy i) produktů rozkladu PET s RO po 20 min reakce C1 (molární poměr esterových / OH skupin = 1 / 2,7; 1% hm. ZnAc), C2 (molární poměr esterových / OH skupin = 1 / 1,3; 1% hm. ZnAc), C3 (molární poměr esterových / OH skupin = 1 / 0,9; 1% hm. ZnAc) a C4 (molární poměr esterových / OH skupin = 1 / 0,9; 0,5% hm. ZnAc), a ii) čistého ricinového oleje (čistý RO)

SEC záznamy recyklátů reakcí C1 až C4 po 60 min jsou na obr 21. Ze signálů UV detektoru jsou patrné dva výrazné široké píky, přičemž první (s retenčním časem kolem 12 min) odpovídá oligomerům PET a druhý (s retenčním časem kolem 13 min) odpovídá nízkomolekulárním polyolovým produktům s koncovými RO jednotkami. V případě recyklátu C1 je pík polyolových produktů s retenčním časem 13,3 min dominantní. Záznamy z RI detektorů nejsou výrazné, nicméně i z nich je vidět, že široký pík (s maximem při 13,3 min) recyklátu C1 s nejvyšším mol. poměrem se začíná objevovat již při retenčním čase cca 11 min, což odpovídá přítomnosti výšemolekulárních oligomerů PET.

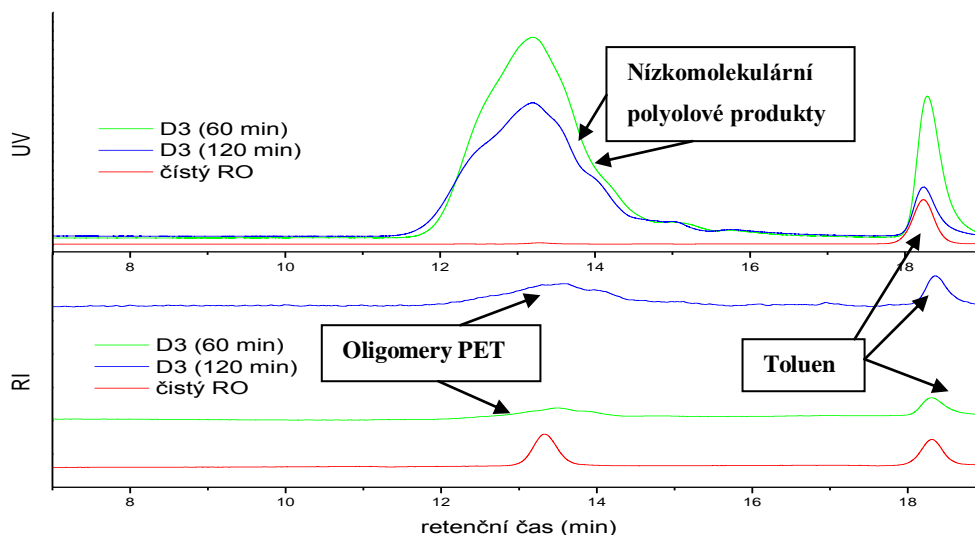


Obr. 21 SEC záznamy i) produktů rozkladu PET s RO po 60 min reakce C1 (molární poměr esterových / OH skupin = 1 / 2,7; 1% hm. ZnAc), C2 (molární poměr esterových / OH skupin = 1 / 1,3; 1% hm. ZnAc), C3 (molární poměr esterových / OH skupin = 1 / 0,9; 1% hm. ZnAc) a C4 (molární poměr esterových / OH skupin = 1 / 0,9; 0,5% hm. ZnAc), a ii) čistého ricinového oleje (čistý RO)

Z uvedených SEC záznamů lze vyvodit závěr, že i relativně malé změny v molárním poměru esterových vazeb PET / OH skupinám RO mají vliv na rychlost depolymerace PET řetězce i na výsledné složení recyklátu. Ke stejnému závěru došli také ve své práci Pingale a Shukla [22], kdy prováděli glykolýzu s EG.

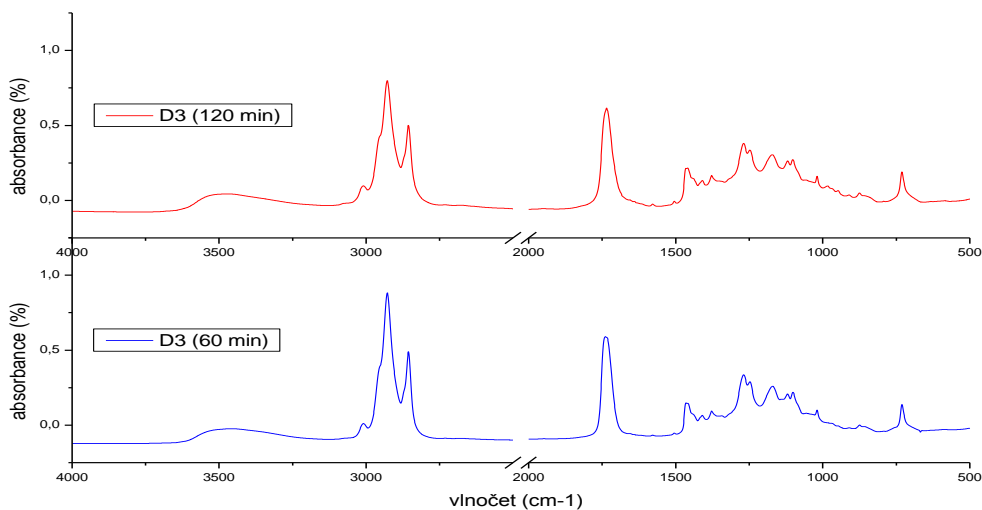
Vliv času depolymerace

Na obr. 22 jsou SEC záznamy recyklátu reakce D3, která byla prováděna při výkonu MW reaktoru 250 W. Vzorky po 60 a 120 min reakce mají v RI SEC záznamu široký pík v oblasti od 12 min do 14 min s maximem při 13,3 min, který vykazuje i silný UV signál. Oba vzorky obsahují již kratší úplně či částečně reesterifikované oligomery PET s koncovými RO jednotkami, nízkomolekulární polyolové produkty rozkladu.



Obr. 22 SEC záznamy i) produktů reakce D3 rozkladu PET s RO (molární poměr esterových / OH skupin = 1 / 2,7; 1% hm. ZnAc, průměrná teplota reakce 245°C) v čase 60 a 120 min reakce a ii) čistého ricinového oleje (čistý RO)

Na obr 23 je srovnání IR spekter produktů reakce D3 v čase 60 a 120 min reakce. Na IR spektrech není viditelný rozdíl, píky jsou identické., což svědčí o přítomnosti stejných strukturních jednotek v obou produktech. Podrobný popis FTIR spekter v kapitole 3.3 Charakterizace připraveného recykátu.



