

I. Bevezetés

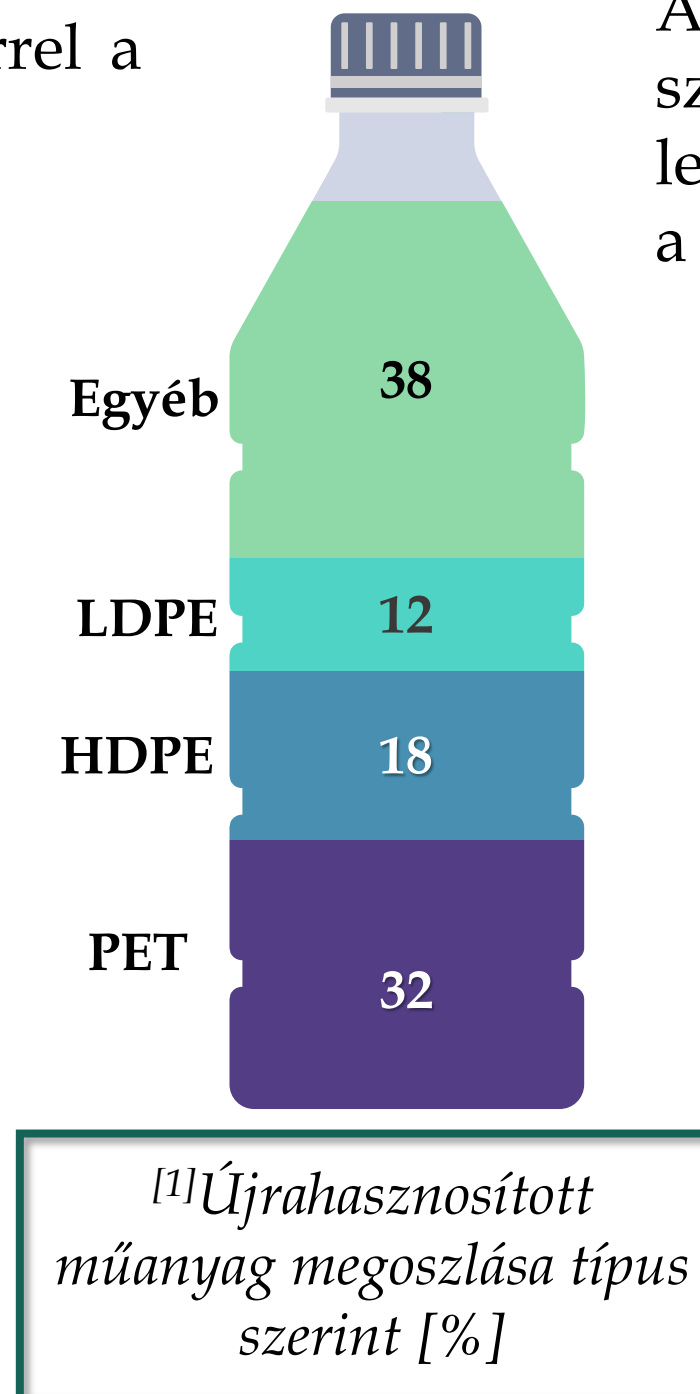
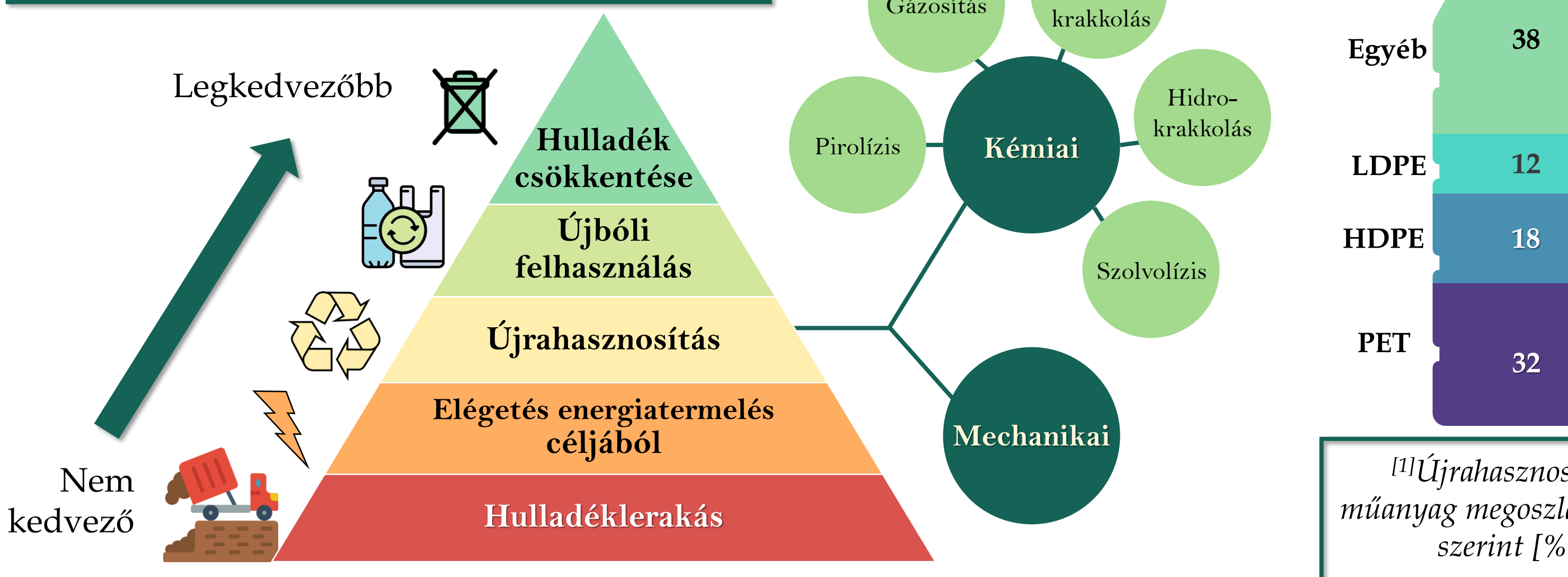


