

RE:

SOURCE

Slutrapport för projekt

Kemiskt återvunnen PET/polyester som råvara för additiv och ny polymer

Projektperiod: juni 2018 till juni 2020
Projektnummer: 44176-2

Med stöd från

VINNOVA
Sveriges innovationsmyndighet

 **Energimyndigheten**

FORMAS 

**Strategiska
innovations-
program**

Kemiskt återvunnen PET/polyester som råvara för additiv och ny polymer

Chemically recycled PET/polyester as raw material for additive and new polymer

Titel på projektet – svenska Kemiskt återvunnen PET/polyester som råvara för additiv och ny polymer
Titel på projektet – engelska Chemically recycled PET/polyester as raw material for additive and new polymer
Universitet/högskola/företag RISE IVF AB
Adress Box 104, 431 22 Mölndal
Namn på projektledare Karin Lindqvist
Namn på ev övriga projektdeltagare National Högsäter, Axel Johnson International, Sporda Nonwoven, Recyctec AB, Perstorp AB, Tarkett AB, Nexam Chemicals, Diab Group, FOV Fabrics, Didriksons, Axfoundation, Axfood
Nyckelord: 5-7 st PET, polyester, kemisk återvinning, glykolys, depolymerisation, mjukgörare

Med stöd från

Förord

Projektet har finansierats av forskningsprogrammet RE:SOURCE samt deltagande projektpartners genom deras in-kind arbete.

Innehållsförteckning

Sammanfattning	4
Summary	5
Inledning och bakgrund	7
Kunskapsläge.....	7
Mål	9
Processen	10
Genomförande	11
Aktivitet 1: Kravspecifikationer, materialhantering och logistik	11
1.1 Kravspecifikationer för slutprodukter.....	11
1.2 Förbehandling av post-konsument förpackningar för återvinning genom depolymerisering	12
1.3 Utveckling av materialhantering: spillhantering, storleksreducering och transport	12
Aktivitet 2: Depolymerisering: effektivisering, rening, hållbarhet.....	14
2.1 Studie av processparametrar	14
2.2 Rening av etylenglykol (EG)	16
2.3 Hållbarhetsanalys av processen	17
Aktivitet 3: Syntes av mjukgörare	18
Aktivitet 4: Polymerisering och kedjeförlängning.....	20
4.1 Polymerisering från BHET med olika grad av renhet samt processparametrar	20
4.2 Kedjeförlängning	21
Aktivitet 5: Framtagning och utvärdering av prototyper	22
5.1 Utvärdering av mjukgörare i PVC	22
5.2 Smältspinning av åter-polymeriserad polyester.....	22
Aktivitet 6: Projektledning, resultatspridning, framtid.....	23
Projektmöten.....	23
Resultatspridning	24
Framtidsscenario	24
Resultat och diskussion.....	24
Aktivitet 1: Kravspecifikationer, materialhantering och logistik	24
1.1 Kravspecifikationer för slutprodukter.....	24
1.2 Förbehandling av post-konsument förpackningar för återvinning genom depolymerisering	25
1.3 Utveckling av materialhantering: spillhantering, storleksreducering och transport	26
Aktivitet 2: Depolymerisering: effektivisering, rening, hållbarhet.....	27
2.1 Studie av processparametrar	27
2.2 Rening av etylenglykol (EG)	31

2.3 Hållbarhetsanalys av processen	34
Aktivitet 3: Syntes av mjukgörare – Perstorp	38
Aktivitet 4: Polymerisering och kedjeförlängning.....	40
4.1 Polymerisering från BHET med olika grad av renhet samt processparametrar	40
4.2 Kedjeförlängning	41
Aktivitet 5: Framtagning och utvärdering av prototyper	43
5.1 Utvärdering av mjukgörare i applikation.....	43
5.2 Smältspinning av åter-polymeriserad polyester.....	43
Aktivitet 6: Projektledning, resultatspridning, framtid.....	47
Framtidsdiskussioner	47
Diskussion av resultat i relation till projektmål	48
Slutsatser, nyttiggörande och nästa steg	50
Publikationslista.....	51
Projektkommunikation.....	51
Referenser	51
Bilagor	52

Sammanfattning

Industrispill av polyester, insamlade och använda spännband, produktionsspill av textil och PET förpackningar med etiketter, färg och film har materialåtervunnits genom kemisk återvinning, i detta fall depolymerisering. Produkten efter depolymeriseringen är en ren monomer, byggstenen för ny PET-plast. Efterföljande återpolymerisering av monomeren visar att den nya polymer som tillverkats kan användas för att spinna nya polyesterfibrer och vävas till textil, med egenskaper i nivå med nytillverkad. Återpolymeriserad PET kan sannolikt även användas i förpackningar och andra applikationer.

Resultaten är ett tydligt exempel på hur materialresurser kan utnyttjas cirkulärt med stora miljömässiga besparingar. Enligt genomförd LCA kan faktorn Global Warming Potential (GWP) minskas från 1,8 till 0,5 kg CO₂ -eq/ kg monomer då man går över från fossil råvara till avfall som råvara. Verkligt avfall har använts som råvara i de praktiska försöken och lösningsmedlet har renats och återanvänts i processen, med lyckade resultat. Detta ger förutsättningarna för att ta processen till pilot- och industriell skala.

Uppskalning innebär att själva återvinningsprocessen är en produktion av monomeren bishydroxy etylterftalat, BHET. Den kan sedan användas som råvara för nya produkter som tex mjukgörare eller till ny PET-plast. Det blir ett exempel på cirkulärt materialutnyttjande när råvaran för produktionen av monomer utgörs av avfall som industrispill eller post-konsument förpackningar. I nästa steg behöver också uttjänta produkter av PET eller polyester finnas med som råvara. Processen ger en lösning på problemet att värdefulla materialresurser skickas till förbränning.

Projektkonsortiet önskar att driva utvecklingen vidare, då det finns efterfrågan på hållbar återvinning men också på produkter baserade på återvunnet material, tex polyestergarn eller textil och förpackningar. En anläggning för depolymerisering av PET och polyester i Sverige är ett rimligt mål inom en femårsperiod. Både kommersiella drivkrafter och samhälleliga styrmedel är avgörande för att detta ska kunna förverkligas.



Råmaterial i form av PET förpackning, textilspill, spännband och industrispill av polyester blir monomer genom depolymerisering, som visas i glasburk till vänster. PET pellets som skaps genom åter-polymerisering av monomeren har spunnits till fiber och vävts till tyget på bilden.

Summary

Industrial polyester waste, collected used straps, textile production waste and PET packages with labels, color and cover film have been material recycled through chemical recycling, in this case through depolymerization. The product is a pure monomer, which is the building block for new PET. The following re-polymerization of the monomer shows that the new polymer can be used for meltspinning new polyester fibers that can be weaved into a polyester fabric having properties in level with virgin material. Re-polymerized PET can potentially be used for packages and in other applications.

The results show a clear example of how material resources can be utilized circularly with large environmental savings. The Global Warming Potential decreases from 1,8 to 0,5 kg CO₂ -eq/ kg monomer according to LCA, when the raw material is based on waste instead of oil. Real waste was used as raw material in the experiments and the solvent has been purified and re-used in the process giving successful results. This provides a good basis for taking the process into pilot and industrial scale.

Scaling up means that the recycling process is a production of the monomer bis hydroxy terphthalate, BHET, which will be used as raw material for products such as plasticizer or new PET polymer. This makes up an example of circular utilization of material when industrial waste and post-consumer PET packages are the raw material for production of monomer. In up-scaling, it will also be necessary to include end of life polyester products. The recycling process solves the problem of incineration of valuable material.

The consortium aims at further development as there is a demand for sustainable materials recycling and products based on recycled material for example polyester yarns and packaging. A unit for depolymerization of PET and polyester in Sweden is a reasonable objective to be realized within 5 years. In order to achieve this objective, commercial driving forces as well as societal means of control i.e regulations, directives and laws, will be crucial.

Inledning och bakgrund

Detta innovationsprojekt har föregåtts av två förstudier med inriktning mot återvinning av PET och polyester:

”Innovativ användning av reaktiv extrudering för återvinning av PET”; diarienummer: 2017-001947; projektnummer: 44217-1

”Från industriellt polyesterspill till mjukgörare genom kemisk återvinning”; diarienummer: 2017-001675; projektnummer: 44176-1.

Båda projekten visade på potentialen för kemisk återvinning och kedjeförlängning genom reaktiv extrudering, som möjliga metoder att effektivt materialåtervinna strömmar av PET och polyester som i dag går till förbränning. Projektet genomförs för att undersöka potentialen i att materialåtervinna ovan nämnda strömmar och använda monomeren som erhålls från depolymeriseringen, som råvara för additiv (mjukgörare) och ny polymer (PET).

Utmaningarna i projektet återspeglas i de mål som ska uppnås: Att utforma en effektiv råvaruhantering och process för depolymerisering; att utveckla syntesen för mjukgörare avseende utbyte och renhet och att undersöka hur återpolymeriserad polyester påverkas av renheten på monomeren från depolymeriseringen.

Kunskapsläge

Under de senaste decennierna har användningen av polyetentereftalat (PET) ökat enormt. Sett till volym är PET den fjärde mest använda plasten i världen. Populariteten hänger ihop med dess utmärkta mekaniska egenskaper, bearbetningsbarhet och låga pris. Dessa egenskaper gör PET lämpligt för många tillämpningar t ex för fibrer, flaskor och film. Den globala produktionen av PET år 2015 uppskattades till 72 miljoner ton varav ca 70% användes för tillverkning av polyesterfibrer, 25% till flaskor och 5% till övrigt. Flaskor återvinns i stor utsträckning (84% i Sverige enligt Pantamera) men för fibrer och övrig PET finns inget system för verklig materialåtervinning, utan det mesta bränns, i bästa fall för energiåtervinning. Över tid genereras stora volymer avfall och stora utsläpp av koldioxid, eftersom förbränningen är det vanligaste sättet att bli kvitt avfallet. För att spara energi och miljö är materialåtervinning av PET-avfall nödvändigt.

För att kemiskt återvinna polyesterfibrer och PET har mycket forskning ägnats åt depolymerisation för att erhålla monomerer som sedan kan återanvändas som råvara för ny polyester och PET. Flera depolymerisationsmetoder har studerats för att bryta esterbindningarna i PET-kedjor, såsom metanolys, glykolys, hydrolys, aminolys etc. Det japanska företaget Teijin, som var först i världen med återvinning av polyester i ”closed-loop” redovisade i en livscykelanalys, utförd av Patagonia, resultatet att både energiförbrukning och koldioxidutsläpp minskar med vardera cirka 80% då 1 ton monomer framställs från återvunnen polyester jämfört med framställning från råolja (1).

Idag har fler företag utvecklat kemiska processer för att återvinna PET i pilotskala. Företaget Gr3N använder mikrovågor för att påskynda hydrolysen av PET. År 2017 inledde Gr3N EU-projektet ”DEMETO” för att skala upp sin återvinningsprocess (2). Loop Industries hydrolyserar PET till monomerer och använder de erhållna monomerer som byggstenar för att syntetisera ny PET (3). Resinate Materials Group depolymeriserar PET till oligomerer som används för att producera polyoler (4). Det pågår även en del nationell forskning inom den svenska textilindustrin, t ex i Mistra finansierade ”Future fashion”, separeras polyester från bomullsblandningar med hjälp av ett depolymeriseringssteg (5).

Ett par av processerna nämnda ovan har utvecklats för depolymerisering av flask-PET som har betydligt högre renhet än fiber och förpackningsavfall. Flask-PET är allsidigt som råmaterial och kan materialåtervinnas för tillämpningar, som fiber och film och återvinningsgraden är som redan nämnts, mycket hög. Priset på flingor från flaskor med hög renhet ligger mellan 4-8 SEK/kg vilket är nära priset för nyråvara (10 SEK/ kg). Om den kemiska återvinningsprocessen endast bygger på flaskavfall kommer de slutliga produkter som erhålls inte att kunna konkurrera med produkter baserade på nyråvara på marknaden.

Teijins process är utvecklad enbart för återvinning av deras egen polyester. Loop Industries är ett utvecklingsbolag och det enda företag som hävdar att de har en process för återvinning av all typ av PET och polyester. Det finns därför fortfarande ett stort behov av att utveckla kemisk materialåtervinning som kan uppgradera PET-avfall som marknadsmässigt har ett nollvärde, som textilavfall och förpackningsavfall, till produkter med högt värde.

Utmaningen med återvinning av PET-textilavfall och förpackningsavfall är att dessa avfall vanligtvis har komplexa sammansättningar som är svåra att separera och avlägsna te x färgämnen, lim och etiketter. I en förstudie på Swerea IVF utvecklade vi en process för återvinning av industriellt polyesterfiberspill. Materialet depolymeriserades till monomeren bis (hydroxyetylen) tereftalat (BHET), som användes som råmaterial för syntes av icke-toxisk tereftalatbaserad mjukgörare. Färgämnen kunde lätt separeras efter depolymeriseringsprocessen och syntetiserad mjukgörare utvärderas för närvarande i PVC. Ett preliminärt första resultat från ett försök att depolymerisera förpacknings-PET med kvarvarande etiketter och lim, visade att ren monomer erhöles och att det var möjligt att separera bort föroreningarna i filtreringssteget.