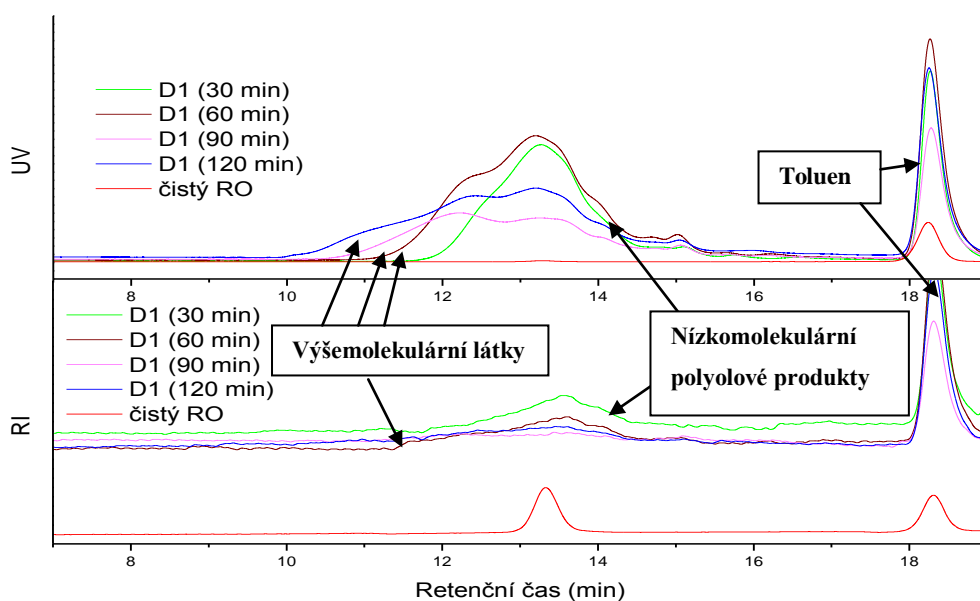
Obr. 23 FTIR spektra produktů reakce D3 rozkladu PET s RO (molární poměr esterových / OH skupin = 1 / 2,7; 1% hm. ZnAc, průměrná teplota reakce 245°C) po 60 a 120 min reakce

Na základě těchto výsledků lze říci, že vzorky reakční směsi odebrané po 60 a 120 min reakce se již výrazně nemění a rozklad PET je tedy již po 60 min reakce kompletní.

Vliv teploty reakce

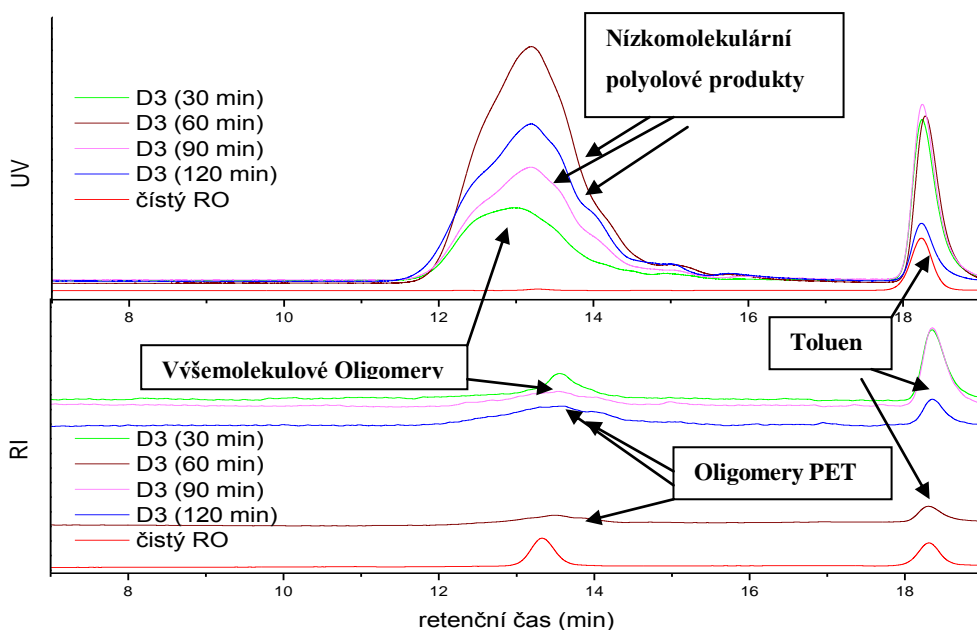
Pro srovnání vlivu teploty na depolymeraci PET byly vybrány SEC záznamy recyklátů reakcí D1 a D3 odebíraných po 30 min intervalech a FTIR spektra recyklátů reakcí D1, D3 a D4 po 120 min.

V případě recyklátu D1, který byl zahříván v MW reaktoru při výkonu 440W, docházelo již po prvních minutách k vysokému nárůstu teploty až na 260°C. Průměrná teplota pokusu se pohybovala okolo 273°C. Na SEC záznamu (obr. 24) lze se stoupajícím časem reakce na UV detektoru pozorovat nárůst UV signálu v oblastech nižších retenčních časů. Retenční čas začátku píku se snižuje až na 10 min v případě vzorku odebraného po 120 min reakce. U záznamů z RI detektoru je také vidět, že retenční časy začátku píku se zmenšují a píky se rozšiřují do oblasti nižších retenčních časů (< 13,3 min). Z obou detektorů lze tak pozorovat postupný nárůst výšemolekulárních látek se stoupajícím časem reakce, což je pravděpodobně zapříčiněno vysokou teplotou (273 °C) v průběhu pokusu, která vede k přehřívání RO a jeho transesterifikačním reakcím s oligomery PET.