A világ műanyag-felhasználásának folyamatos növekedésével a műanyag-hulladék felhalmozódása is fokozódik. A környezetszennyezés csökkentése, a fenntarthatóság megőrzése és a meg nem újuló energiaforrások megtakarítása érdekében kiemelten fontos a műanyagok újrahasznosítása.

Az egyik legfontosabb csomagoló alapanyag a PET, amely egy biológiailag nem lebomló polimer, így nagymértékben hozzájárul Földünk szennyezéséhez. A PET lebontása különböző módszerekkel megvalósítható, de a leggyakoribb a mechanikai úton történő újrahasznosítása. Egy másik módszer a szolvólízis, amely során a polimerlánc monomerekre bontható, melyek ezt követően tisztán kinyerhetők és felhasználhatóak az eredetihez hasonló tisztaságú és minőségű műanyag előállítására. Ezzel a módszerrel a PET anyagciklusa körfolyamattá zárható.

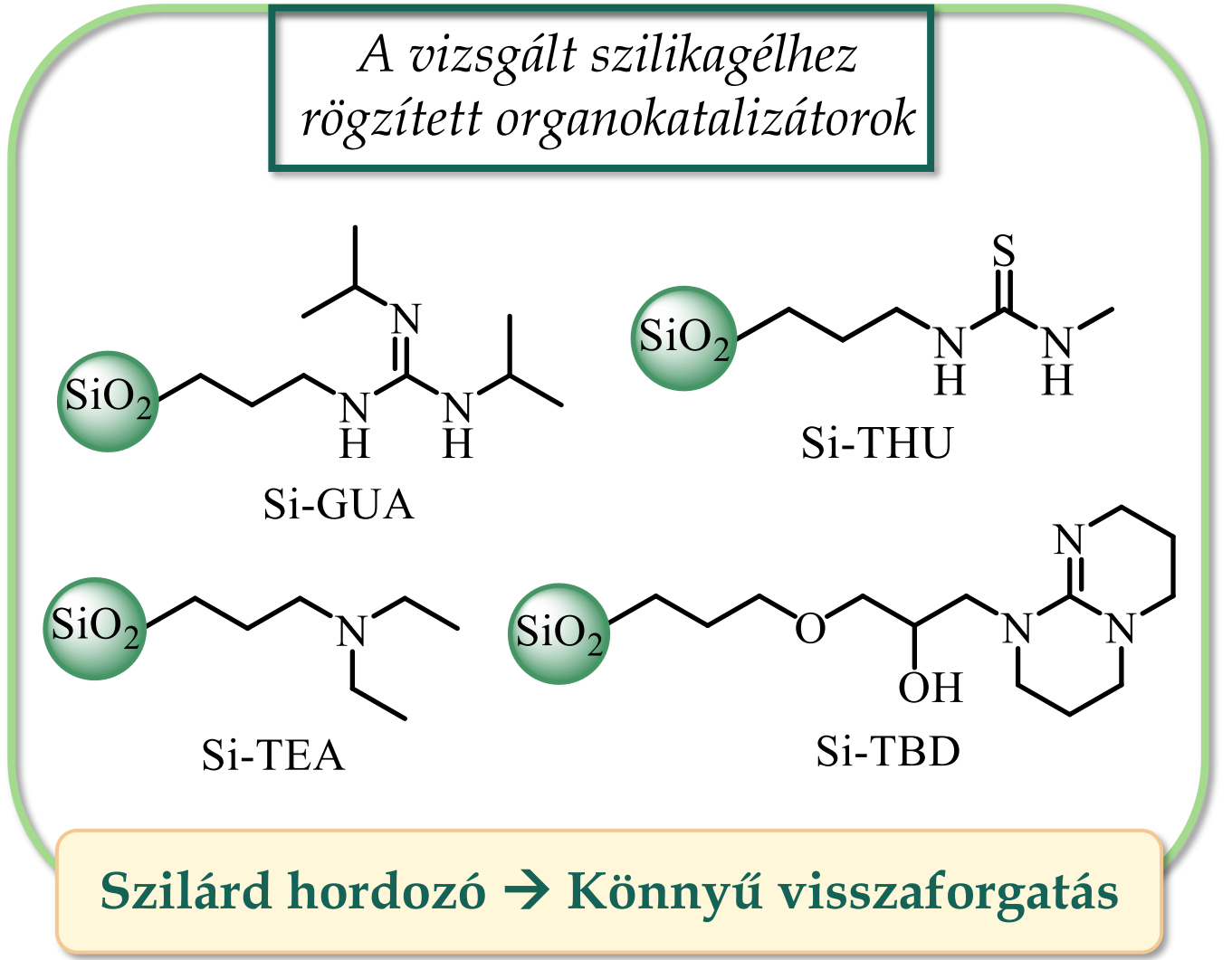
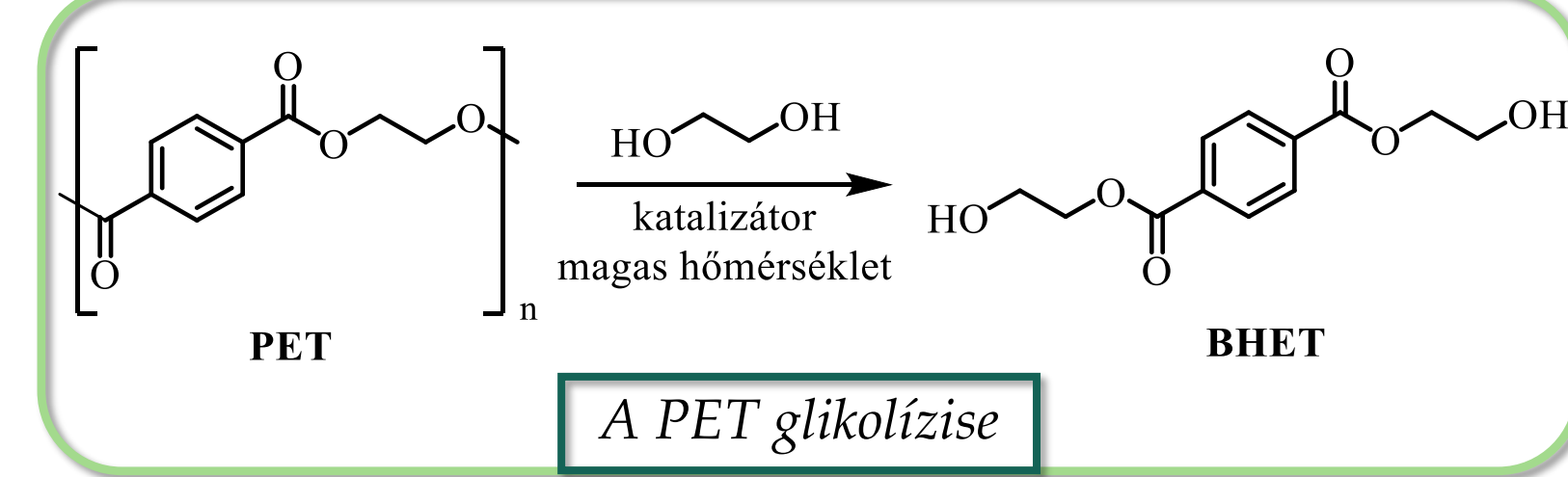


Műanyag hulladékkezelés és újrahasznosítási módszerek



II. Célkitűzések

Az irodalomban gyakran alkalmaznak etilenglikol különböző katalizátorok jelenlétében a PET depolimerizációjára. Kutatásunk során használt PET-palackból készült örlemény glikolízisét hajtottuk végre szilikagélhez rögzített organokatalizátorok segítségével, a folyamat paramétereit pedig kísérlettervezéssel optimalizáltuk.