Jämfört med andra depolymerisationsmetoder har glykolysprocessen låg kostnad och energiförbrukning, och monomeren kan direkt polymeriseras till PET för att åstadkomma "closed loop" återvinning. Vid polymerisering av PET från jungfrulig monomer, t ex tereftalsyra inleds reaktionen med esterifiering, som ger intermediären BHET. Nästa del av reaktionen är en polykondensation där intermediären länkas ihop till en polymer. BHET bildas alltså under polymerisation av PET från nyråvara. Då BHET används som monomer för polymerisering, istället för nyråvara som oftast är monomeren tereftalsyra, kan reaktionstiden alltså förkortas och man undviker initiala katalysator och deaktivator som krävs för esterifiering av tereftalsyra.

Swerea IVF har förutom förstudien för kemisk återvinning genomfört en förstudie för mekanisk återvinning av PET förpackningar och industriellt polyesterspill, där uppgradering gjordes med hjälp av kedjeförlängning och reaktiv extrudering. Inledande bearbetning av avfallet visade svårigheterna att avlägsna etiketter och rester av produkt i förpackningarna. Försök att smältafiltera diskade förpackningar visade att kvarvarande etiketter bränns in i plasten pga. den höga processtemperaturen. Kedjeförlängning av polyesterspill fungerar i viss utsträckning men gav inte tillräcklig kvalitet för applikationen att spinna nya fibrer. Detta beror främst på att spillet hydrolyseras under extrudering och bryts ned i större utsträckning än kedjeförlängning kan kompensera för. Däremot fungerade kedjeförlängningen bra på nyråvara av PET. Slutsatsen av förstudien var därför att mekanisk återvinning är mycket svårt och att kemisk återvinning troligen är en mer framkomlig väg.

Baserat på den kunskap som vi fått från förstudierna föreslogs ett nytt projekt för att vidareutveckla den kemiska återvinningsprocessen och därmed utnyttja det låga värdet av PET-fiber och förpackningsavfall som resurser för produktion av högkvalitativa kemikalier och ny PET-plast.

Den föreslagna lösningen möter behovet av tillgång till hållbart framställda kemikalier, i detta fall monomer och ökar mängden tillgängligt råmaterial avsevärt genom att omfatta

både polyester från industrispill och förpackningar. Den ökande användningen av dessa produkter ger en allt större ström av avfall som måste omhändertas på ett hållbart sätt och depolymerisering innebär återvinning utan nedgradering av materialvärdet eftersom monomer till nya produkter framställs. Detta innebär hållbar materialförsörjning. Polyesterpill som uppstår hos National Högsäter sänds idag till förbränning vilket även gäller en del av spillet hos Sporda Nonwoven. Insamlad förpacknings-PET går idag enbart till förbränning då det inte finns någon efterfrågan på det för verklig materialåtervinning. Projektets lösning innebär att avfallet efter depolymerisering blir produkt som används av bland annat Perstorp, som vill öka hållbarheten i sin produktion av mjukgörare. Användare av PET och polyester, som Diab Group, Axfood och Sporda Nonwoven vill också öka hållbarheten i sin produktion och användning av återpolymeriserat material bidrar till ca 80% lägre energiförbrukning och i motsvarande grad sänkta utsläpp av koldioxid. Ur ett samhällsperspektiv finns ett mycket stort behov av återvinning av PET-förpackningar och polyester, speciellt med tanke på att användningen ökar.

Lönsamheten hos företag med spill kommer att öka då de kan sälja spillet som en biprodukt. För National Högsäter uppgick spillet för 2018 till ca 200 ton. Företag som använder sekundära råvaror eller material framställda av sekundära råvaror ökar konkurrenskraften på sikt. Detta grundar sig på det faktum att konkurrensen om råvaror med tiden kommer att öka och därmed även kostnaderna. Högre krav på miljöanpassad produktion avseende energiförbrukning och utsläpp av växthusgaser gör att företag som ställt om kommer att ha ett försprång. När kemisk återvinning etableras i större skala så ökar konkurrenskraften hos de företag vars verksamhet rör processerna i projektet.

Projektet förväntas förutom ovan beskrivna behov i samhället och på marknaden, att bidra med att uppfylla mål beskrivna nedan. En viktig del är att demonstrera återvinning och rening av etylenglykol i processen men även utveckla applikationerna av monomeren eftersom de är grunden för en ekonomisk efterfrågan och finansiering av återvinningsprocessen.

Det övergripande syftet med projektet är att utveckla en materialåtervinningsprocess för polyesteravfall och PET som ger en råvara för additiv och ny polymer, samt att därmed undvika att dessa material går till förbränning. Frågan angrips genom att det samlade konsortiet bidrar med material, kravställningar, kunskap, processer och provning för att driva utvecklingen framåt. Hypotesen är att det går att återvinna PET och polyesteravfall till en efterfrågad sekundär råvara, dvs monomeren, som har en sådan kvalité att den kan användas för nya produkter.

Mål

Det övergripande målet är att bygga upp en plattform för kemisk materialåtervinning genom depolymerisering av PET och polyester, som idag inte materialåtervinns utan skickas till förbränning. Monomeren från depolymeriseringen ska användas för syntes av låg- och högmolekylära föreningar. Mjukgörare för PVC och ny polyesterfiber är exempel på produkter som kan framställas genom syntes. Projektets mål är också att utreda ett tänkbart framtidsscenario för kemisk materialåtervinning genom depolymerisering av PET/polyester i större skala.

Projektet har följande mål:

1. Utforma en effektiv råvaruhantering och process för depolymerisering :
 - a) Föreslå förbehandling så att 70% av kommunalt insamlade post-konsumentförpackningar av PET är tillräckligt rena för att depolymeriseras.

- b) För produktion där kantklipp uppstår, designa hantering av spill inklusive transport så att kostnaden inte överstiger 2 kr/kg.
 - c) Rena etylenglykol så att minst 80% av den mängd som används för varje sats kan återföras. Resterande 20% ska kunna användas för annan applikation.
 - d) Ta fram förslag på design av pilotanläggning för depolymerisering samt vem som kan/bör driva den
2. a) Utveckla syntesen av mjukgörare med avseende på utbyte och renhet från dagen 80% så att den blir termiskt stabil vid inblandning i PVC
 - b) Utvärdera långtidsegenskaperna på PVC formuleringar med nya mjukgörare enligt standarder och krav för golvmattor
 - c) Undersöka möjligheter för syntes av estrar för applikationer inom segmentet syntetiska smörjmedel
 3. a) Undersöka hur återpolymeriserad polyester påverkas av renheten på monomeren från depolymeriseringen genom att polymerisera minst tre olika grader av renad monomer som utvärderas i lämplig applikation
 - b) Testa återpolymeriserad polyester med och utan kedjeförlängare i minst två olika applikationer för att utvärdera påverkan av kedjeförlängning

Efter projekt slut kommer resultaten att utgöra underlag för planering av anläggningar i pilotskala för depolymerisering, syntes av kemiska additiv samt polymerisering. Partners som ingår i projektet och som tillkommer under projektets gång utgör då en etablerad värdekedja.

Processen

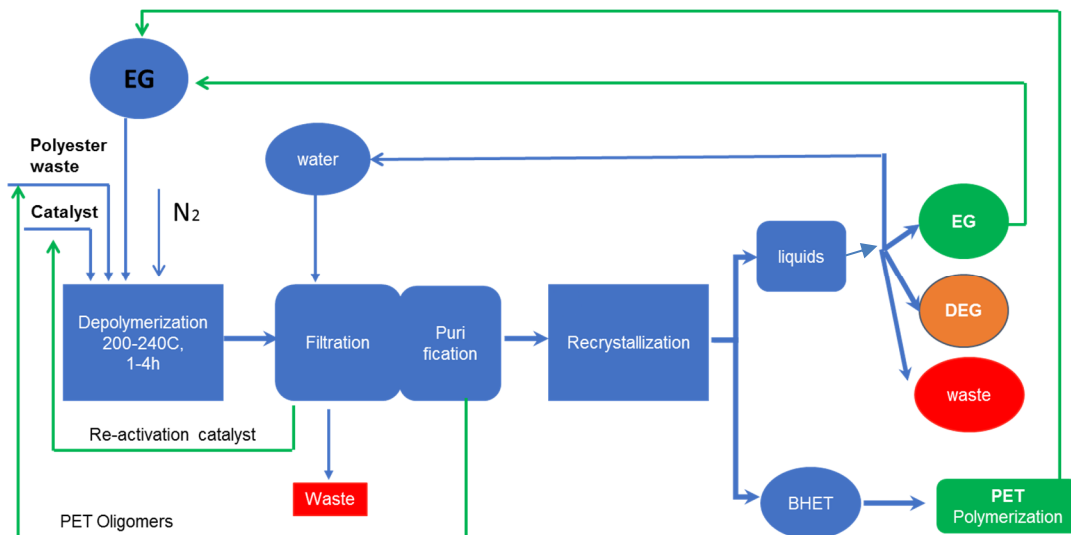


Fig 1. Schematisk skiss av processen med olika delsteg.

Figur 1 visar en schematisk skiss över processen från avfall till ny polymer. I projektet ingår även processen från avfall till mjukgörare där sista steget innebär att BHET används för att syntetisera själva mjukgöraren

Genomförande

Projektkonsortiet har partners från hela värdekedjan. Tekniska processer är i fokus men partners som representerar slutanvändare finns med för verifiering av projektets lösning och experter på hållbarhetsfrågor/nätverksägare fokuserar på resultat- och informationsspridning, strategisk utveckling samt på framtidsscenario.

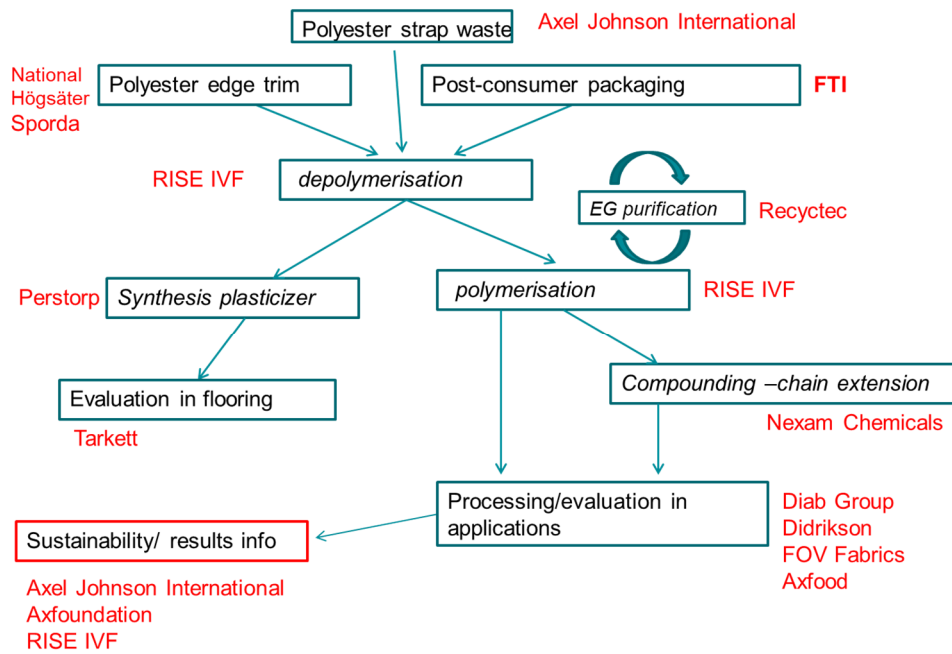


Fig 2. Skiss över projektpartners och processteg.

Figur 2 visar en skiss över projektets processteg samt partners involverade i de olika stegen.

Aktivitet 1: Kravspecifikationer, materialhantering och logistik

Aktivitet 1 behandlar kravställning på produkter som är tänkbara applikationer för återpolymeriserad PET. Materialhantering avser den behandling råvaran behöver för att vara förberedd för depolymerisering, i denna del ingår förbehandling, som tex kanske avse tvättning. Logistikerna innefattar hur materialströmmar behöver förflyttas för att bli råvara för depolymerisering.

1.1 Kravspecifikationer för slutprodukter

Projektpartners kravspecifikationer för deras produkter samlades in med syftet att ge mätbara mål för några specifika egenskaper. Kravspecifikationerna gällde PET (nyråvara) och rPET (återvunnen) som skickats av Axfoods underleverantörer för förpackningar samt

draghållfasthet för polyesterfibrer till spännband från Axel Johnson International. Kravspecifikation för textilväv kommer från Didriksons och FOV Fabrics.

1.2 Förbehandling av post-konsument förpackningar för återvinning genom depolymerisering

Förpacknings- och tidningsinsamlingen (FTI) genomförde en studie för att kunna fastställa en förbehandling som gör det möjligt att återvinna post-konsumentförpackningar genom depolymerisering. Produktrester, etiketter, lim och plastfilm hade i en förstudie definierats som de viktigaste kontaminationerna i denna ström av PET. Rapporten återfinns i Appendix A.

Ett modellsystem bestående av rena förpackningar som aldrig innehållit produkt, men med etiketter, vätskeadsorbent och plastfilm togs fram genom att projektpartnern Axfood och FTI, kontaktade sina leverantörer respektive företag i nätverk. Flaskor och trågförpackningar för kött och köttfärs levererades till RISE IVF för att utgöra råvara till WP2.

1.3 Utveckling av materialhantering: spillhantering, storleksreducering och transport

Polyesterspännband har varit en av materialströmmarna som testats för depolymerisering i projektet. Axfoundation har drivit insamling av spännband för återvinning och levererat rena resp använda, nedsmutsade spännband till RISE.

FOV Fabrics samt Didrikson har levererat prov av textil samt produktinspill för depolymerisering.