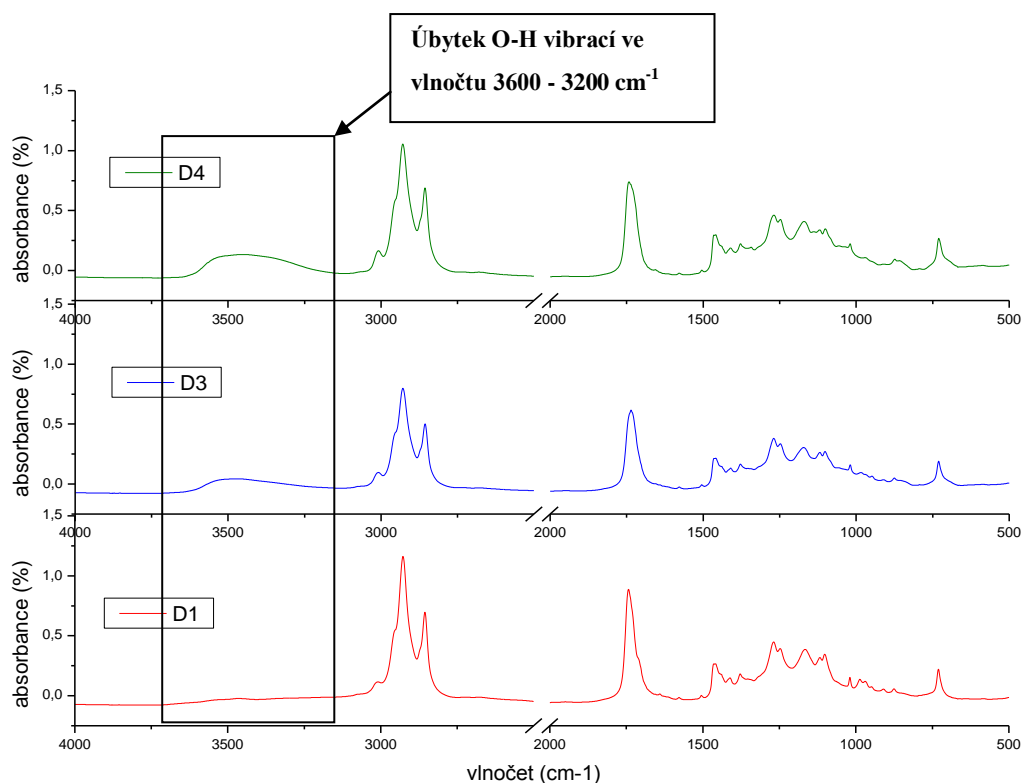
Obr. 24 SEC záznamy i) produktů reakce D1 rozkladu PET s RO (molární poměr esterových / OH skupin = 1 / 2,7, 1% hm. ZnAc, průměrná teplota reakce 272°C) po 30, 60, 90 a 120 min reakce a ii) čistého ricinového oleje (čistý RO)

Na obr. 25 jsou SEC záznamy recyklátu D3, který byl zahříván při výkonu MW reaktoru 250W. V tomto případě byla průměrná teplota 245°C, tedy o 28°C nižší než při výkonu 440W (reakce D1). Na záznamu z RI detektoru lze vidět, že pík s retenčním časem 13,3 min je u vzorku po 30 min reakce jen mírně rozšířen. Široký výrazný pík zaznamenaný UV detektorem, který zde indikuje přítomnost aromatických struktur z rozkládaného PET, má maximum při 12,9 min. Po 30 min reakce je rozklad PET nekompletní a ve směsi je přítomen převážně nezreagovaný RO a výšemolekulární oligomery PET. Další odebírané vzorky po 60, 90 a 120 min reakce již mají v RI SEC záznamu široký pík v oblasti od 12 min do 14 min s maximem při 13,3 min, který vykazuje i silný UV signál. Vzorky obsahují již kratší úplně či částečně reesterifikované oligomery PET s koncovými RO jednotkami, nízkomolekulární polyolové produkty rozkladu. Výsledky záznamů vzorků odebraných v čase 60, 90 a 120 min se již výrazně nemění.



Obr. 25 SEC záznamy i) produktů reakce D3 rozkladu PET s RO (molární poměr esterových / OH skupin = 1 / 2,7, 1% hm. ZnAc, průměrná teplota reakce 245°C) po 30, 60, 90 a 120 min reakce a ii) čistého ricinového oleje (čistý RO)

Na obr. 26 jsou FTIR spektra recyklátů reakcí D1, D3, D4 po 120 min. Recyklát D1 byl připraven při průměrné teplotě depolymerace 273°C, recyklát D3 při 245°C a recyklát D4 při 216°C. Z FTIR spekter je vidět pokles píku odpovídající vibracím O-H vazeb v oblasti 3600 - 3200 cm^{-1} se stoupající teplotou reakce. Recyklát reakce D1 připravený při nejvyšší teplotě má pík v oblasti O-H vazeb skoro neznatelný, což indikuje výrazný úbytek OH skupin v průběhu depolymerační reakce. Při tak vysoké teplotě (>250°C) se reakční směs přehřívala a docházelo k nežádoucím reakcím jako je dehydratace RO a tím ke ztrátě O-H skupin. Malé množství OH skupin v recyklátu reakce D1 byla prokázána i následným stanovením OH skupin.



Obr. 26 FTIR spektra produktů rozkladu PET s RO (molární poměr esterových / OH skupin = 1 / 2,7, 1% hm. ZnAc.) po 120 min reakce s průměrnou teplotou i) 273°C (reakce D1), ii) 245°C (reakce D3) a iii) 216°C (reakce D4)

Pro potvrzení úbytku OH skupin byly stanoveny u vybraných recyklátů D1, D3 a D4 OH čísla a čísla kyselosti (tab. 9). Z uvedených dat vyplývá, že se zvyšující se teplotou reakce se OH číslo snižuje a číslo kyselosti naopak roste. S rostoucí teplotou reakční směsi docházelo ve větší míře k vedlejším reakcím vedoucím jednak k úbytku OH skupin, a dále ke vzniku karboxylových (COOH) skupin, což je indikováno výrazným nárůstem čísla kyselosti. Vznik COOH skupin může být důsledkem dehydratace RO a následné hydrolýzy esterových skupin PET za vzniku kyseliny tereftalové nebo důsledkem termolýzy a hydrolýzy RO za vzniku mastných kyselin, především kyseliny ricinoleové [41,42,43].

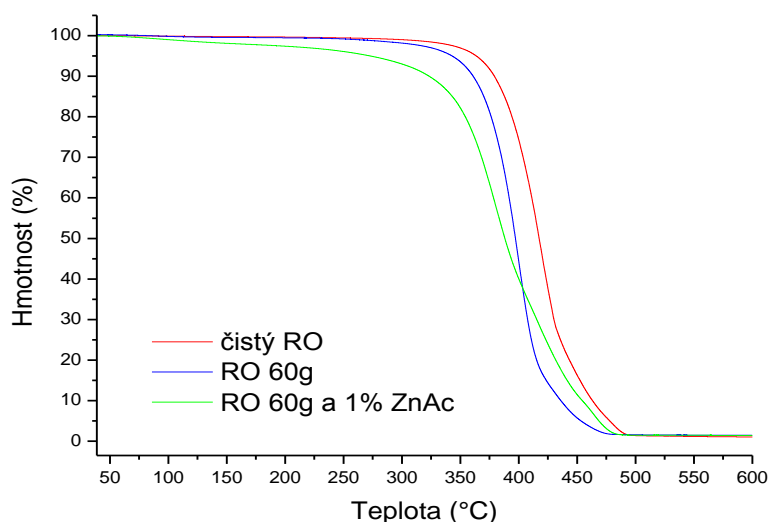
Tab. 9 Stanovená OH čísla a čísla kyselosti produktů reakce č.