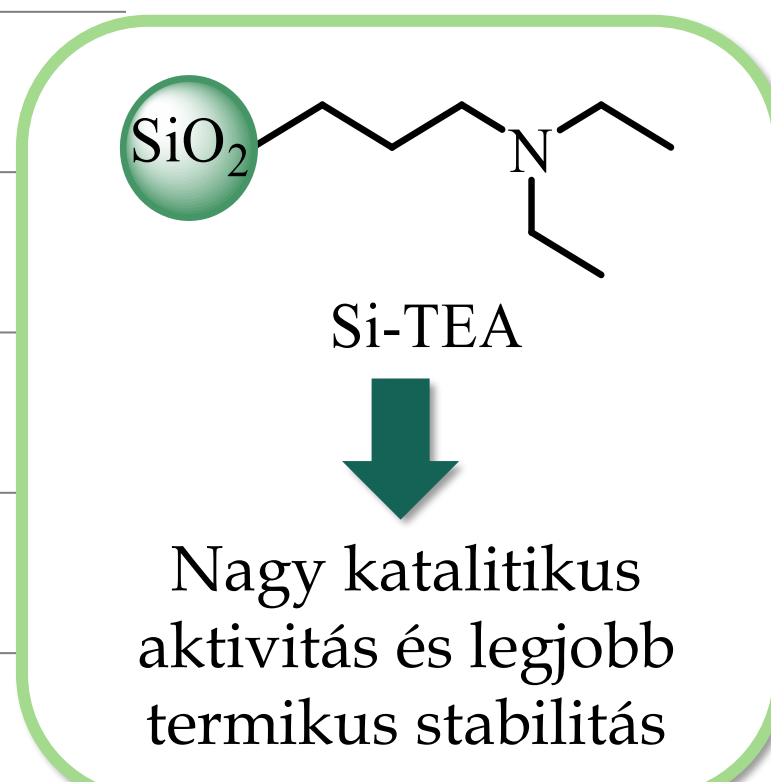
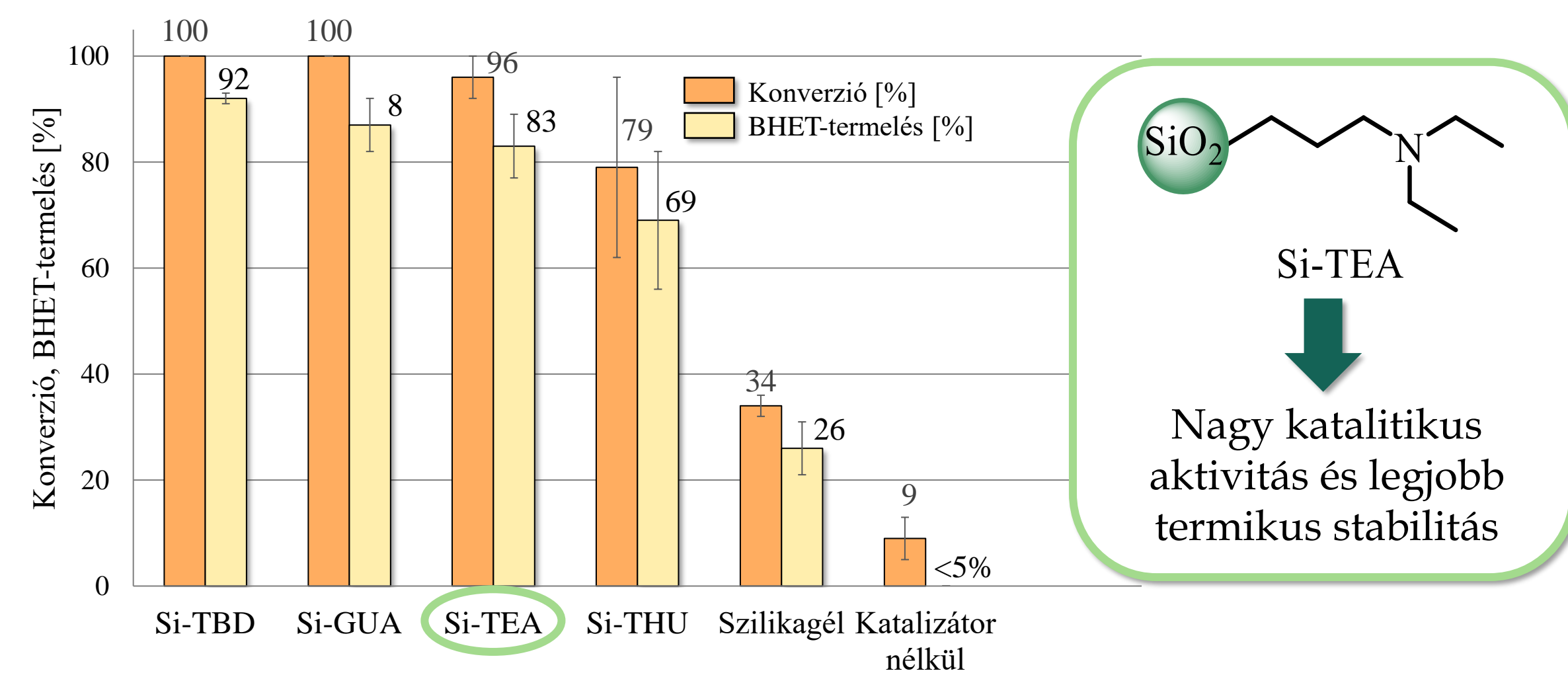
A célunk egy egyszerű modell felállítását volt, amely segítségével meghatározhatók a folyamatot szignifikánsan befolyásoló független paraméterek hatásai. Az optimalizálás során az irodalomban leggyakrabban vizsgált faktorok termelésre és konverzióra gyakorolt hatásait is figyelembe vettük, hogy a PET glikolízisére kifejlesztett különböző módszerek könnyebben összehasonlíthatóak legyenek.