National Högsäter (fd Jaba Group) termofomar produkter för fordon, inredning med mera och har en ökande mängd industrispill av hög kvalitet sett ur synvinkeln att det är välkända, rena material. Kantklipp av 100% polyester uppstår efter renskärning av formade produkter och volymerna är växande pga. ökande produktion. Spillhanteringen består idag av renskärning av produkter och spillet samlas manuellt i balar (figur 3) som kompakteras i containrar (figur 4).

För att undersöka möjligheterna till storleksreducering transporterade National Högsäter 1200kg spill till Rapid Granulator som tillverkar shredders och kvarnar (figur 5 och 6).



Fig 3. Industrispill av termofomad nonwoven av 100% polyester.



Fig 4. Insamling av spill på National Högsäter



Fig 5. Kvarn hos Rapid Granulator



Fig 6. Uppsamlingsystem av kvarnat material.

Kvarnarna kan förses med olika grova siktar eller såll, vilket ger olika storlek på bitarna som kommer ut ur kvarnen (figur 7).

För att effektivisera transporten av spill testades kompaktering av malt kantklipp (figur 8) hos företaget Sporda Nonwoven. Hela balpressanläggningen med matningsenhet (överst på fotot) och balpressskammare till höger visas i figur 9. Malt kantklipp transporteras via sug/undertryck in i balpressskammaren där det successivt kompakteras med en pistong. Kompakterat material före bandning visas i figur 10. Resultatet beskrivs längre ned i rapporten.



Fig 7. Rotor med knivblad i kvarn samt sikt (till vänster i bild)



Fig 8. Malt spill från National Högsäter levererat till Sporda Nonwoven för kompakteringsförsök.



Fig 9. Balpress hos Sporda Nonwoven med matningsenhet längst upp.



Fig 10. Kompakterat material innan bandning.

Aktivitet 2: Depolymerisering: effektivisering, rening, hållbarhet

2.1 Studie av processparametrar

Inledning – industrispill, spännband, textil med tryck och regnkläder

I rapporten från förstudien ”Från industriellt polyesterspill till mjukgörare genom kemisk återvinning” (diarienummer: 2017-001675, projektnummer: 44176-1) beskrivs depolymeriseringsprocessen samt processparametrar. Dessa beskrivs också i detalj i examensarbetet som genomförts inom ramen för detta projekt (6). Beskrivna processparametrar med en reaktionstemperatur på 230°C och tiden 1 timma, visade sig ge vit monomer med hög renhet. Svart och grått industrispill är infärgat med kimrök (carbon black), som fastnar på filterpapper i separationsprocessen där monomeren kristalliseras ut. Renheten undersöktes i förstudien och kompletterades med ytterligare analyser i examensarbetet. Spill från National Högsäter (fd JABA Group, som även deltog i förstudien), har i föreliggande projekt pelleterats i komponenter för att möjliggöra en större mängd material vid depolymerisering i 2 liters reaktor hos RISE (Mölndal). Monomer från Nationals spill har levererats till Perstorp för syntetisering av mjukgörare (aktivitet 3).

Depolymeriseringar av spännband, polyestertextil med tryck samt regnkläder genomfördes med ovan givna parametrar för att studera hur dessa råmaterial och föroreningar påverkar

monomeren. Depolymerisering genomfördes också med EG från Recyctec, dvs etylenglykol med viss andel vatten (3%), för att göra "closed loop" med återanvändning av renad EG.

Examensarbete om förpackningar

En separat studie i form av ett examensarbete med titeln "Influence of various contaminants on glycolysis of PET from plastic packaging waste" (på svenska "Föroreningarnas påverkan på glykolys av PET från plastavfall") utfördes av Hedda Bergqvist Kringstad (1). Målet för examensarbetet var att studera möjligheten att depolymerisera PET förpackningar i form av kött-tråg (fig 11) med ingående kontaminationer i form av etiketter, lim, fuktadsorberande kudde, täckfilm och färg, vilken påverkan föroreningarna har på processen och erhållen monomer. Försöken genomfördes med tidigare optimerade processparametrar. Analyser av renhet på monomer samt identifiering av föroreningar efter separation genomfördes. Slutligen utfördes en depolymerisering i liten pilotskala (2 l reaktor) med en mald blandning av förpackningar och föroreningar. En metod för rening av missfärgad monomer (fig 12) utvecklades med hjälp av aktivt kol. Metoden baserad på avfärgning av monomer efter depolymerisering, med hjälp av aktivt kol testades också på olika typer av textilier.



Fig 11. Kött-tråg som depolymeriserats i examensarbete



Fig 12. Missfärgad monomer från grönt PET tråg

Avfärgning av textil före depolymerisering

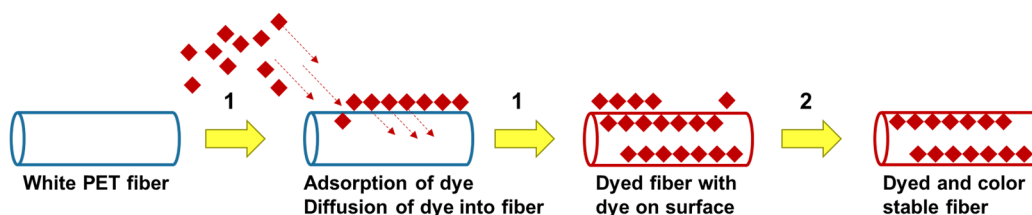


Fig 13. Infärgning av polyesterfiber. Steg 1 innebär att färgämnet adsorberas på fiberytan. Hög temperatur gör att färgen diffunderar in i fibern. En viss mängd färgämne finns kvar på fiberytan som överskott. Steg 2 innebär att överskottsfärgen avlägsnas och resulterar i en mycket stabil infärgad fiber.

En kort litteratursökning genomfördes för färgning och avfärgning av polyester. Fig 13 visar en vanlig metod för infärgning av polyester, s k dispersionsfärgning. Färgämnet är oftast hydrofoba ämnen i form av agglomerat som dispergerats i vatten. Värme och tryck (130°C) gör att polyesterfibrerna sväller och färgämnet kan därför diffundera in i polymeren. Överskottsfärgen avlägsnas med en tvättprocess. Idén bakom avfärgning är att extrahera färgämnet ut ur fiber vid hög temperatur. Avfärgad textil har potentialen att ge en transparent monomer, och därmed en transparent åter-polymeriserad polymer.

Polyestertextil från regnkläder och från sjukvården användes för att utveckla en metod för avfärgning före depolymerisering. Försöken startade med en temperaturscreening från 80-190°C och utfördes i etylenglykol. Litteratursökning hade visat att det var viktigt att ligga över glastransitionstemperaturen T_g : 80°C men under 240°C. När temperaturen för avfärgning fastställts, genomfördes ytterligare försök för att studera tiden för avfärgning vid 150 resp 170°C. Experiment genomfördes genom att textilprov, ca 2 x 2 cm fick ligga i varm etylenglykol en viss tid för avfärgning. Proverna sköljdes sedan i etylenglykol och därefter i vatten samt torkades. Vissa avfärgade textilprov testades sedan i depolymerisering.

2.2 Rening av etylenglykol (EG)

Företaget Recyctec AB återvinner och renar etylenglykol från olika tillämpningar i en industriell process. I processen ingår flera olika steg som tar bort vissa tillsatser t ex färg, föroreningar med mera. Stegen som ingår är bland annat: rening med aktivt kol, membran/nanofiltrering, jonbyte/elektrodialys samt borttagning av vatten. Slutlig produkt innehåller 3% vatten.

Etylenglykol (EG) från depolymeriseringar som genomförts med a) industrispill av polyester nonwoven från National Högsäter, (komponderat till pellets), b) smutsiga insamlade spännband (Axel Johnson International) respektive c) regnkläder från Didrikson, skickades efter filtrering och separation av monomer till Recyctec för rening. För prov a) skickades dessutom EG som körts 2 gånger i processen.

Recyctec analyserade ankommen etylenglykol avseende:

- brytningsindex med refraktometer
- färgtal Hazen med spektrofotometer
- relativ mängd tensider med skaktest

- konduktivitet
- pH
- mängden ren EG med gaskromatograf (GC)
- doft - beskrivning

Ytterligare prov av etylenglykol från avfärgning av textil skickades till Recyctec för rening.

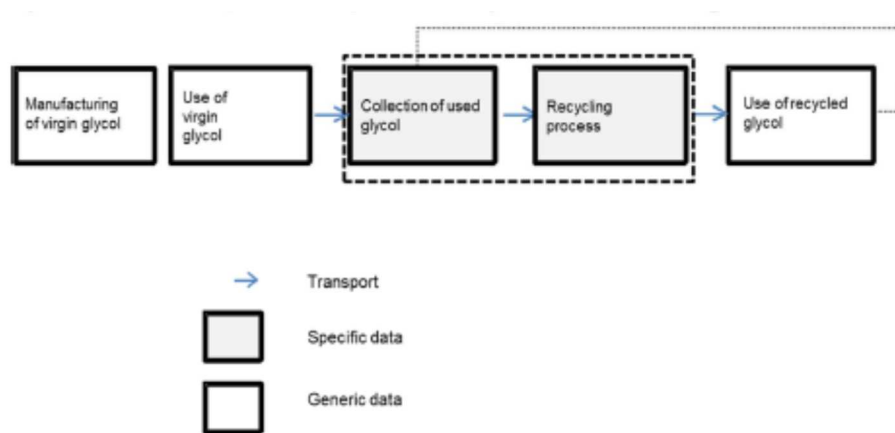
2.3 Hållbarhetsanalys av processen

LCA: Användning av återvunnen etylenglykol

Recyctec lät RISE IVF genomföra en förenklad hållbarhetsanalys (LCA) för användning av återvunnen etylenglykol, vilket innebär att endast data på mängderna material och återvinningsprocessen är specifika. Övrig data är offentliga och har hämtats från databaser och generellt representerar dessa globala eller europeiska medelvärden. Data har tagits ur RISE IVFs egen databas och den kommersiella databasen Ecoinvent 3. För beräkningar användes SimaPro 8.5.0.0.

Som funktionell enhet användes 1 kg av återvunnen glykol vilket innebär att alla siffror för förbrukning, utsläpp och miljöpåvekan relaterar till framställningen från utvinning till leverans (cradle to gate) för 1 kg av återvunnen glykol.

Angående systemgränser visas de i figur 14.



Figur 14. Den streckade linjen visar systemgränsen för Recyctecs LCA angående användning av återvunnen glykol.

LCA: Depolymerisering och polymerisering i labbskala

Systemet för LCA i labbskala gäller en batch av polyesteravfall och den funktionella enheten är 1 kg återpolymeriserad PET. Systemgränserna visas i figur 15 och gäller ”cradle-to-gate” och inkluderar insamling och transport för industriellt polyesterspill (från National Högsäter till Perstorp, Stenungsund) och glykolys processen med depolymerisering, filtrering, rening, återkristallisering och återpolymerisering.

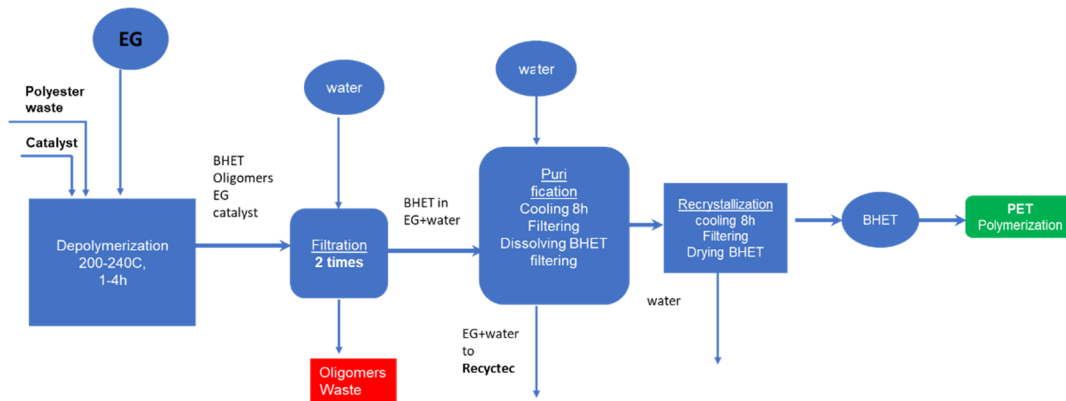


Fig 15. Systemgränser för LCA i labbskala.

Miljöpåverkan i studien inkluderar klimatpåverkan (kg CO₂-equivalents) och energibehovet (MJ). CML-IA (en databas som innehåller faktorer för LCA) baslinje och kumulativt energibehov (CED) enligt metod 1.11 användes i SimaPro. För mer information se Appendix C.

LCA: Industriell depolymerisering

Perstorp genomförde en LCA med hjälp av programvaran SimaPro för produktion av BHET samt tog fram en rapport för klimatpåverkan (Appendix D) enligt databasen CML-IA baseline V3.05/EU25 för karakterisering för varje påverkanskategori. LCA genomfördes enligt ISO 14025.

Aktivitet 3: Syntes av mjukgörare

Nyråvara av PET samt industrispill från National Högsäter depolymeriserades och kristalliserades två gånger, de utfälda kristallerna av monomeren BHET skickades sedan till Perstorp för syntes av mjukgörare. I en tidigare genomförd förstudie hade Perstorp räknat på löslighetsparametrarna för några tänkbara mjukgörare i PVC inklusive två som baseras på BHET (se figur 16) dvs BHET VA och BHET 2-EHA

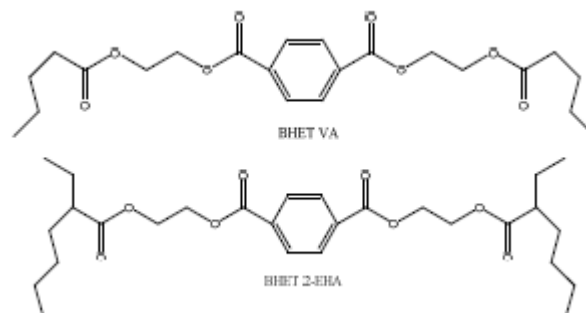


Fig 16. Molekylstrukturer hos föreslagna mjukgörare baserade på BHET.