Rozklad č.	Katalyzátor (ZnAc) [hm.%]*	Průměrná teplota [°C]	Čas reakce [min]	OH číslo [mg KOH/g]	Číslo kyselosti [mg KOH/g]
D1	1	273	120	0**	45,6±1,6
D1	1	269	60	18±5	21,9±0,3
D3	1	245	120	110±10	19,9±0,4
D3	1	236	60	139±5	7,82±0,8
D4	0,5	216	120	136±2	5,74±0,4

* - vyjádřeno v % hm. z navážky PET

** - spotřeba roztoku KOH byla stejná jako na slepý pokus

Abychom zjistili jaká je termická stabilita samotného RO při reakcích, byla provedena termogravimetrická analýza čistého RO, zahřívání RO bez katalyzátoru a zahřívání RO s 1% ZnAc (obr. 27). Křivky čistého RO a zahřátého RO (265°C po 30 min) bez katalyzátoru ukazují úbytek hmotnosti až při teplotách okolo 300°C. U zahřátého RO (267°C po 30 min) s 1% ZnAc dochází k úbytku hmotnosti již při velmi nízkých teplotách (100°C) což dokazuje přítomnost látek o nižších mol. hmotnosti než je triglycerid RO, jako je mono-, di- glyceridy a kyselina ricinoleová... Tyto látky byli prokázány také ve výsledcích z hmotnostního spektrometru MALDI-TOF (viz kapitola 3.3. Charakterizace připraveného recyklátu). ZnAc tedy katalyzuje také vedlejší transesterifikační reakce RO. S vzrůstající teplotou reakce tak dochází k zvýšení výskytu látek s nižší molekulovou hmotností než RO, které mohou při vysokých reakčních teplotách dále podléhat transesterifikačním reakcím s oligomery PET.



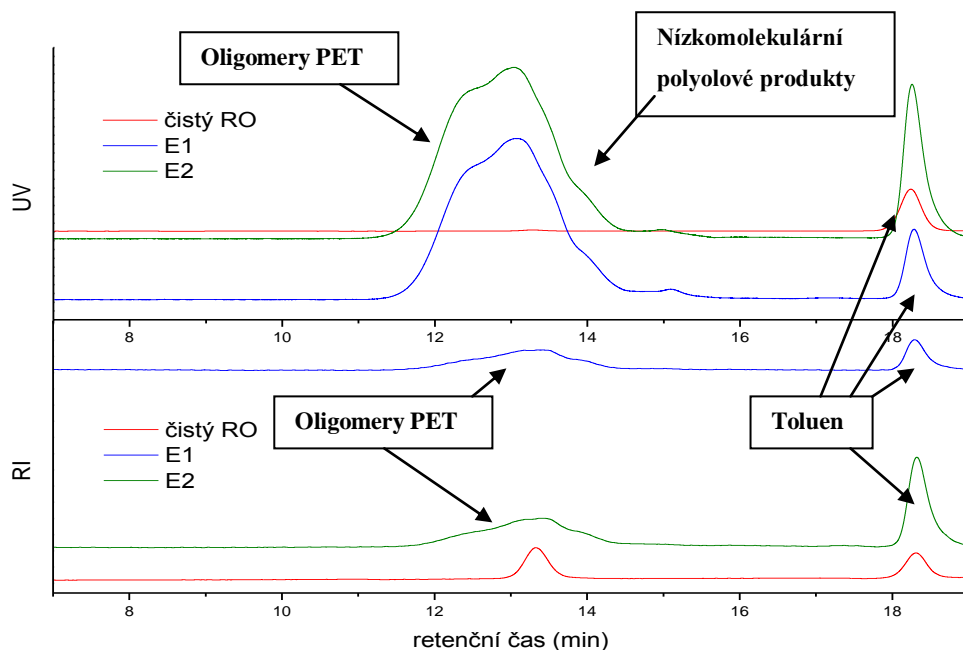
Obr. 27 TGA křivky čistého RO, zahřívání 60g RO a zahřívání 60g RO s 1% ZnAc

Z těchto výsledků lze usuzovat, že teplota má podstatný vliv na průběh depolymerační reakce PET a na finální složení produktů rozkladu. Pokud je teplota příliš nízká, pod 220°C, k depolymeraci PET působením RO nedochází nebo je velmi pomalá (viz. Vliv velikosti reakční vsázky na průběh depolymerace). Naopak v případě vyšší teploty, nad cca 270°C, není průběh depolymerace optimální a probíhá řada vedlejších reakcí vyvolaných vysokou teplotou (přehříváním) reakční směsi. Tyto vedlejší (nežádoucí) reakce mají negativní vliv na kvalitu výsledného produktu. Podle výše diskutovaných výsledků se pro provádění depolymerace PET působením RO jeví jako optimální teplotní rozmezí 235 - 245°C, kdy není zaznamenán výrazný rozsah vedlejších reakcí a již po 60 min je PET kompletně rozložen.

Vliv mikrovlnného a klasického ohřevu

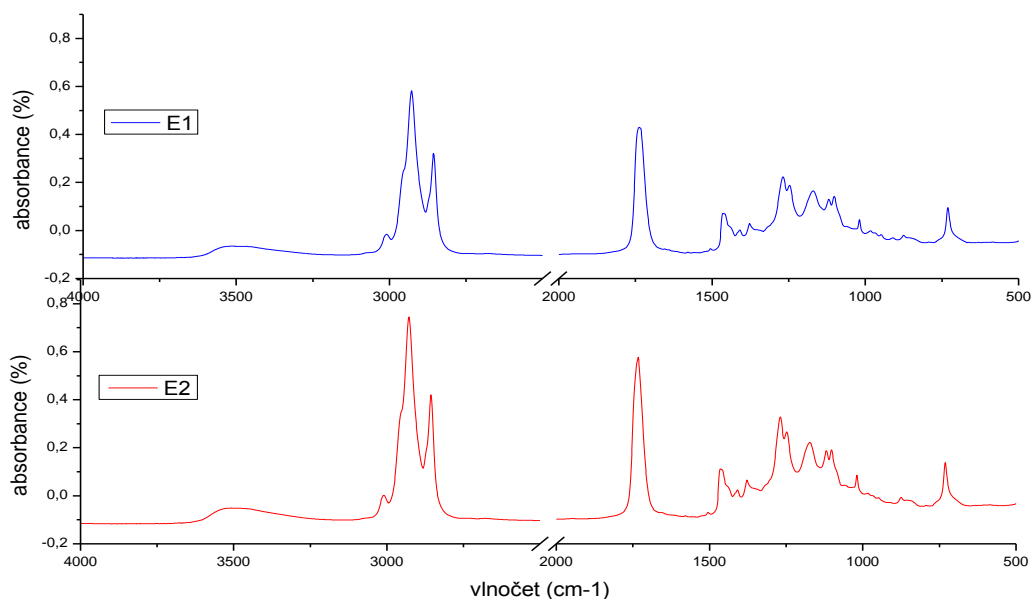
Na obr 28 jsou uvedeny SEC záznamy recyklátu připraveného v MW reaktoru po dobu 60 min (reakce E1) a recyklátu připraveného v klasicky vyhřívané solné lázni po dobu 360 min (reakce E2). Oba recykláty mají velmi podobné SEC záznamy. Ze záznamu RI detektoru je vidět široký pík v oblasti od 12 min do 14 min s maximem v retenčním čase 13,3 min odpovídající již kratším úplně či částečně reesterifikovaným

oligomerům PET s koncovými RO jednotkami. UV signál je silný v oblasti od 11,5 min do 15 min retenčního času (maximum: 13,1 min). V obou případech došlo ke kompletní depolymeraci PET, recykláty obsahují nízkomolekulární polyolové produkty obsahující reesterifikované PET jednotky, na jejichž koncích jsou vázané strukturální jednotky RO.