Katalizátor	Módszer	Vizsgált faktorok	Konverzió [%]	Termelés [%]		
Co(OAc) ₂	[1] 2 ³ kísérleti terv	✓	✓	✓	100	100
Zn(OAc) ₂	[2] Kompozíciós terv 2 faktorra	✓	✓	✓	95	95
Zn(OAc) ₂	[4] Taguchi L9	✓	✓	✓	85	85
NaHCO ₃	[5] Box-Behnken-kísérletterv	✓	✓	✓	76	76
Si-TEA	2 ⁴⁻¹ részfaktor terv	✓	✓	✓	100	89

III. Optimalizálás kísérlettervezéssel

A) Előzetes kísérletek

Katalizátorok összehasonlítása katalitikus aktivitás és termikus stabilitás alapján



Befolyásoló paraméterek: hőmérséklet, katalizátormennyiség, EG-felesleg, reakcióidő
A független változók kísérlettervbeli értékeit az előzetes kísérletek alapján választottuk meg

Vizsgált faktorok	Alsó szint	Felső szint
(x ₁) Hőmérséklet [°C]	170	190
(x ₂) Katalizátormennyiség [mol%]	5	20
(x ₃) EG-felesleg [ekv.]	10	15
(x ₄) Reakcióidő [h]	1	2