Tabell 1. Beräkning av löslighetsparametrar för mjukgörare i PVC.

Name	Solubility parameter ($J^{1/2}cm^{-3/2}$)	Empirical formula	Molecular weight (g/mol)
DPHP	17.46	$C_{28}H_{46}O_4$	446.0
Pevalen	18.39	$C_{25}H_{44}O_8$	472.0
BBP	19.08	$C_{19}H_{20}O_4$	312.0
DEHP/DOP	17.78	$C_{24}H_{38}O_4$	390.0
Di-Butyl Phthalate	18.71	$C_{16}H_{22}O_4$	278.0
DOTP	17.94	$C_{24}H_{38}O_4$	390.0
Chlorinated paraffin Cereclor S45 S42	18.54	$C_{14.9}H_{25.68}C_{16.12}$	421.6
Di-Tri-Decyl Phthalate	17.75	$C_{34}H_{58}O_4$	530.0
DEHT	17.78	$C_{24}H_{38}O_4$	390.0
TOTM	17.89	$C_{33}H_{54}O_6$	546.8
DP6V	17.49	$C_{40}H_{70}O_{13}$	758.0
TA 2EHA	18.02	$C_{24}H_{38}O_4$	390.0
TA 2PHA	18.16	$C_{28}H_{42}O_8$	506.0
BHET 2EHA	17.42	$C_{28}H_{42}O_8$	506.0
BHET 2PHA	17.58	$C_{37}H_{50}O_8$	562.0
BHET VA	17.31	$C_{27}H_{40}O_8$	422.0
PVC	17.29	$(C_2H_3Cl)_n$	$n \times (62.5)$

Beräkningarna visar att löslighetsparametrarna listade i tabell 1, för BHET-VA och BHET 2-EHA ligger mycket nära PVC vilket gör det rimligt att tro att de kommer att fungera mycket bra som mjukgörare i PVC. Förstudien visade att BHET-VA gick mycket lätt att blanda med PVC men att den termiska stabiliteten var för låg och mjukgöraren missfärgades vid inblandning på valsverk. Syntetisering av mjukgörare började därför om i detta projekt med målet att skapa BHET 2-EHA. Figur 17 visar uppställningen för syntes av mjukgörare. Tabell 2 visar receptet som blandats för syntesen.

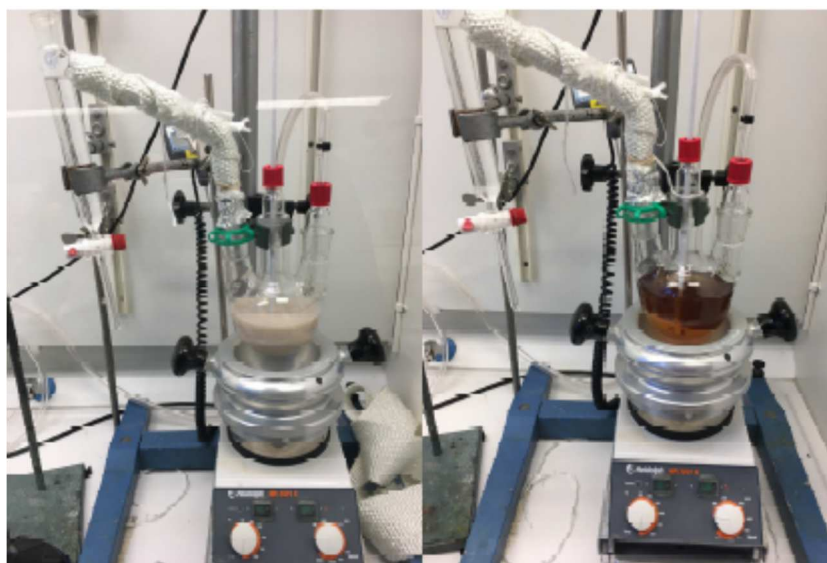


Fig 17. Syntes av BHET 2EHA som kall (t.v.) och varm (t.h.).

Tabell 2. Recept för BHET 2-EHA syntes skickad till Tarkett 19alaB4.

A	BHET	254,24 g/mol	300 g
B	2-EHA	144,21 g/mol	510.4 g
C	Heptane	10 ml+ deanstark	5 ml
D	PTSA		1 g
E	Water created		42 g
	Run under Nitrogen and stored under nitrogen during night		

Syntetiska smörjmedel

Möjligheterna att utnyttja BHET som råvara för syntetisering av smörjmedel studerades via litteratur och patentsökning.

Aktivitet 4: Polymerisering och kedjeförlängning

4.1 Polymerisering från BHET med olika grad av renhet samt processparametrar

Polymerisering av BHET följer reaktionen för polykondensation enligt figur 18.

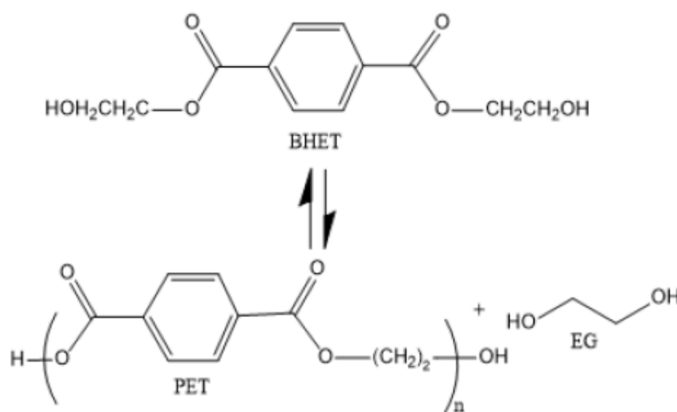


Fig 18. Schematisk reaktionsformel för polykondensation av BHET till PET under kondensering av etylenglykol (EG).



Fig 19. 5 liters reaktor för polymerisering. Kondensorenheten är de höga rören till höger i figuren.

BHET satsades i en 5 liters reaktor (se figur 19) försedd med ankaromrörare, oljevärmare på 6kW, maxtemperatur på 300°C och en kondensorenhet. Katalysator i form av antimontrioxid, Sb_2O_3 , tillsattes och kvävgas leddes in i reaktorn för att ge en skyddande atmosfär under uppvärmning. Då reaktorns innertemperatur nått 150°C startades omröraren. Monomeren har då smält eftersom BHETs smälttemperatur är 106-109°C. Uppvärmningen fortsatte under försiktig trycksänkning, vilket innebär att etylenglykol förångas bort. Vid reaktionstemperaturen 280°C användes ett tryck på 0,01-0,1 mbar för att avlägsna så mycket etylenglykol som möjligt. Polymerisationen kontrollerades genom avläsning av vridmomentet på omröraren i reaktorn. När vridmomentet ökat kraftigt under ca 1 timma, avtog ökningen och reaktionen avbröts och reaktorn tömdes.

Inom ramen för projektet polymeriserades BHET med olika grad av renhet:

1. BHET från depolymeriserad nyråvara (Invista RT20)
2. BHET från depolymeriserat industrispill (Nation Högsäter) kristalliserad 1 gång
3. Som nr 2 men kristalliserad 2 gånger.

Kommersiell BHET inköpt från Sigma Aldrich utgjorde referens vid polymeriseringar.

Iv-talet står för "intrinsic viscosity" dvs inre viskositet och ger ett indirekt mått på molekylvikten av polymeren. Detta är en viktig egenskap som avslöjar kvaliteten hos polymeren och påverkar valet av applikation. För tillverkning av flaskor behövs $I > 1$ (vilket kräver efterbehandling, efter polykondensation, sk solid-state polymerisering) medan Iv för fiberspinning ofta är 0,6-0,65 dl/g. Iv uppmättes för alla polymeriserade prov.

Analys med DSC (differentiell scanning calorimetry) genomfördes för att bestämma smältpunkt och kristallisationsbeteende för polymeriserade prov.

4.2 Kedjeförlängning

Kedjeförlängning genom reaktiv extrudering sker genom att additiv som reagerar med PET kedjornas ändgrupper (-COOH eller -OH) tillsätts under smältbearbetning av polymeren. Detta utförs i en dubbelskruvsextruder vid 270-275°C, då plasten är smält. Dubbelskruvsextruder ger en mycket hög skjuvning och omblandning vilket krävs för att

åstadkomma en effektiv distribution av additivet och erhålla en reaktion genom hela massan av material.

Kemikalier för kedjeförlängning fungerar generellt antingen genom att förlänga rakt och koppla ihop ändgrupper på två kedjor, eller genom att förgrena och koppla ihop ändgrupper på flera kedjor. Detta ger möjlighet till att utveckla material för olika applikationer. Fiberspinnning kräver raka polymerkedjor, medan skummade produkter (för tex sandwichstrukturer) kräver förgrenade polymerkedjor.

Effekten av olika kedjeförlängande additiv testades i reaktiv smältextrudering av återpolymeriserad PET med $I_v = 0,5$ och studerades genom efterföljande uppbyggnad av tryck under micro-compounding och reologisk karaktärisering av komponderat material.

Följande material testades som additiv för kedjeförlängning:

- M02: Nexamite M021200 är en pyromellitisk dianhydride i masterbatch med 12 wt.% koncentration av aktiv substans
- M85: Nexamite M852000 är en multifunktionell reaktiv masterbatch som innehåller bl a. oxazolin funktionalitet
- M99: Nexamite M992000 är oxazolin funktionell masterbatch med 20 vikt.% aktiv substans
- PTX: utvecklingsprodukt i pulverform
- B05: Nexamite B05 är lactambaserad masterbatch med 12 vikt% aktiv substans
 - Provpreparering:
PET maldes, kristalliserades och torkades före kompondering (fukthalt < 50 ppm)
 - Kompondering: i Haake MiniLab II (micro-compounder med 5 ml closed loop) vid 270°C under 10 min; 60rpm
 - Reology: Prov tagna direct efter micro-compounding.
Ares rotational, 25 mm parallel platta, frekvenssvep vid 270°C, Töjning 10%, Gap 1 mm

Aktivitet 5: Framtagning och utvärdering av prototyper

5.1 Utvärdering av mjukgörare i PVC

Ca 600 g mjukgörare av typen BHET-2EHA skickade från Perstorp till Tarkett för utvärdering genom inblandning i PVC. Följande tester genomfördes hos Tarkett: Värmestabilitet enligt metod U-T4036, dynamisk värmestabilitet enligt U-T 4035, Test utförd på Haake reomix, MFI enligt ISO 1133-1, hårdhet enligt Hardness Shore A, styvhet enligt test metod T5016, ljustest samt emissioner med FLEC. Utvärderingen i sin helhet återfinns i Appendix B.

Ytterligare en sats av mjukgörare skickades för utvärdering i PVC.

5.2 Smältspinning av åter-polymeriserad polyester

BHET från olika källor, se tabell 3, återpolymeriserades till PET med parametrar enligt nedan och smältspans därefter på RISE IVF till polyester multifilament (fig 20 och 21). Samtliga prov testades i Vibrodyn 500 (Lenzing Instruments) enligt EN ISO 5079 (65% R.H, 20°C) på 10 filament. Provet från återvunnen polyestertrikå ingick inte i befintligt projekt

men testades för jämförelse av kvalitet eftersom depolymerisering och återpolymerisering följt exakt samma process som övriga prov i projektet.

Tabell 3. BHET som återpolymeriserats till PET och smältspunnits till polyester multifilament på RISE IVF:

BHET kvalite- Polymerisering
Sigma Aldrich – 240 ppm Sb2O3
Sigma Aldrich – ca 400 ppm Sb2O3
Återvunnen polyestertrikå – extern polymerisering (utländskt institut)
Industrispill (National Högsäter) kristalliserad 1 gång – 240 ppm Sb2O3
Industrispill (National Högsäter) kristalliserad 2 gånger – 240 ppm Sb2O3

Multifilament från återvunnen polyestertrikå tvistades till garn och testades för stickning. Denna aktivitet låg utanför projektet men rapporteras som jämförelse med projektets rapporterade applikationer. Multifilament från Jaba 2 gånger användes som väft för vävning i produktionsmaskin på FOV Fabrics samt genomgick provning i form av tvättning (krymp), draghållfasthet, rivtestning.



Fig 20. Bobbiner med smältspunna multifilament



Fig 21. Smältspinningsutrustning på RISE i Mölndal.

Aktivitet 6: Projektledning, resultatspridning, framtid

Projektmöten

På grund av antalet projektpartners har vissa möten delats upp för att förbättra kommunikationsmöjligheterna under möten. Samtliga partners har varit aktiva på mötena.

Följande möten har hållits inom projektet:

2018:

Startmöten (2st) per telefon vecka 26;
kick-off möten 180830 resp 180904;
telefonmöten (3st) 181220.

2019:

Projektmöte (fysiskt möte) på RISE IVF i Mölndal 190228,
telefonmöte 190617;
Projektmöte (fysiskt möte) på Tarkett i Ronneby 190702,

projektmöte (fysiskt möte) 191001 på Svensk Plaståtervinning/FTIs anläggning i Motala samt projektmöte (fysiskt möte) på Perstorp 191212.