Obr. 28 SEC záznamy i) produktů rozkladu PET s RO (molární poměr esterových / OH skupin = 1 / 2,7; 1% hm. ZnAc) prováděného v MW reaktoru po dobu 60 min při teplotě 245°C (reakce E1) a v solné lázni po dobu 360 min při teplotě 250°C (reakce E2), a ii) čistého ricinového oleje (čistý RO)

Na obr. 29 jsou porovnávána FTIR spektra recyklátů reakcí E1 a E2. Spektra jsou, podobně jako záznamy SEC, prakticky identická, z čehož vyplývá, že výsledné recykláty mají velmi podobné složení. Z těchto výsledků lze usuzovat, že mechanismus depolymerace je nezávislý na typu ohřevu. Nicméně z kinetického hlediska probíhá depolymerace v mikrovlnném reaktoru řádově rychleji než v klasicky vyhřívaném reaktoru (viz kapitola 3.1.3 Srovnání mikrovlnného ohřevu s konvenčním).



Obr. 29 FTIR spektra produktů rozkladu PET s RO (molární poměr esterových / OH skupin = 1 / 2,7; 1% hm. ZnAc) prováděného i) v MW reaktoru po dobu 60 min při teplotě 245°C (reakce E1) a ii) v solné lázni po dobu 360 min při teplotě 250°C (reakce E2)

V tab. 10 jsou uvedeny OH čísla a čísla kyselosti produktů reakce E1 a E2. Hodnoty OH čísel obou produktů jsou stejná, ale produkty se vzájemně liší v čísle kyselosti. Produkt reakce E1 má číslo kyselosti více než dvojnásobné oproti produktu E2. Tento rozdíl je pravděpodobně způsoben nedokonalou regulací teploty v případě ohřevu v MW reaktoru, kde v průběhu depolymerace docházelo k chvilkovému přehřátí reakční směsi a tím k podpoře tvorby COOH skupin odtrháváním volných kyselin z molekuly RO.

Tab. 10 Stanovená hydroxylová (OH) čísla a čísla kyselosti produktů reakcí E1 a E2 prováděných v MW (E1) a klasicky vyhříváním (E2) reaktoru

Číslo reakce	Průměrná teplota [°C]	Čas reakce [min]	OH číslo [mg KOH/g]	Číslo kyselosti [mg KOH/g]
E1	245±10	60	101±6	4,6±0,1
E2	250±1	360	101±5	2,1±0,1

3.3 Charakterizace připraveného recyklátu

Na základě provedených analýz a výše diskutovaných výsledků lze formulovat optimální podmínky rozkladu PET působením RO v podmínkách MW ohřevu jako následující:

- **Reakční teplota:** 235-245°C
- **Čas reakce:** 60 min
- **Molární poměr PET / reagent RO:** 1 / 2,7 (esterových skupin PET / OH skupin reagentu)
- **Hmotnostní poměr PET / reagent RO:** 1 / 9,7
- **Množství katalyzátoru:** 1% hm. ZnAc z navážky PET
- **Inertní atmosféra:** dusík

Optimálním podmínkám odpovídá reakce D3 (prováděná při průměrné teplotě 236°C). Detailní charakterizace produktu (recyklátu) této reakce je náplní této kapitoly.

Infračervená spektroskopie

Na obr. 30 je uvedeno FTIR spektrum recyklátu reakce D3 a pro porovnání také spektrum čistého RO. Spektrum bylo srovnáváno s databází spekter [39,40] a také s reálně naměřenými spektry při chemolýzní depolymeraci PET [3,22,23,24]

Široký absorpční pás v oblasti 3600 - 3100 cm^{-1} je typický pro valenční vibrace O-H vazeb a je dán hlavně obsahem OH skupin z RO, který byl jako rozkladné činidlo pro PET dávkován do reakční směsi v přebytku a po reakci nebyl z produktu nijak odstraňován.

Píky v dalším průběhu křivky (3000 - 2800 cm^{-1}) zobrazují valenční vibrace alifatických C-H vazeb, tedy CH, CH₂ a CH₃ skupin v základním uhlíkovém řetězci. Pocházejí převážně z RO a také z CH₂ skupin etylenglykolových jednotek depolymerovaného PET.

V oblasti 1850 – 1630 cm^{-1} se objevují pásy valenčních vibrací karbonylové (C=O) skupiny. U recyklátu je viditelný jeden ostrý pík (1735 cm^{-1}) podobně jako u čistého RO. Tento pík odpovídající přítomným esterovým skupinám odvozených od RO a PET jednotek.

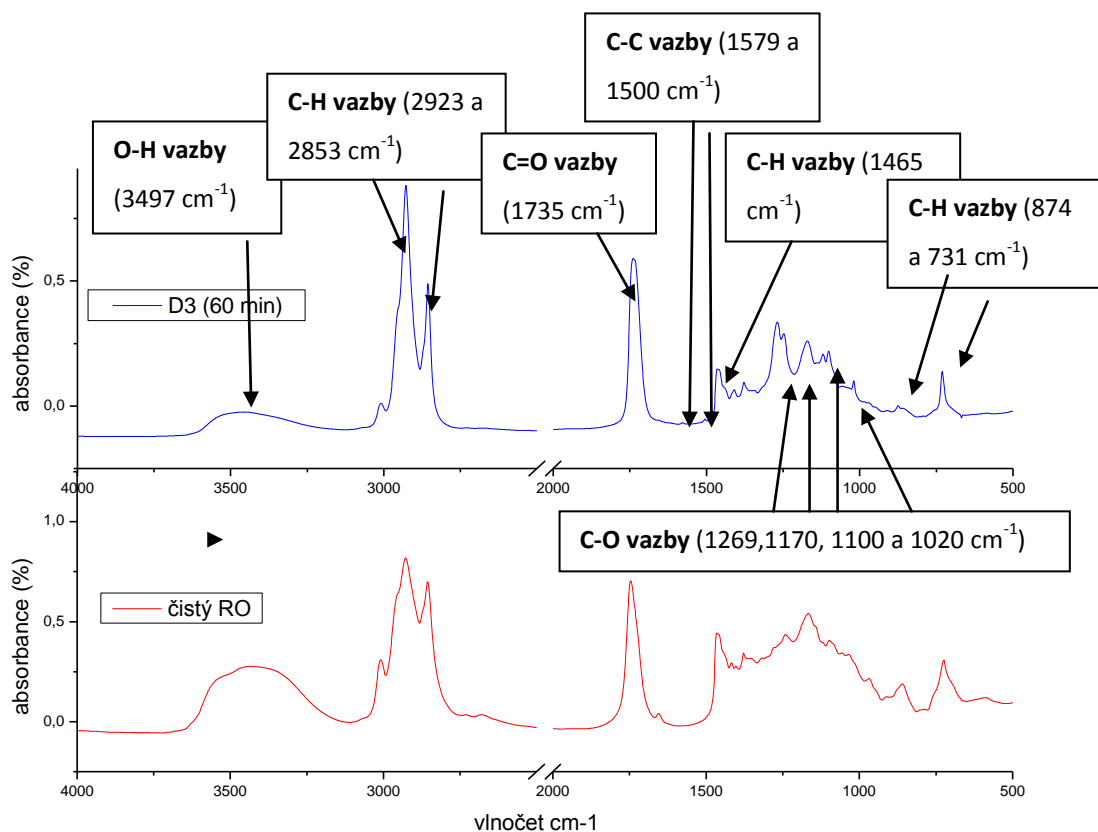
V oblasti 1600 - 1500 cm^{-1} se vyskytují pásy C-C vazeb, v této oblasti aromatické C=C vazby. Píky u recyklátu jsou v 1579 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} a odpovídají vazbám v aromatickém jádru PET. Tyto píky aromatického jádra byly zaznamenány ve