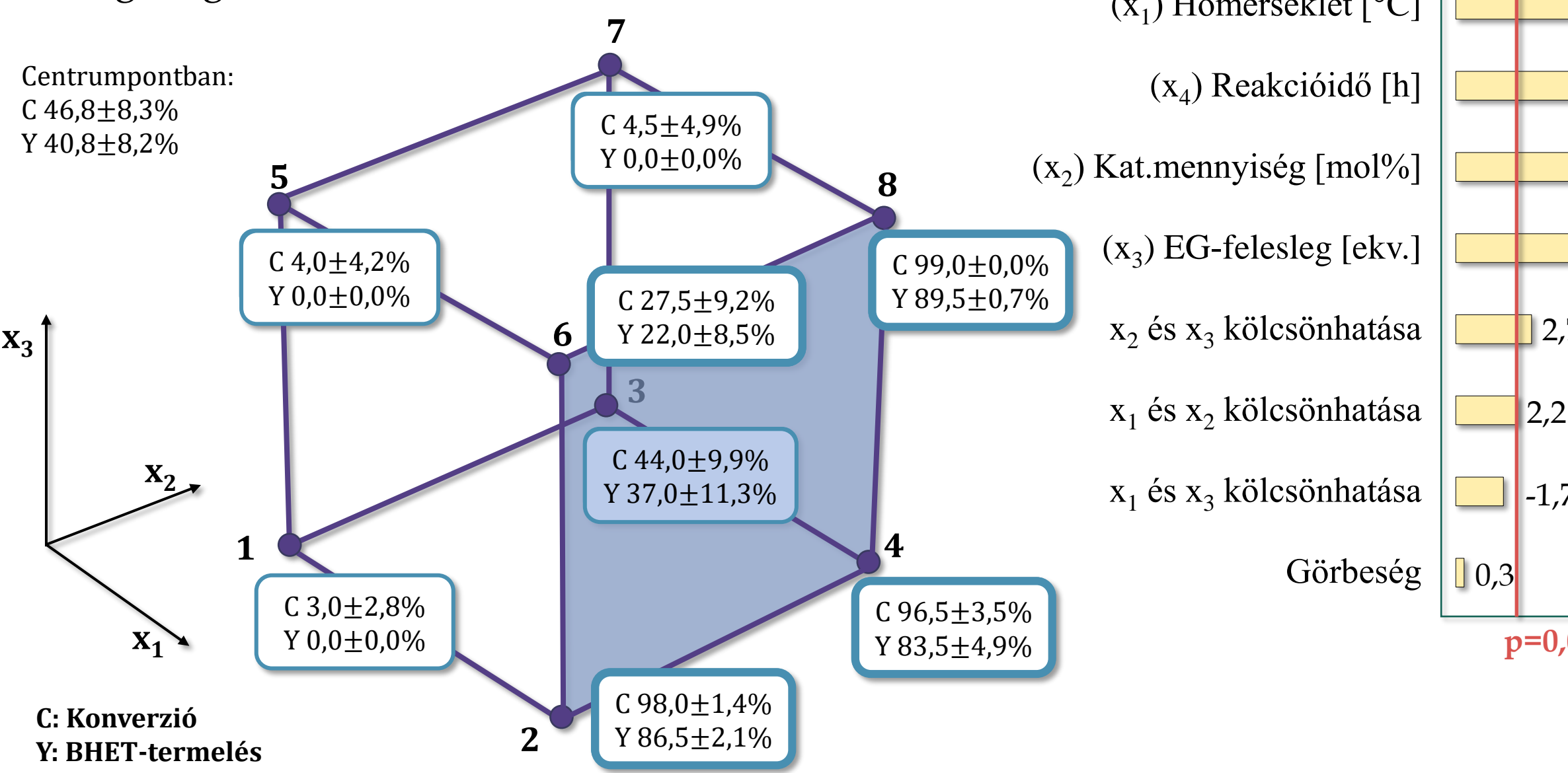
B) Kísérleti terv

- Matematikai modell egy válasz és egy vagy több paraméter közötti kapcsolat leírására
- 2⁴⁻¹ részfaktor terv
- Kisebbségi variancia
- Faktorok közötti kölcsönhatásokról információ
- Kevesebb kísérlet
- Egyszerű lineáris modell a folyamat leírására (linearitást ellenőrizni kell)