2020:

Delmöte och besök på FOV Fabrics 200212

telefonmöte med Perstorp 200506

Avslutande projektmöte 200519 och 200527

Resultatspridning

2018:

En informationstext om projektet har tagits fram av FTI, Axfoundation och RISE IVF. Den har skickats till samtliga projektpartners för att läggas ut på deras hemsidor. Projektet presenterades med partners, mål och innehåll för nätverket ”Testbädden för Plaståtervinning”, som drivs av RISE IVF, den 9 oktober 2018. Nätverket består av ett trettiotal organisationer och företag.

2019:

Projektet och resultat presenterades på en vetenskaplig nonwoven konferens 16-17/10 i Stuttgart (Nonwoven Innovation Academy, EDANA). Uppdatering av projektresultat presenterades för nätverket för Testbädden för plaståtervinning på RISE IVF vid höstmötet 191106.

2020:

Resultaten har spridits till sociala medier: Textile at RISE på LinkedIn

Projektpresentation färdig för konferensen ”Circular Materials Conference” planerad att hållas på Chalmers Tekniska Högskola, 200316-17. Konferensen är framflyttat till 200922-23.

Framtidsscenario

Perstorp AB är en av världens ledande tillverkare av specialkemikalier för kemi- och material producerande företag. Deras engagemang i projektet baseras på önskan att arbeta från ett cirkulärt perspektiv för material. Perstorps engagemang är avgörande för möjligheten att fysiskt och praktiskt etablera kemisk återvinning genom depolymerisering i Sverige. Resultaten av framtidsinriktade diskussioner med dem, liksom övriga konsortiet redovisas nedan.

Resultat och diskussion

Aktivitet 1: Kravspecifikationer, materialhantering och logistik

1.1 Kravspecifikationer för slutprodukter

Kravspecifikationer ger att Iv för PET till flaskor behöver vara 0,8 dl/g och en annan specifikation för rPET anger 0,77 dl/g för värdet på Iv. Värdet på hållfasthet på filament för spännband måste vara minst 60cN/tex

1.2 Förbehandling av post-konsument förpackningar för återvinning genom depolymerisering

Studien angående förbehandling av PET förpackningar visar att alkalisk tvätt, av den typ som idag används för PET flaskor är lämplig även för andra post-konsumentförpackningar, förutsatt att förpackningar malts till lämpligt stora flingor först. Produktrester kan därmed enkelt tvättas bort. Lim och etiketter kan vara svåra att avlägsna, främst beroende på valet av lim. Här behövs information och påverkan för att nå ut med uppgifter om vilka lim som är lämpliga för återvinning. Lämpliga limmer finns redan listade och används för PET-flaskor i retursystemet. Resultat från examensarbetet har dock visat att viss andel kontaminationer ändå ger hög renhet på monomeren efter depolymerisering., vilket innebär att det redan idag går att återvinna förpackningar med ”fel” lim, bara produktrester är avlägsnade.

FTI, sköter idag insamling av plastförpackningar i Sverige och den finansieras via en förpackningsavgift. Avgiften reduceras för de företag som väljer förpackningar som är återvinningsbara, t ex transparenta förpackningar. Detta innebär att man undviker kontaminationer i form av färg, vilket underlättar depolymerisering och minskar antalet processteg. FTIs strategi att differentiera förpackningsavgiften är därmed ett redskap att kunna öka andelen återvinningsbara förpackningar (svarta förpackningar kan ej sorteras med dagens teknik). Figur 22 visar resultatet av en plockanalys som FTI genomfört våren 2017. PET förpackningar utgör 17% av insamlade plastförpackningar. Av alla PET förpackningar utgörs 32% av transparenta flaskor, och dessa kan idag separeras i en egen fraktion i Svenska Plaståtervinnings anläggning i Motala. Då kvaliteten för dessa är likvärdig med annan flask-PET innebär det att denna fraktion kan gå till mekanisk återvinning. Övrig PET, dvs 68% kommer att gå till förbränning.

FÖRDELNING OLIKA PET-FÖRPACKNINGAR

	Andel av alla plastförpackningar (%)	Andel av PET-förpackningar (%)
Flaskor ofärgade	5.1	32.1
Flaskor färgade	2.1	13.2
Tråg transparenta	7.6	47.8
Tråg färgade	0.6	3.8
Svarta	0.5	3.1
Σ	15.9	100

Ofärgade flaskor kommer att gå till mekanisk materialåtervinning.

67,9% återstår för kemisk återvinning.

“Suggest a pretreatment so that 70% of collected post-consumer PET packages are clean enough to be depolymerized”.

Ny plockanalys krävs för att få fullständig fördelning av olika PET-förpackningar



Fig 22. Tabellen visar resultat från en plockanalys som genomförts av FTI på insamlade post-konsumentförpackningar där totalt 16% bestod av PET. Tabellen visar att totalt 67,8% av PET förpackningarna kommer att gå till förbränning. Plockanalysen genomfördes våren 2017.

1.3 Utveckling av materialhantering: spillhantering, storleksreducering och transport



Fig 23. Resultat från malning av National Högsäters kantklipp hos Rapid Granulator. Dammbildning kräver speciellt hantering och bättre tätning av utrustningen

Resultaten av storleksreduceringen av kantklipp från National Högsäter som genomfördes hos Rapid Granulator visas i figur 23. Kantklippet kan lätt storleksreduceras genom malning men det bildas mycket fint damm av korta polyesterfibrer. Tätare utrustning krävs om detta görs till en kontinuerlig process. Vidare var de ca 2 meter långa remsorna av kantklipp för långa för att enkelt kunna hanteras i befintlig kvarn. Rapid tillverkar kundanpassade lösningar på matningen i kvarnarna vilket innebär att en bättre anpassad utformning kan göras för Nationals spill. En annan möjlig lösning är att National i sin produktion lägger till ett steg där panelerna skärs i mindre bitar för att rationalisera efterföljande hantering. Erfarenheterna kan summeras i följande punkter:

- Dammar mycket runt kvarn och cyklon. Behöver vara i ett separat utrymme.
- Ytterligare försök med större hål i såll för att minska damm och öka kapaciteten.
- Hur stora bitar kommer att fungera i efterkommande process?
- Produktionsspill behöver reduceras för att minska investeringen.
- Matning av kvarn får ej ske manuellt. Risk att man fastnar i kvarnen.

Resultaten av kompakteringsförsök, genomförda i balpress hos Sporda Nonwoven, visar att det kvarnade materialet går lätt att transportera via suget i balpressen. Pressad bal bands (figur 24 och 25) och vägning visade att kompakteringen resulterat i 4 ggr högre "densitet" dvs kvarnat material väger 80-85 kg/m³ medan balen väger 356 kg/m³. Den färdiga balen har mått 1 150 x 1 000 x 580 mm och väger 238 kg. Resultaten av kompaktering ger att transporter kan utföras med full vikt på lastbil och inte längre köra stora volymer med låg vikt. Detta är av stor betydelse för ekonomin i återvinningen och får stort inflytande för beräkningar av LCA. Närmare beräkningar visar att transportkostnaderna kan sänkas med 75% genom kompaktering.

Beräkningar för hantering av spill och transport hade i uppskattningen för en ekonomiskt lönsam process satts till max 2kr/kg och baserades på inköp av en kvarn. Inga

kompakteringsförsök ingick i den uppskattningen. Ytterligare beräkningar där hänsyn tas till damning som kräver separat rum, samt själva kompakteringspressen gör att priset för hantering och transport snarare kommer att hamna på 4 kr/kg.



Fig24. Pressad och bandad bal.



Fig 25. Närbild på kvarnat och kompakterat kantklipp.

Aktivitet 2: Depolymerisering: effektivisering, rening, hållbarhet

2.1 Studie av processparametrar

Inledning- depolymerisering av industrispill, spännband, textil med tryck och regnkläder.



Fig 26. Rött spännband och resulterande monomer utan (till vänster) och med (till höger) behandling av aktivt kol.



Fig 27. Rutigt mönster som tryckts på polyestertextil och resulterande monomer utan (till vänster) och med (till höger) behandling av aktivt kol.

Depolymerisering av använda, nedsmutsade röda spännband (fig 26) och rutig textil (fig 27) gav missfärgad monomer då den genomfördes enligt tidigare etablerade process. Rening av monomeren med aktivt kol, som tagits fram i examensarbetet som beskrivs nedan, visade sig

kunna avlägsna färgämnen så att vit monomer erhöles. Depolymerisering av regnkläder visade sig ge missfärgad monomer som inte gick att avlägsna med aktivt kol (se fig 28). Utbytet blev i genomsnitt lägre, 55-60% jämfört med 75-80% för övriga material. Detta verkar främst bero på den beläggning som fanns på regnkläderna och som fälls ut på filterpappret efter depolymerisering.

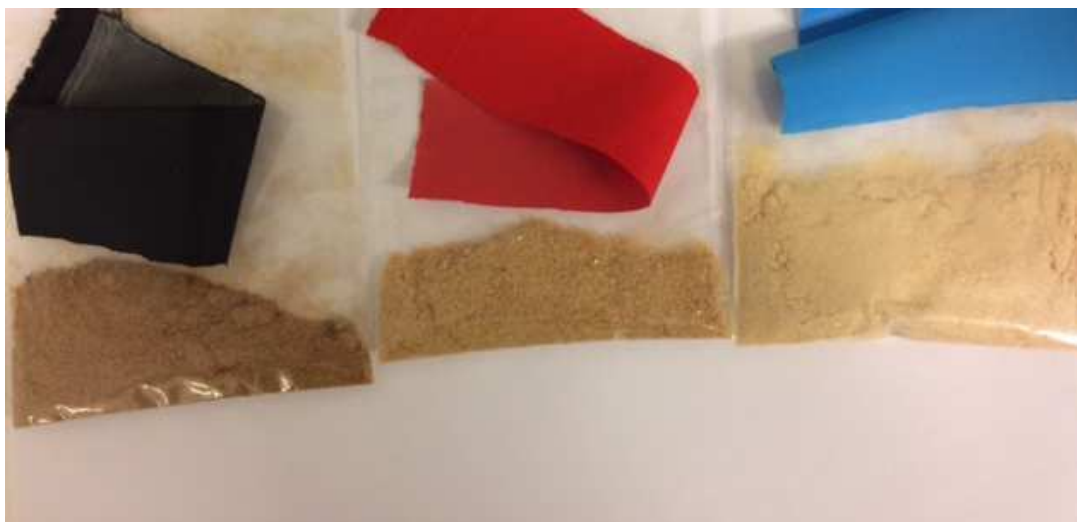


Fig 28. Depolymerisering av regnkläder enligt utarbetad process gav missfärgad monomer där färgämne från tyget troligen brutits ned.

Examensarbete

Resultaten av examensarbetet och depolymeriseringen av förpackningar med kontamineringar visade att en monomer med mycket hög renhet erhöles och att kontaminationer från filmer, lim och etiketter fångades upp på filterpapper i den efterföljande separation av monomer som genomfördes efter depolymeriseringsreaktionen. Avfärgning med hjälp av aktivt kol var möjligt för monomer från både för gröna och svarta förpackningar samt monomer som var missfärgad pga färgat tryck på etiketten (figur 29 och 30).



Fig 29. Missfärgad monomer från grönt tråg (överst) och från färgade etiketter (underst)

Fig 30. Avfärgad monomer, överst från grönt tråg, underst från förpackning med etikett

Avfärgning av textil före depolymerisering

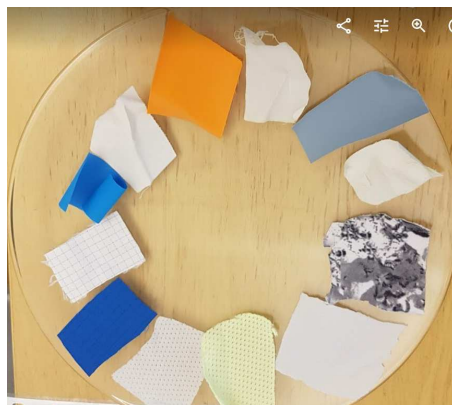


Fig 31. Resultat från temperaturscreening av avfärgning av polyestertextil

Resultaten från temperaturscreening, fig 31, av olika typer av polyestertextil visade att mörkblå textil från sjukvården krävde behandling vid 170°C under 30 min för att avfärgas helt. Något ljusare, mellanblå var avfärgad efter 10 minuter i 150°C. Svart/vitt tryck och gul trikå från sporttopp avfärgades vid 130 resp 150°C under 20 min. Orange resp ljusblå textil avfärgades vid 150°C efter 10 minuter. Av textilproven ovan är orange och mellanblått bitar från regnkläder med en tunn beläggning på insidan



Fig 32. Avfärgning vid 150°C från 0-30 minuter



Fig 33. Avfärgning vid 170°C från 0-30 minuter.

Figur 32 visar att ljus färg, som på gul trikå, avlägsnas lättare än mörka färger, vilket visas av resultaten och även bekräftats av information från litteraturen. I figur 33 syns hur beläggningen på översta provet av mellanblå regnjacka, missfärgas och blir brun vid 170°C. Behandling vid 190°C under 20 min löste upp hela beläggningen så att all kvarvarande textil var vit. Detta gällde även orange prov av samma typ.

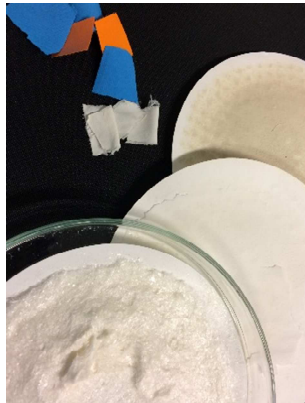


Fig 34. Avfärgade och depolymeriserade prov av regnkläder.