všech FTIR glykolýzních reakcí s PET. Např. Achilles a kol [23] uvádí pík aromatická vazby recyklátu PET s DEG v 1578 cm^{-1} .

Další pás lze pozorovat v oblasti délky vlnótu okolo $1500 - 1300\text{ cm}^{-1}$. Pík v 1456 cm^{-1} je typický pro vibrace alkylových C-H vazeb CH_2 a CH_3 skupin.

V oblasti vlnótu $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$ se výrazněji objevují pásy charakteristické pro vibrace C-O vazeb. Píky v 1269 cm^{-1} a 1170 cm^{-1} odpovídají esterům z jednotek RO a oligomerů PET. Pík v 1100 cm^{-1} odpovídá skupinám sekundárnímu alkoholu a v oblasti 1020 cm^{-1} pravděpodobně skupině primárnímu alkoholu [3,22]. Oba alkoholy pocházejí z RO jednotek.

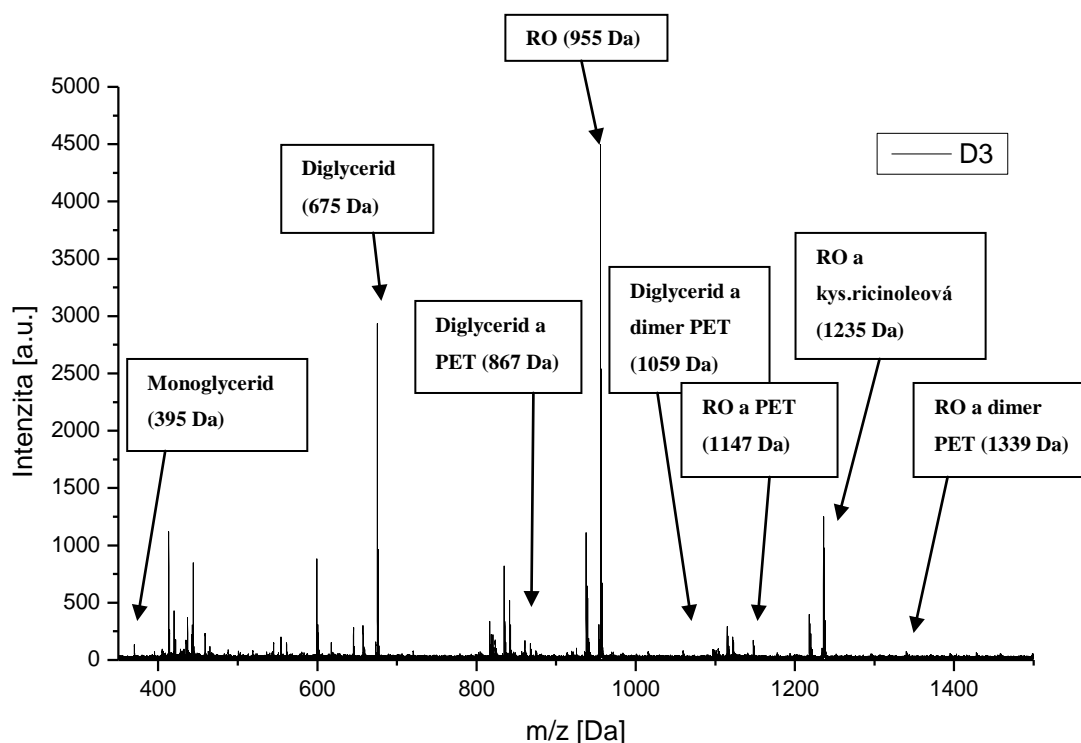
Poslední dva píky jsou v oblasti $880 - 730\text{ cm}^{-1}$, charakteristických pro C-H aromatické vazby substituovaných benzenových jader [24], vzniklých z depolymerovaného PET navázáním struktur RO.



Obr. 30 FTIR spektra i) produktu reakce C1 rozkladu PET s RO (molární poměr esterových / OH skupin = $1 / 2,7$; 1% hm. ZnAc) po 60 min reakce a ii) čistého ricinového oleje (čistý RO)

Hmotnostní spektrometr MALDI – TOF

K další charakterizaci produktu reakce D3 byl použit záznam z MALDI-TOF. Tato metoda slouží ke strukturní detekce vzorku v molekulové hmotnosti od 350 do 1800 Da. Identifikované píky jsou popsány v obr. 31 a struktury těchto látek v tab. 11 MALDI-TOF je kvalitativní metoda, proto nelze říci, že proporce píku odpovídá skutečné koncentraci látky v produktu. V spektru recyklátu reakce D3 jsou výraznější píky patřící RO a jeho derivátům. RO byl dávkován do reakce v hmotnostním přebytku, proto by se měly tyto látky vyskytovat ve větším množství. Aromatická jádra ze struktury PET je touto metodou velmi obtížně detekovatelné.



Obr. 31 MALDI-TOF spektrum recyklátu reakce D3

Tab. 11 Struktury látek obsažených v recyklátu reakce D3

m/z [Da]	Název	přiřazená struktura (+Na ⁺)
395,328	Monoglycerid	
675,472	Diglycerid	
867,556	Diglycerid s PET	
955,761	RO	
1059,618	Diglycerid a dimer PET	
1235,988	RO a kys.ricinoleová	
1339,831	RO a dimer PET	

Fyzikálně-chemické vlastnosti recyklátu

V tab. 12 jsou uvedeny základní fyzikálně-chemické charakteristiky recyklátu D3, tj. stanovené OH číslo, číslo kyselosti, viskozita a obsah vody. Teoretické OH číslo recyklátu je 148 mg KOH/g, stanovené OH číslo je 136 mg KOH/g. Číslo kyselosti bylo stanoveno na 8 mg KOH/g. Tato stanovená čísla dokazují, že v průběhu reakce nedocházelo, nebo jen velmi málo, k přehřívání reakční směsi a tím k dehydrataci a ztrátě OH skupin. Tyto údaje potvrzují, že podmínky reakce D3 byli optimální pro depolymeraci PET.