- Ismételt mérések → reprodukálhatóság + szórás
- Box-Wilson-féle gradiens módszer
- Egyszerű
- Alkalmazható (kísérleti térhez közel található az optimum)

8 beállítás (egyszer ismételve) + centrumponti mérések (4-szer ismételve)

C) Optimalizálás

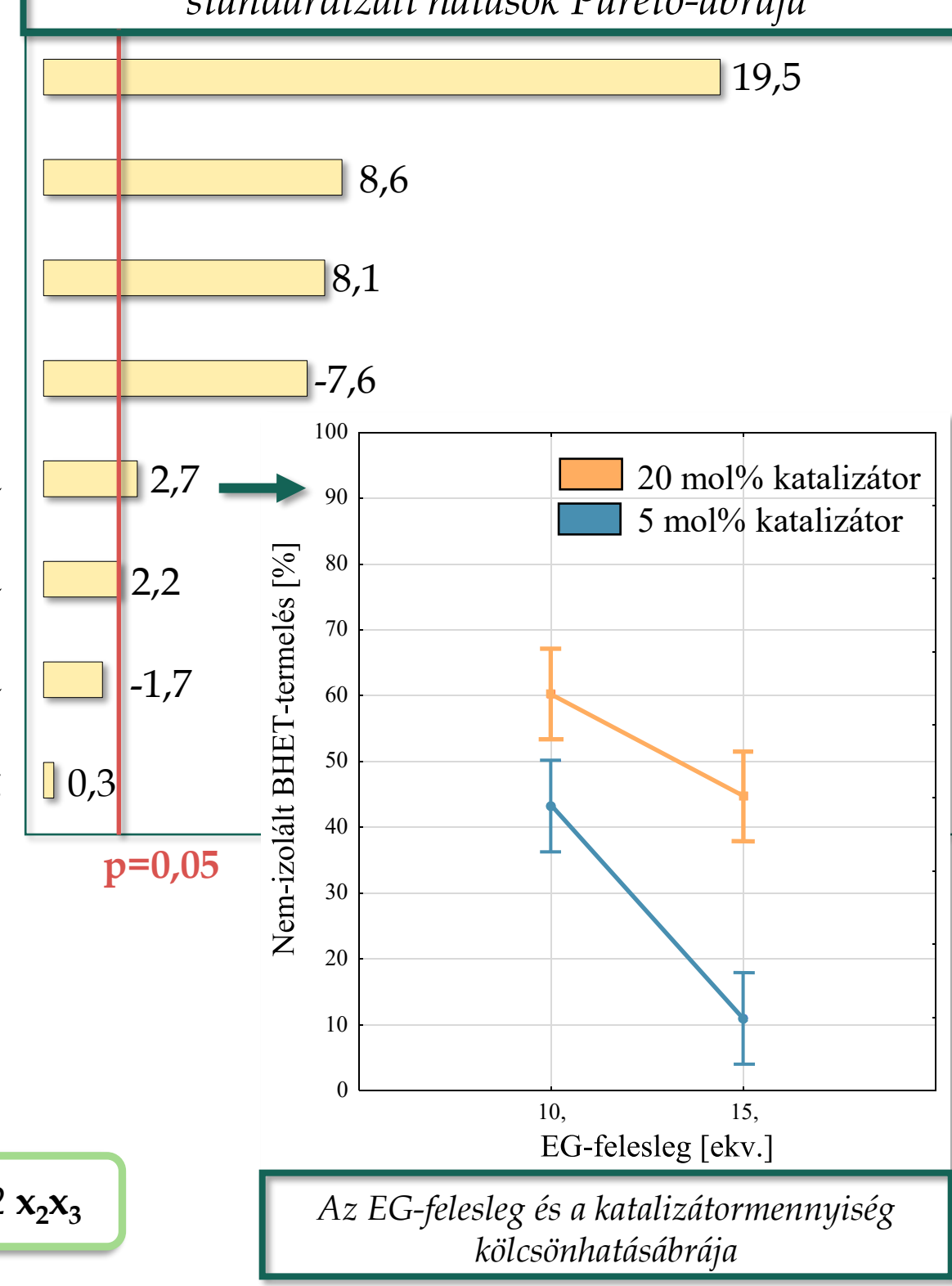
A kísérleti terv során nyert adatokat Statistica szoftver segítségével értékeltük ki