Fig 35. Avfärgat och depolymeriserat prov av sjukhustextil.

Depolymerisering av avfärgade prov av regnkläder (fig 34) visade att vit monomer erhöles efter filtreringar. Första filterpappret samlade en beige förorening, vilket sannolikt består av rester av den tunna beläggning textilen ursprungligen haft. Tidigare utförd IR analys visade att beläggningen innehåller polyester men sannolikt en lågsmältande, vilket innebär att molekylsegment av tex polyetentyp kan förekomma. Depolymerisering av blåfärgad sjukhustextil, som innehåller en tunn kolfiber visas i fig 35. Den invävda kolinnehållande fibern motverkar statisk elektricitet. Resterna av kolfibern samlas, efter depolymerisering, upp på filterpappret och resulterande monomer är vit.

2.2 Rening av etylenglykol (EG)

De prov som analyserades på Recyctec gavs följande provbeteckningar:

Prov A består av ca 33 % EG, har gått genom depolymerisering vid 240°C 2 gånger

Prov B: består av ca 36% EG där EG har varit uppe vid 240°C en gång, använts för att depolymerisera smutsiga vita spännband.

Prov C: består av EG 17 % etylenglykol som innehåller rester av nedbrutet pigment.

Den slutliga renade och koncentrerade glykolen skall vara monoetylenglykol - MEG 97 % (spår av andra glykoler spelar ingen roll), värdet av Hazen max 20, doften ska vara söt och vattenhalten max 3 %, pH (50/50) 6-8 och konduktivitet på renad ej koncentrerad < 10 µS/cm.

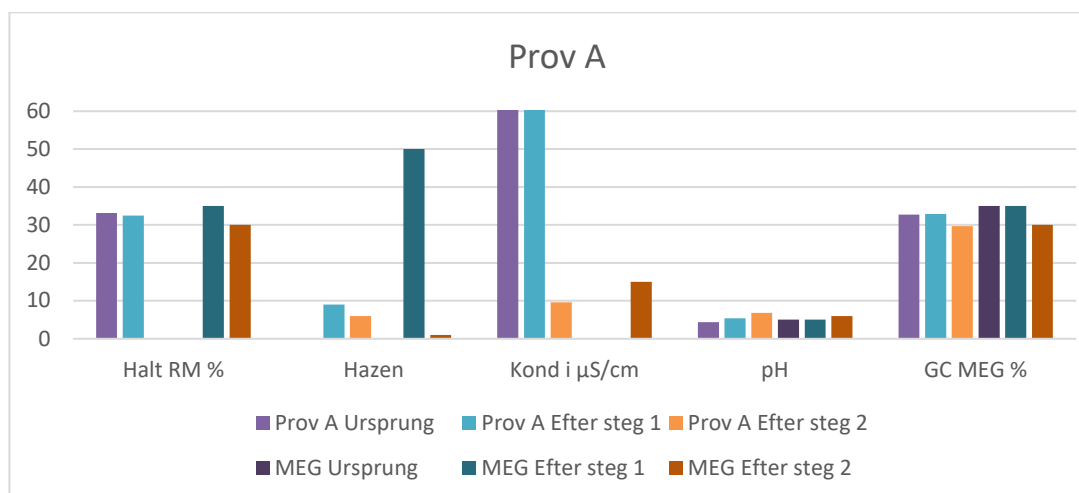


Fig.36 Sammanfattande resultat från analyser av prov A.

Inkomna prov analyserades på lab för att bestämma graden av kontaminering och därmed indikera hur den industriella processen ska styras för varje batch som körs. Mycket föroreningar kan tex kräva större mängder aktivt kol, eller längre tids filtrering. Värdet RM som uppmäts med refraktometer påverkas både av färgen hos etylenglykolen, eventuellt tillsatta färgämnen liksom vattenhalten. Analys med gaskromatograf, GC i diagrammet, anger mängden etylenglykol i provet vilket innebär att man på detta sätt får ett värde på koncentrationen (resten är vatten). Med GC kan man även få toppar i ett spektra som visar om provet innehåller andra glykoler eller andra organiska föroreningar. Hazen är ett värde som uppmäts med spektrofotometer och som måste vara lägre än 20. Rening av EG med aktivt kol fångar ev färgtillsatser och minskar även den tendens till gulhet i vätskan som finns naturligt hos EG som använts. Konduktivitet kommer sänkas i den industriella processens jonbyte. Rening med steg 1 och 2 på lab, visar grovt möjligheten att rena provet till att säljas som Recyctecs återvunna produkt. Verklig rening i produktionen ger högre renhet än vad som kan åstadkommas på lab.

Figur 35 visar resultaten efter reningssteg 1 och 2 som utförts på lab av prov A jämfört med annan återvunnen etylenglykol (MEG) som Recyctec fått in från annan applikation. Konduktiviteten på ursprungligt prov A samt prov A efter steg 1 ligger på ca 600 µS/cm.

- GC Övrigt: Spår av monopropylenglykol (MPG), dietylenglykol (DEG) och trietylenglykol (TEG)
- Färg och lukt vid ankomst : svart-gul,” från ”
- Skaktest : 12 s

Den samlade bedömningen av prov A (figur 36) är att det kommer att vara lätt att rena i Recyctecs anläggning.

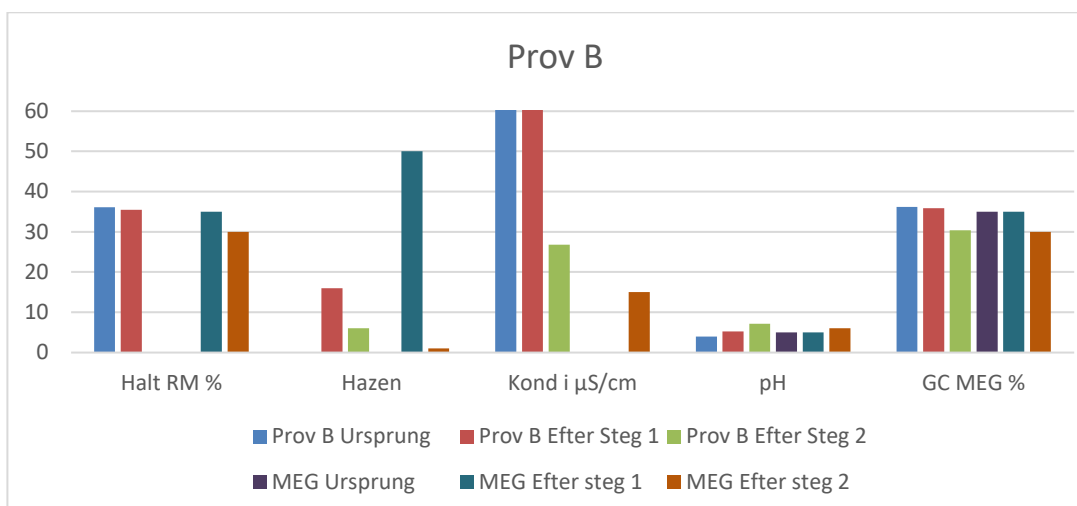


Fig 37. Sammanfattande analyser från prov B

Konduktiviteten hos ursprungligt prov B och efter 1a steget rening var runt 300 µS/cm.

- GC Övrigt: Spår av MPG, DEG och TEG
- Färg och lukt vid ankomst: Bärnstensfärgad, ” från ”
- Skaktest: Lite skum som inte lägger sig

Den samlade bedömningen av prov B (fig 37) är att det kommer att vara lätt att rena i Recytechs anläggning.

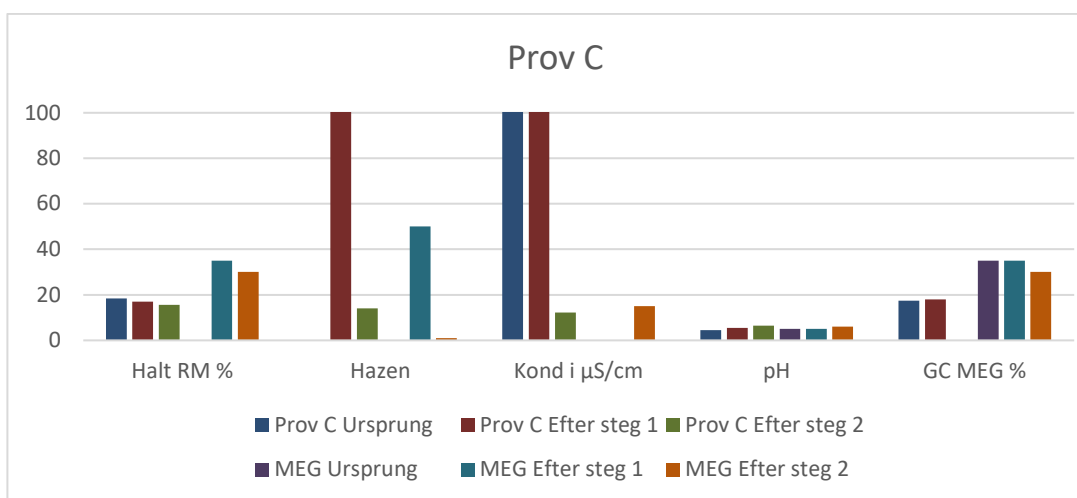


Fig 38. Sammanfattande analyser från prov C

Konduktiviteten hos ursprungligt prov C och efter 1a steget rening var runt 400 µS/cm.

- GC Övrigt: ej utfört
- Färg och lukt vid ankomst : Bärnstensfärgad , starkt ” från ” även efter reningssteget 2
- Skaktest : 34 s

Den samlade bedömningen av prov C (fig 38) är att det går att rena men kommer kräva mer kemikalier, bland annat aktivt kol för att få bort färg och lukt.

Recyctecs labb kan inte efterlikna reningen i nanofiltreringssteget som delvis tar bort lukt. Även processtegen elektrodialys och uppkoncentrering bidrar till doftförbättring. Sammanfattningsvis har EG från depolymeriseringsprocessen relativt låg grad av kontamination jämfört med EG från andra applikationer, och den kommer vara lätt att rena industriellt och kan därför enkelt blandas med övrigt inkommer glykol.

Etylenglykol från avfärgning analyserades separat i slutet av projektet. denna var ej blandad med vatten eftersom den använts för att extrahera pigment från Didriksons regnkläder. Refraktometermätning visade ett värde på 85,2% eftersom provet inte var blandat med vatten men innehöll färgämne (och eventuellt beläggning) som extraherats ur textilerna. Provet späddes med vatten (till 40%) och renades med aktivt kol på Recyctecs labb och efterföljande mätning i refraktometern visade 35,4% och färgtal Hazen 2. Detta värde är godkänt (ska vara < 10) vilket visar att genomförd behandling med aktivt kol renat provet på önskat sätt. Provet har pH 8,27 och uppvisar ingen skumning i skaktest. Etylenglykol från avfärgning kommer sammanfattningsvis att kunna renas i Recyctecs industriella process utan problem.

2.3 Hållbarhetsanalys av processen

Användning av återvunnen etylenglykol

Produktionen av propylenglykol från propylenoxid och vatten med ett utbyte på 95% har, i Europa, i genomsnitt en påverkan med 4,5 CO₂- ekvivalenter /kg glykol (generisk data från EcoInvent). Processerna som inkluderas är råmaterial och kemikalier som använts för produktion, transport av material till produktionsanläggningen, uppskattade utsläpp till luft och vatten från produktionen samt uppskattat energibehov i anläggningen.

Produktionen av etylenglykol genom oxidation av etylenoxid leder till produktionen av 1kg av tre produkter: monoetylenglykol - MEG (även kallat bara etylenglykol), dietylenglykol – DEG och trietylenglykol- TEG, och har i Europa en genomsnittlig miljöpåverkan av 1,8 kg CO₂ ekvivalenter/kg vätskeformig glykol. (generisk data från Eco Invent). Råmaterial, energikonsumtion och emissioner modelleras med litteratordata. Infrastruktur inkluderas med ett standardvärde.

En jämförelse med jungfrulig glykol (etylenglykol och propylenglykol) och återvunnen glykol visas i figur 39. Klimatpåverkan kommer att bero på hur elgenereringen går till, vilket gör att en jungfrulig glykol som tillverkats i Sverige skulle kunna ha lägre påverkan, då vi har mycket vattenkraft jämfört med övriga Europa. Resultaten visar att användning av Recyctecs glykol sparar mellan 1,5 och 4 kg CO₂ ekvivalenter jämfört med jungfrulig glykol.

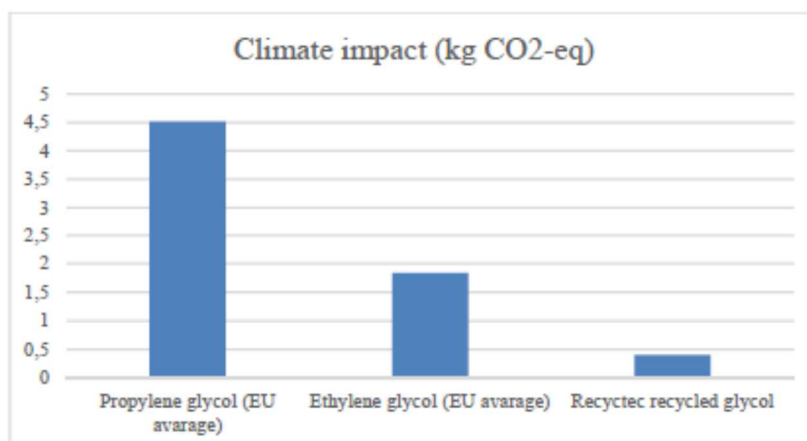


Fig 39. Jämförelse av klimatpåverkan av glykolen från nyråvara och Recyctecs återvunna glykol.