Tab. 12 Vlastnosti recyklátu D3

OH číslo [mg KOH/g]	Číslo kyselosti [mg KOH/g]	Viskozita [mPa.s]	Obsah vody [% hm.]
139±5	7,8±0,1	2 100	0,12

4 Závěr

Cílem této práce bylo potvrdit, že lze využít přírodních olejů, konkrétně ricinového oleje, k depolymeraci PET řetězce podobně jako byl využit při depolymeraci PUR pěn. Hlavní domněnka byla, že lze využít hydroxylových skupin ricinového oleje k depolymeraci esterových vazeb v PET makromolekule a tím ke zkrácení řetězce.

Dílčím cílem bylo také ověřit, že mikrovlnný ohřev urychluje depolymerační reakci PET. Mikrovlnného ohřevu bylo již použito při chemolýze PET v několika případech a došlo k významnému urychlení reakční doby z hodin na minuty

K rozkladným reakcím byl použit čirý odpadní PET z nápojových lahví ve formě vloček o velikosti 1-2 cm. Čirý PET z nápojových lahví byl použit protože neobsahuje žádná aditiva ani barviva, která by mohla ovlivňovat průběh reakce. Ricinový olej byl vybrán z důvodu přirozeného obsahu hydroxylových skupin potřebných k depolymeraci PET a také díky svému složení, ve kterém převažuje kyselina ricinoleová. K ohřevu reakční směsi byla použita mikrovlnná trouba upravená pro chemické účely.

Reakční podmínky vycházely z již publikovaných podmínek při chemolýze PET při konvenčním ohřevu a chemolýze za pomoci mikrovlnného ohřevu. V průběhu experimentů a analýzy produktů byly podmínky upravovány, aby došlo k optimalizaci reakčních podmínek a tím k nejvhodnějšímu složení výsledného produktu. Pro potvrzení urychlení rozkladné reakce v MW reaktoru byl proveden také rozklad při klasickém způsobu ohřevu (solná lázeň).

Na základě těchto rozkladných experimentů lze říci, že:

- Ricinový olej úspěšně depolymeruje PET řetězec za vzniku polyolových produktů, které obsahují částečně či úplně reesterifikované strukturní jednotky PET, na jejichž koncích jsou estericky vázané jednotky ricinového oleje.
- Mikrovlnný ohřev významně urychluje depolymeraci, čas reakce je 6x kratší než při klasickém způsobu ohřevu (solná lázeň)
- Optimální podmínky reakce jsou:
 - ✓ Teplota reakce v rozmezí 235 - 245°C
 - ✓ Reakční doba k dosažení kompletní depolymerace je 60 min

- ✓ Molární poměr esterových vazeb PET ku hydroxylovým skupinám RO je 1 / 2,7
- ✓ Katalyzátor octan zinečnatý v množství 1% z navážky PET

Při analýze produktů bylo zjištěno, že:

- Největší vliv na výsledné složení recyklátu má teplota v průběhu rozkladu. Nízká teplota (pod 230 °C) vede k velice pomalému rozkladu PET , vysoká teplota (nad 245 °C) naopak podporuje nežádoucí vedlejší reakce, především transesterifikaci a termolýzu ricinového oleje. Přehřívání reakční směsi lze zamezit prováděním reakcí ve speciálních mikrovlnných reaktorech s přesnou regulací teploty v průběhu reakce.
- Množství katalyzátoru (octanu zinečnatého) výrazně ovlivňuje absorpci mikrovln reakční směsí, tj. rychlost jejího ohřevu a tím i celkovou rychlost depolymerace PET řetězce
- Z důvodu dávkování RO v molárním i hmotnostním přebytku do reakční směsi obsahuje výsledný recyklát také část nezreagovaného RO

Lze říci, že došlo k úspěšné depolymeraci PET a stanovení optimálních podmínek reakce. Jako vhodná aplikační oblast pro připravený polyolový produkt (recyklát) se jeví jeho využití při výrobě polyuretanových pěn. Např. Vitkauskienė, I.[44] k přípravě tvrdých polyurethanových pěn na bázi aromatického polyesterového polyolu úspěšně použila recyklát z glykolýzy PET s EG, Nevýhodou použití tohoto recyklátu je jeho rychlá krystalizace po depolymeraci, což způsobuje technologické problémy (nárůst viskozity, nehomogenita produktu) při přípravě pěn. Krystalizaci recyklátu se pak nejčastěji zabraňuje přidáváním další látky, např. kyseliny adipové. Problém krystalizace produktu by mohl vyřešit vyvinutý postup chemické recyklace PET působením RO. Získává se totiž recyklát obsahující delší uhlovodíkové řetězce (glyceridické jednotky), než je tomu u produktů klasické glykolýzy PET s EG nebo DEG, které jeho krystalizaci úspěšně potlačují.

5 Seznam literatury

- [1] Mleziva, J. (1993) POLYMERY – výroba, struktura, vlastnosti a použití. Sobotáles Praha. 525 str.
- [2] Ducháček, V. (1995) Polymery, výroba, vlastnosti, zpracování, použití. VŠCHT Praha. 382 str.
- [3] Shukla, S.R.,Harad, A.M. (2005) Glycolysis of Polyethylen Terephtalate Waste Fibers. Journal of Applied Polymer Science. Vol.97, 513-517
- [4] ČSU (2009) výroční zpráva produkce, využití a odstranění odpadu v roce 2009, ČSU Praha. Text dostupný na:
http://www.czso.cz/csu/tz.nsf/i/produkce_vyuziti_a_odstraneni_odpadu_v_roce_2009
- [5] www.ekokom.cz – webové stránky společnosti , která v ČR provozuje sběr tříděného odpadu
- [6] www.petcore.org - European association fostering the use and recycling of PET containers
- [7] Scheirs, J. (1998) Polymer recycling. Wiley West Sussex. 591 str.
- [8] Ehring, R.J. (1992). Plastics recycling, Products and Processes. Hanser. 289 str.
- [9] www.petrecycling.cz
- [10] Sinha, V.,Patel R.M. Patel, V.J. (2008) Pet Waste Management by Chemical Recycling: Areview. Journal of polymers and environment.
- [11] Wemple, R.E. (1962) US Patent #3,047,435
- [12] Paszun, D., Spsychaj, T. (1997) Chemical Recycling of Poly(ethylene terephtalate), Industrial an.Engeneering Chemistry Research. Vol.36, 1373-1383
- [13] MacDowell, J.T.,Klusion, N.T. (1965) US Patent #4,609,980
- [14] Pingale, D.N., Palekar, S.V., Shukla, S.R. (2010) Gylcolysis of Postconsumer Polyethylen Terephtalate Waste. Journal of Applied Polymer Science. Vol.115, 249 – 254
- [15] Pardal, F., Tersac, G. (2006) Comparative reactivity of glycols in PET glycolysis. Polymer degradation and stability. Vol.91, 2567-2578
- [16] Anon. (1957) E.I.du Pont de Nemorous and Co. British Patent. 784,248