A statisztikailag szignifikáns hatásokat tartalmazó redukált lineáris modell felállítható

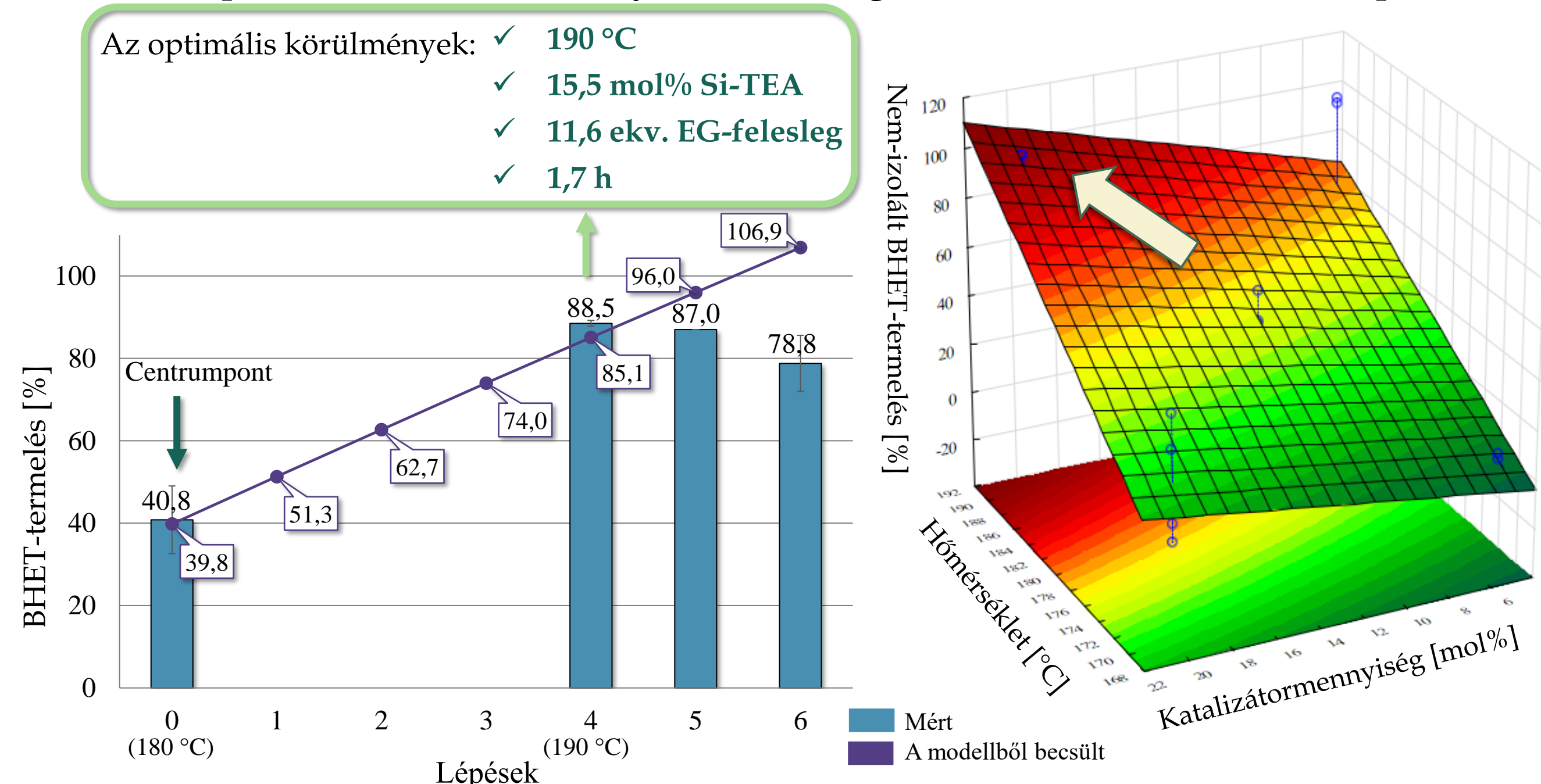
$$Y = 39,8 + 30,6 x_1 + 12,7 x_2 - 11,9 x_3 + 13,4 x_4 + 4,2 x_2 x_3$$