Fokus i denna LCA har varit återvinningsprocessen på Recyctec. Studien inkluderar inte insamlingen av glykol och inte heller användningsfasen. Användningen av aktivt kol i reningsprocessen har den största klimatpåverkan. Det aktiva kolet kommer från skal av kokosnötter som är en restprodukt vid produktion av kokosnötsolja. Även om det är en restprodukt genomgår det en energikrävande process för att aktiveras och bidrar därför med klimatpåverkan. Dock är den totalt sett ändå lägre än produktionen av jungfrulig glykol.

LCA för processen i labbskala

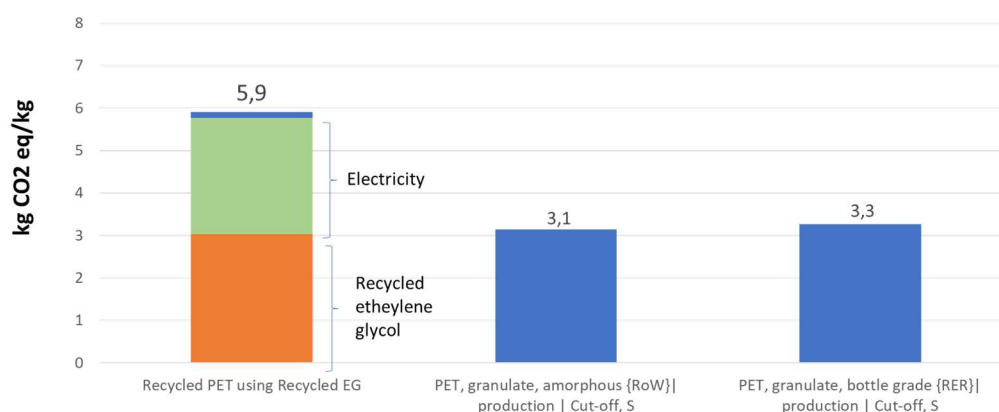


Fig 40. Klimatpåverkan från återpolymeriserad PET med användning av återvunnen etylenglykol tillverkad enl data för labbskala, i jämförelse med industriellt tillverkad PET.

Figur 40 visar klimatpåverkan för framställning av PET enligt data från labbskala jämfört med data från databasen EcoInvent och siffror framtagna av Plastics Europe. Även om klimatpåverkan för metoden i labbskala är betydligt högre än för industriell tillverkning är värdet ändå bra och i samma storleksordning. Användningen av återvunnen glykol är en orsak till en relativt låg klimatpåverkan för labbskaleprocessen. Energiåtgången för labbskala baseras på effekten hos värmare,

reaktor, pump etc och inte på den verkliga energiförbrukningen. Detta ger ett högra värde för energiförbrukningen än i ”verkligheten”. Vidare har utrustningen inte isolerats och energiförbrukningen inte optimerats.

Figur 41 visar resultatet av LCA för framställning av 1 kg återpolymeriserad PET från polyesteravfall. Siffrorna är baserade på LCA i labbskala. Tjockleken på strecken i figuren visar det relativa bidraget till energiförbrukningen. Största bidraget kommer från energiåtgången för depolymerisering, därefter polymerisering samt energiåtgången för återvinningen/reningen av etylenglykol.

Följande rekommendationer kan göras utifrån den LCA som genomförts:

- Öka energieffektiviteten vid uppskalning; förbättra isolering och energiåtervinning i processen
- Använd energikällor med låg klimatpåverkan (låg CO₂)
- Undersök möjligheterna att använda mindre mängd etylenglykoleller återanvänd direkt 2-3 gånger före rening

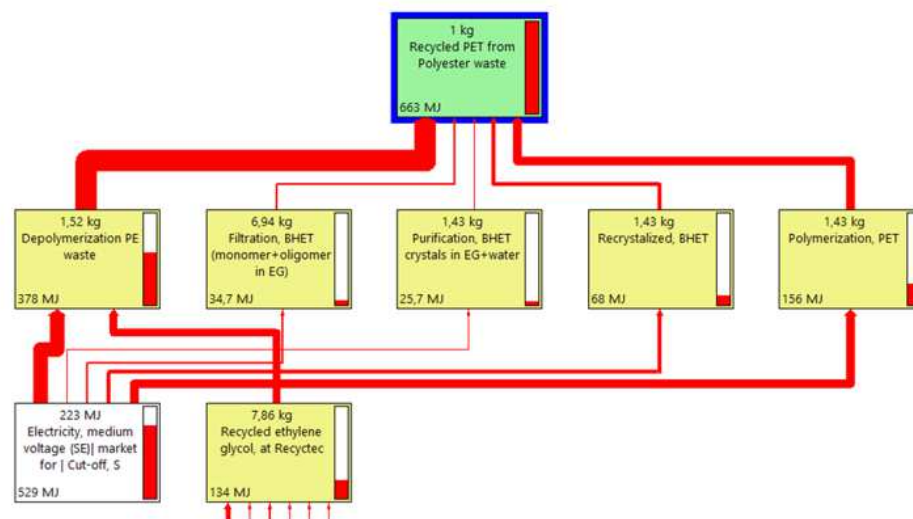


Fig 41. Primär energiåtgång för tillverkning av återpolymeriserad polyester baserad på polyesterspill och återvunnen etylenglykol.

LCA för processen i pilot/industriell skala

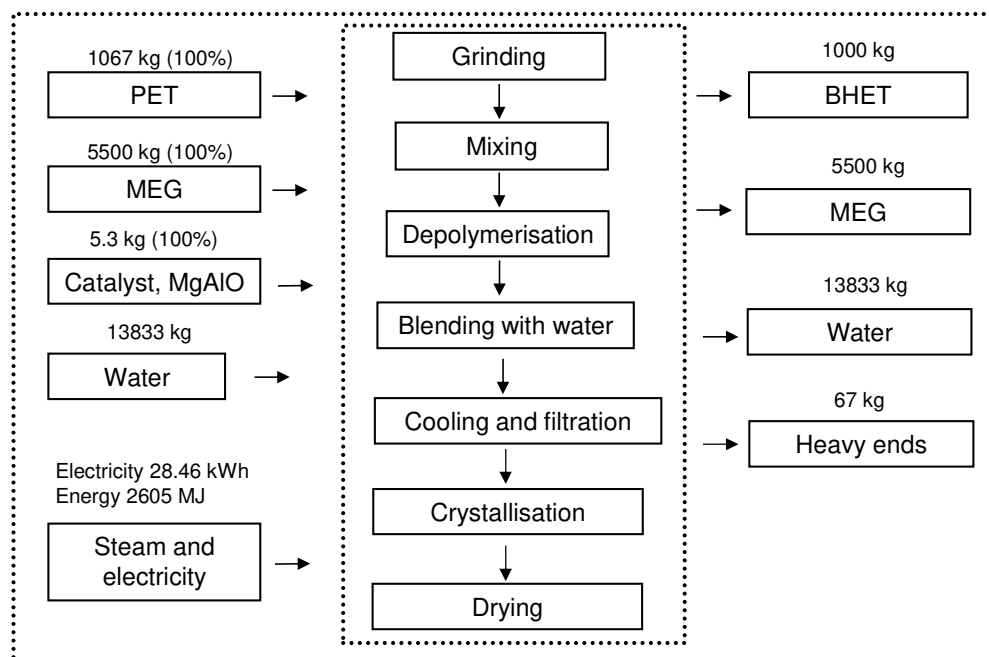


Fig 42. System boundaries for BHET production

Figur 42 visar systemgränserna för BHET produktionen i industriell skala. För produktion i industriell skala förbrukas 2605MJ till 1000kg BHET, dvs 2,6 MJ/kg. Denna siffra kan jämföras med resultatet från den LCA som utförts för BHET i labbskala där figur 40 visar att det förbrukas 378 MJ för 1,52 kg BHET dvs 249 MJ/kg. Produktion i industriell skala ger alltså en energiförbrukning som är ca 100 gånger lägre än den i labbskala. Ett utkast på en framtida klimatdeklaration för BHET producerad av Perstorp år 2022 finns i bilaga D. I korthet beskrivs följande för den funktionella enheten 1 kg BHET: BHET produceras av Perstorp AB i Stenungsund in Sverige. Produkten är ett vitt kristallint pulver med molekylvikten 254,24 g/mol och CAS nummer 959-26-2 och den kemiska formeln $C_{12}H_{14}O_6$. BHET. BHET är en monomer som kan användas i färgformulering, och för syntes av

I korthet beskrivs följande för den funktionella enheten 1 kg BHET: BHET produceras av Perstorp AB i Stenungsund in Sverige. Produkten är ett vitt kristallint pulver med molekylvikten 254,24 g/mol och CAS nummer 959-26-2 och den kemiska formeln $C_{12}H_{14}O_6$. BHET. BHET är en monomer som kan användas i färgformulering, och för syntes av syntetiska smörjmedel och mjukgörare. Klimat deklARATIONEN är "cradle-to-gate" och visas i figur 43. Av tabellen framgår att produktionen av BHET från återvunnen PET ger upphov till 0,5 kg CO_2_{eq} /kg BHET (Global Warming Potential, GWP, 100 years). Detta kan jämföras med beräkningar för fossilbaserad BHET (som producerats från tereftalsyra (TPA) och etylenglykol, som ger upphov till 1,8kg CO_2_{eq} /kg BHET. Detta innebär att monomer baserad

på återvunnen PET ger upphov till koldioxidutsläpp som är 72% lägre än då monomeren är fossilbaserad.

Impact Category/Resource input	Equivalent unit	Impact (Mass allocation)
Abiotic depletion potential (ADP elementary)	kg Sb-eq./kg	$9,4 \cdot 10^{-7}$
Eutrophication potential (EP)	kg phosphate-eq./kg	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Human toxicity potential (HTP)	kg 1,4-DB-eq./kg	0,6
Ozone depletion potential (ODP)	kg CFC-11-eq./kg	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Photochemical ozone creation potential (POCP)	kg ethane-eq./kg	$7,2 \cdot 10^{-5}$
Global warming potential (GWP, 100 years)	kg CO ₂ -eq./kg	0,5
Acidification potential (AP)	kg SO ₂ -eq./kg	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Fresh water aquatic ecotoxicity	kg 1,4-DB-eq/kg	2,5
Marine aquatic ecotoxicity	kg 1,4-DB-eq/kg	$1,3 \cdot 10^4$
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DB-eq/kg	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Fig 43. Resultat från ett utkast för klimatdeklaration för Perstorps produktion av 1 kg BHET år 2022.

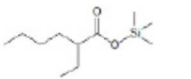
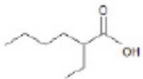
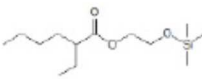
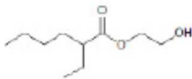
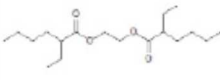
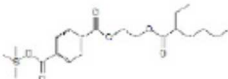
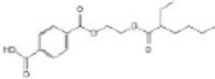
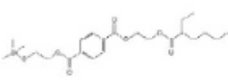
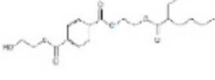
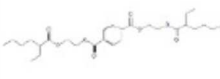
Aktivitet 3: Syntes av mjukgörare – Perstorp

BHET är inte löslig i 2-EHA vid rumstemperatur men vid ca 80°C är BHET helt löst. Reaktionen tar ca. 20 timmar för att gå hela vägen. Resultatet är en brun/grå eller vit pasta vid rumstemperatur, där färgen beror på startmaterialet, batchen med BHET från virgin PET gav helt vit produkt.

Analys utfördes med GC-MS för att se vilka kemiska komponenter som fanns i slutprodukten. Detta visade att den sökta reaktionen med BHET + 2*2-EHA händer men även reaktion där 2-EHA reagerar med sig själv med. Exempelresultat på syntes 19alaB4 som skickades till Tarkett kan ses i tabell 4.

Tabell 4. Resultat från analys med GC

Summary of area% and identification of peaks.

Identity	RT ₁₁₀ (min)	Molecular weight from PCI	Silylated Structure	Original Structure	Area %
1	4.04	216			13.55
2	6.15	260			0.23
3	8.11	?	?	?	0.13
4	8.75	314	-		23.26
5	9.98	?	-	-	0.51
6	11.40	408			5.13
7	12.37	452			0.73
8	14.41	506	-		53.87
9	16.09	?	?	?	1.65

Tabell 4 visar identifieringen av toppar i spektrat från GC. Önskad struktur på mjukgöraren (id 8) utgör ca 54% av allt material. Lättflyktiga substanser som id 1 och 4 behöver tas bort från mjukgöraren. Detta testades i liten skala och fungerade då produkten behandlades med en ström av kvävgas.

550 g av mjukgöraren BHET 2-EHA levererades som det första provet till Tarkett för inblandning i PVC och utvärdering i deras lab.

En andra batch som renats från lättflyktiga ämnen levererades till Tarkett för utvärdering.

Syntetiska smörjmedel

Syntetiska smörjmedel används i smörjoljor för turbiner, hydraulvätskor, för metallbearbetning, i kylskåp, transformatorolja mm. Perstorp har ett stort antal produkter på marknaden. Utvärderingen av estrar baserade på BHET ställer krav på produktens renhet och den måste komma upp till 95-96%. Det är den största utmaningen i dagsläget, att uppnå tillräcklig renhet. För att kunna utvärderas praktiskt måste BHET estrar syntetiseras och karakteriseras. Viktiga parametrar att karakterisera är syrtal (mg KOH/g), hydroxyl värde (mg KOH/g) viskositet vid 23°C (mPas), flyktighet (mass förlust vid Noack time), %, och torrhalt, > 99%.