- [17] Collins, M.J., Zeronian, S.H. (1992) Methanolic sodium methoxide hydrolysis of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.45, 797-804
- [18] Tierney, J.P., Lindstrom, P. (2005) *Microwave Assisted Organic Synthesis*. Blackwell Oxford. 280 str.
- [19] Kohout, J. (2009) DP Téma “mikrovlny” podpořené jednoduchými pokusy. PDF ZU Plzeň. 75 str.
- [20] Hájek, M. Mikrovlny v akci. Ustav chemických procesů AV ČR. Text dostupný na <http://www.otvorenaveda.cz/ov/users/Image/default/C2Seminare/MultiObSem/112.pdf>
- [21] Nikje, M.M.A., Nazari, F. (2009) Simple and convention method of chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) by using microwave radiation. *Polimery*. Vol.54, 635-638
- [22] Pingale, D.N., Shukla, S.R. (2008) Microwave assisted ecofriendly recycling of poly (ethylene terephthalate) bottle waste. *European polymer journal*. Vol.44, č151-4156
- [23] Achilias, S.D, Redhwi, H.H., Siddiqui, N.M., Nikolaidis, K.A., Bikiaris, N.D., Karayannidis, P.G. (2010) Glycolytic Depolymerization of PET Waste in a Microwave Reactor. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.118, 3066-3073
- [24] Siddiqui, N.M., Achilias, S.D, Redhwi, H.H., Bikiaris, N.D., Katsogiannis, G. K-A., Karayannidis, P.G. (2010) Hydrolytic Depolymerization of PET in a Microwave Reactor. *Macromolecular Materials and Engineering*. Vol.295, 575-584
- [25] Achilias, S.D, Tsintzou, P.G., Nikolaidis, K.A., Bikiaris, N.D., Karayannidis, P.G (2011) Aminolytic depolymerization of poly (ethylene terephthalate) waste in a microwave reactor. *Polymer International*. Vol.60, 500-506
- [26] Kržan, A. (1998) Microwave Irradiation as an Energy Source in Poly(ethylene terephthalate) Solvolysis. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.69, 1115-1118
- [27] Kržan, A. (1999) Poly (ethylene terephthalate) Glycolysis Under Microwave Irradiation. *Polymers for advance technologies*. Vol.10, 603 -606
- [28] Lligadas, G. et al.(2007) Polyurethane Networks form Fatty-Acid-Based Aromatic Triols: Synthesis and Characterization. *Biomacromolecules*, Vol.8, 1858 – 1864
- [29] Sharma, V. a Kundu, P.P. (2006) Addition polymers from natural oils—A review. *Progress in Polymer Science*. Vol.31, 983 – 1008
- [30] Váňa, J.(2004) Využívání obnovitelných surovin v České republice. Dostupné na: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuzivani-obnovitelnych-surovin-v-ceske-republice>

- [31] Gonzalez-Paz, R. J.; Lluch C.; Lligadas, G. (2011) A Green Approach Toward Oleic- and Undecylenic Acid-Derived Polyurethanes. *Journal of polymer science*. Vol. 49, 2407-2416
- [32] Setiyo;G., Syahrizal, M.; Khairiel, A.(2011) Rice bran, a potential source of biodiesel production in Indonesia. *Industrial crops and products*. Vol.33, 624-628
- [33] Ekman, A.; Borjesson, P. (2011) Life cycle assessment of mineral oil-based and vegetable oil-based hydraulic fluids including comparison of biocatalytic and conventional production methods. *International journal of life cycle assesment*. Vol.16, 297-305
- [34] Černá, R. (2009) DP Nové možnosti recyklace odpadních polyurethanových pěn. *PřF UK Praha*. 64.str
- [35] ČSN EN ISO 2554:1999 (64 1211) Plasty - Nenasycené polyesterové pryskyřice – Stanovení hydroxylového čísla
- [36] ASTM D 4662 – 93 Polyurethanes Raw Materials: Determination of Acid and Alkalinity Numbers of Polyols
- [37] Shukla, S.R., Kulkarni, K.S.(2002) Depolymerization of Poly (ethylen terephthalate) Waste. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.85, 1765 – 1770
- [38] Chen, J.W., Chen, L.W. (1999) The glycolysis of Poly (ethylene terphthalate). *Journal of Applied Polymer Science*. Vol73, 35-40.
- [39] Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Dostupné na: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng
- [40] Snadler, R.S., Karo, W., Bonesteel, J.,Perace, E.M. (1998) Polymer synthesis and characterization (A laboratory manual). Academic Press, USA. 212 str.
- [41] Maher, K.D., Bressler, D.C.(2007) Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource technology*. Vol.98, 2351-2368
- [42] Kubátová, A., Luo, Z., Šťávořová, J., Sadrameli, S.M., Aulich, T., Kozliak, E., Seames, W. (2011) New path in thermal cracking of triacylglycerols (canola and soybean oil). *Fuel*. Vol.90, 2598-2608
- [43] Lima, G.D. a kol (2004) Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. Vol.71, 987-996

[44] Vitkauskeine, I. (2011) Doctoral dissertation: Chemical recycling of industrial poly(ethylene terephthalate) waste – synthesis of aromatic polyester polyols, their properties and use. Vilnius university, Vilnius. 137str

6 SEZNAM ZKRATEK

BHET	bis(2-hydroxyethyl)tereftalát
EG	ethylenglykol
ČK	číslo kyselosti
DEG	diethylenglykol
DPG	dipropylenglykol
EG	ethylenglykol
FT-IR	infračervená spektroskopie
Gly	glycerol
GPC	gelová permeační chromatografie
hm.%	hmotnostní procento
IR	infračervené (záření)
Komb.	Kombinovaný ohřev na 220 a 450W
MW	mikrovlnné (záření)
OH číslo	hydroxylové číslo
PET	polyethalenreftalát
PP	polypropylen
PUR	polyuretan
RI detektor	refraktometrický detektor
RO	ricinový olej
SEC	size exclusion chromatography
Tg	teplota skelného přechodu
TKO	tuhý komunální odpad
Tm	teplota tání
TPA	kyselina tereftalová
ÚMCH AV	Ústav makromolekulární chemie Akademie věd české republiky
UV detektor	fotometrický detektor
ZnAc	octan zinečnatý