A nem-izolált BHET-termelésre kapott standardizált hatások Pareto-ábrája



A redukált modell alapján Box-Wilson-féle gradiens módszerrel optimalizáltunk:

- Lépések a modell gradiense mentén (a hőmérséklet lépésköze (2,5 °C) meghatározó)
- A terv pontjain kívül a modell nem érvényes → új kísérletek (5. és 6. lépés)
- A tervből kilépve a termelés csökken → új mérés a terven belül (4. lépés)
- A 4. lépéshez tartozó körülmények között magasabb termelést értünk el → optimum



IV. Összefoglalás

- Sikeresen optimalizáltuk a PET glikolízisének reakciókörülményeit költség- és időhatékony kétszintű részfaktor terv alkalmazásával
- A legszignifikánsabb a hőmérséklet és a reakcióidő hatása
- A katalizátormennyiség és az EG-felesleg kölcsönhatása szignifikáns
- Egy egyszerű lineáris modell állítható fel, amely alapján optimalizálható a folyamat

További eredmények:

- Két szilikagélhez rögzített organokatalizátor (Si-TEA és Si-TBD) alkalmazása a PET lebontására
- Katalizátorok visszaforgatása 4-4 ciklusban, kiváló konverzió és BHET-termelés megőrzése mellett
- Előzetes méretnövelés során 72%-os BHET-termelés
- Zöldkémiai szempontból kedvező módszer a PET-hulladék lebontására

A kutatás teljes egészében megtekinthető a Green Chemistry c. folyóiratban megjelent publikációban.



DOI: 10.1039/d2gc02860c

Rövidítésjegyzék

BHET - bisz(2-hidroxietyl)-tereftalát	Si-GUA - guanidinnel funkcionális szilikagél
EG - etilenglikol	Si-TBD - 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-énnel funkcionális szilikagél
HDPE - nagy sűrűségű polietilén	Si-TEA - trialkil-aminnal funkcionális szilikagél
LDPE - kis sűrűségű polietilén	Si-THU - tiokarbammiddal funkcionális szilikagél
PET - poli(etilén-tereftalát)	

Hivatkozások

- United States Environmental Protection Agency. Advancing Sustainable Materials Management: Facts and Figures Report 2018
- Chen, C.-H.; Chen, C.-Y.; Lo, Y.-W.; Mao, C.-F.; Liao, W.-T. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 956-962.
- Aguaño, A.; Martínez, L.; Becerra, L.; Arieta-araunaña, M.; Arnaiz, S.; Asueta, A.; Robertson, I. *J. Mater. Cycles Waste Manage.* **2014**, *16*, 201-210.
- Stoski, A.; Viente, M. F.; Nunes, C. S.; Muniz, E. C.; Felsner, M. L.; Almeida, C. A. P. *Polym. Int.* **2016**, *65*, 1024-1030.
- Van-Pham, D. T.; Le, Q. H.; Lam, T. N.; Nguyen, C. N.; Sakai, W. *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, *179*, 109257.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik az OTKA (FK138037) és a Richter Gedeon Talentum Alapítvány és a Richter Gedeon Centenárium Alapítvány anyagi támogatását. A poszter az Innovációs és Technológiai Minisztérium Új Nemzeti Kiválóság Programjának szakmai támogatásával készült (ÚNKP-22-2-I-BME-146).