Patentsökning visar att det finns tre patent som beskriver BHET 2-EHA i syntetiska smörjmedel men dessa patent baseras på syntes med halider, vilket inte kommer vara det koncept som Perstorp utgår ifrån.

Aktivitet 4: Polymerisering och kedjeförlängning

4.1 Polymerisering från BHET med olika grad av renhet samt processparametrar

Tabell 5. Polymeriserade varianter av monomeren BHET

	Iv (dl/g)	färg
Sigma Aldrich	0,741	
Nyråvara RT20	0,749	
Industrispill 1	0,724	
Industrispill 2	0,658	

Polymerisationen av BHET styrs bla genom tid, temperatur och tryck men resultatet under reaktionen avläses enbart genom resulterande vridmoment som indikerar hur långt reaktionen gått. Då polymerisationen fortskrider och kedjelängden hos polymeren ökar, så ökar även viskositet och hela massan blir trögare att röra om. Då vridmomentet inte ökar längre har reaktionen avslutats och längre uppehållstid i reaktorn, vid hög temperatur kan istället ge nedbrytning av polymeren.

De första polymeriseringarna gav relativt högt Iv, ca 0,7 g/dl, vilket ses i tabell 5. Iv på 0,7 g/dl anses högt då ingen efterföljande (solid-state) behandling genomförts för att öka kedjelängden. Resulterande polymer var också mörk till färgen, vilket kan bero på för hög reaktionstemperatur och för lång tid i reaktorn. Mörk färg är inte önskvärt med avseende på möjligheten att färga polyestern vit. Reaktionen för industrispill 2 (kristalliserad 2 gånger) styrdes med något lägre temperatur och något kortare tid, dvs reaktionen avbröts vid lite lägre vridmoment än tidigare. Detta resulterade i lägre Iv och även ljusare färg.

För att utvärdera de termiska egenskaperna på de polymeriserade materialen användes DSC. DSC kan ge information om smälttemperatur, glasövergång och kristallinitet. För att utesluta eventuella olikheter i plasternas termiska historia värms först plasten upp till smälta och kyls sedan kontrollerat (5°C/min) ner till rumstemperatur i DSC:en. Smälttemperaturen på de olika material skiljer sig något (tabell 6), där materialet som depolymerisats från referensmaterialet (RT20) hade den högsta smälttemperaturen på 254 °C. Materialen som polymeriserats från Sigma och Industrispill 1 hade något lägre smälttemperatur, 248°C respektive 244°C. De här två materialen verkar ha liknande termiska egenskaper, både kristallinitet och smältpunkt. Det förefaller alltså som att en kristallisation är tillräcklig för att få till bra termiska egenskaper. Smälttemperaturen för PET beror på många faktorer och en viktig faktor är molekylvikten. En högre molekylvikt ger generellt en högre smältpunkt då det finns flera långa kedjor som kan bilda stora kristaller med högre smält punkt. Men en hög

molekylvikt kan också generera en lägre smältpunkt, eftersom kortare molekylkedjor kommer att ha lättare att röra sig i kan därför hinna bilda stora kristaller. Slutsatserna som kan dras från DSC är att alla de återpolymeriserade materialen har en smältpunkt och kristallinet som är lik virgin material.

Tabell 6. Resultat från DSC mätningar från återpolymeriserade material. Virgin RT-20 är referensmaterial och har inte blivit depolymererat.

Material	T _g	Kristallisation		Smältning	
		Delta H (J/g)	T °	Delta H	T
Virgin RT-20	79,52	46	205	46	257
Jaba 1x krist	71,74	38	190	36	244
RT-20	78,22	43	197	41	254
Sigma	78,12	41	211	38	248
Komponderad T-shirt	76,32	43	212	42	236
Repolymeriserad T-shirt	-	41	201:183	38	238

4.2 Kedjeförlängning

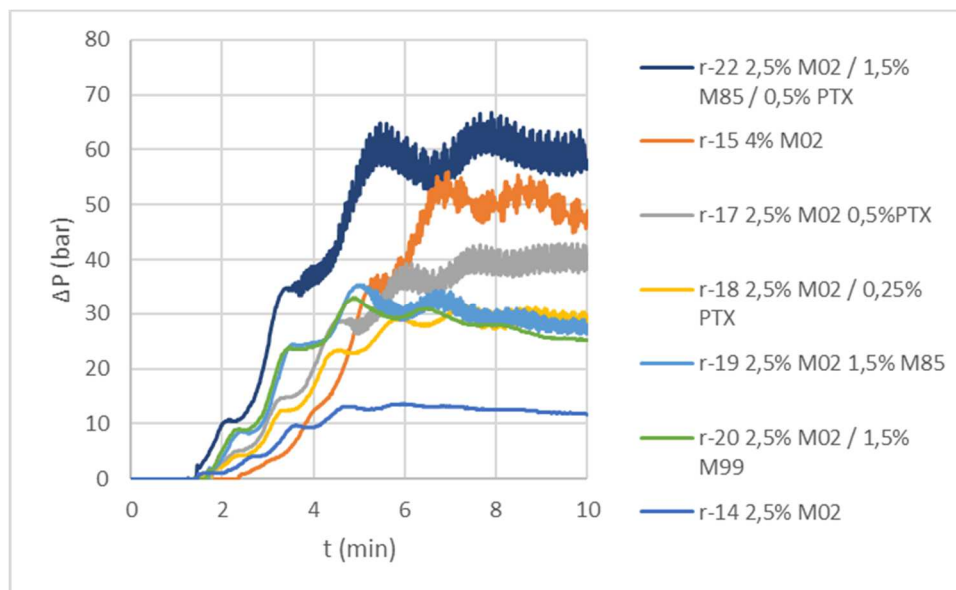


Fig 44.. Tryckupbyggnad i microextruder under reaktiv extrudering med grenad kedjeförlängning. R-14, r-20 osv är numerering på olika experiment.

Förgrenad kedjeförlängning är en av de åtgärder som påverkar smältstyrkan hos PET, vilket är nödvändigt för applikationen skumning. Additiv baserade på tetrakarboxylsyra är de bland de vanligaste och pyrometallisk dianhydrid (PDMA) är den allra vanligaste av dessa. En tillsats av 2,5% M02 innehållande PDMA användes i alla försök. Ytterligare tillsatser har

använts för att förstärka effekten av PDMA. Avsikten med flerfunktionella tillsatser är att förutom tryckuppbyggnad (som orsakas av högre molekylvikt) kontrollera graden av syrafunktionalisering i PET och få olika nivå på smältans stabilitet och mekaniska egenskaper i det slutliga materialet.

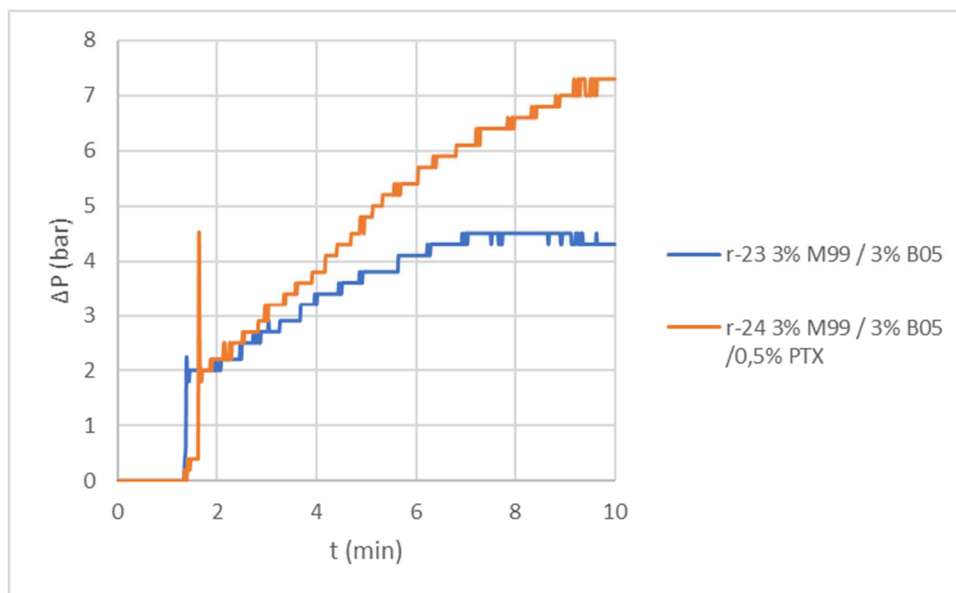


Fig 45. Tryckuppbyggnad i microextruder under reaktiv extrudering med rak kedjeförlängning.

Beroende på applikation kan det vara önskvärt att öka molekylvikten hos PET genom enbart rak kedjeförlängning. Detta gäller t.ex. om man vill uppnå hög kristallinitet. En kombination av två kopplingsagenter, selektiva för hydroxyl resp karboxyl-ändgrupper valdes för att öka graden av linjär dvs rak kedjeförlängning. Additivet PTX har tillsatts till batch r-24. Detta ökar tryckuppbyggnad och PTX förväntas ha bidragit till raka kedjor (se figur 44 och 45)

Smältviskositeten hos åter-polymeriserad PET med $I_v = 0,5$ dl/g kan ökas dramatiskt genom grenad kedjeförlängning och reaktiv extrudering. Resultat från I_v mätningar väntas men själva konceptet tillåter en uppgradering av materialet som gör det möjligt att möta de processkrav som finns för ett stort antal applikationer. Höga tillsatser i denna studie visar potentialen och optimering krävs för enskilda applikationer.

För linjär kedjeförlängning förväntas att en lämplig balans mellan koncentrationen av ändgrupper i polymeren och koncentrationen av additiv ytterligare ökar effekten. Tiden för matning av material i figur 44 är knappt två minuter och tiden för att fullt utveckla effekten av kedjeförlängning tar 3-5 minuter under förhållandena i försöket. Längre reaktionstid observeras i figur 45. Längre reaktionstid krävs i vanligtvis i kommersiella extruderingslinjer, och om en snabb enkelskravsprocess används kan det vara nödvändigt med en för-komponering för att fullt ut aktivera tillsatserna.

Kedjeförlängningsförsöken är ett intressant exempel på hur en alternativ och mer lättillgänglig process kan användas för att bredda applikationsområdet för åter-polymeriserad PET utan att dyr solid-state utrustning krävs.

Aktivitet 5: Framtagning och utvärdering av prototyper

5.1 Utvärdering av mjukgörare i applikation

Resultaten från Tarketts utvärdering av första batchen mjukgörare BHET-2EHA finns i sin helhet i Appendix B. Nedan visas en sammanfattning av de viktigaste resultaten. Tabell 6 visar testresultaten för VOC provningen. Resultaten visar att det kommer en betydligt större mängd flyktiga ämnen från RISE prov, dvs BHET-2EHA syntetiserad av Perstorp, än från Tarketts egen referens. Resultaten kommenteras med att 2-ethyl hexanoic acid utgör 86,6% av TVOC, total volatile organic compounds. De övriga substanser som har detekterbar mängd flyktiga ämnen syns i tabell 7. Slutsatserna som dras av testningen sammanfattas enligt följande:

Tabell 7. Resultat från VOC test av mjukgörare i PVC.

Emissions	Normal GRBL Reference Sample ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)	RISE Sample w. new plasticizer ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)
TVOC *	< 5	66,6
2-ethyl Hexanoic acid	-	57,7
Fumaric Acid 6-chlorohexyl ethyl ester	-	3,5
3-pyrrolidinecarboxylic acid, 1-methyl-4-ethyl-2-(1,1-dimethylethyl)-5-oxo-, (1,1-dimethylethyl) ester	-	3,2

* Integrating only peaks $>5\mu\text{g}/\text{m}^3$ according to EN16516 and ISO 16000-6 2012 and $t_r < 20\text{min}$.

- Värmestabiliteten behöver förbättras. Labtester visar att stabiliteten är ok då 10 phr epoxiderad sojabönsolja tillsatts
- Hög nivå på TVOC
- Högre mängd av RISE mjukgörare krävs för att få samma viskositet och hårdhet som Tarketts standard.
- Det ryker vid blandning på valsverk. Andningsmask krävs för att utföra test av dynamisk värmestabilitet

Utvärdering av batch nr 2 av mjukgöraren som skickats till Tarkett, uppvisade tendens till vidhäftning på valverket vid bearbetning med PVC och vilket inte hade någon uppenbarlig förklaring. Ytterligare utveckling och analys krävs.

5.2 Smältspinning av åter-polymeriserad polyester

Tabell 8. visar resultat från mekanisk testning i Vibrodyn av smältspinna polyester filament.



Fig 46 Vibrodyn för mekanisk testning av multifilament med filamentet inspänt



Fig 47. Klips med infäst multifilament för testning.

Tabell 8. Resultat från mekanisk provning av smältspunna multifilament

Prov	Titer – vikt per längdenhet (dtex= g/10km)	Töjning (%)	Tenacity - brottstyrka(cN/tex)
Sigma Aldrich – 240 ppm Sb ₂ O ₃	5,15 ± 1,14	33,04 ± 11,88	33,57 ± 2,74
Återvunnen polyestertrikå – extern polymerisering (utländskt institut)	3,31 ± 0,32	72,03 ± 11,68	28,52 ± 3,42
Industrispill National Högsäter, kristalliserad 1 gång – 240 ppm Sb ₂ O ₃	3,36 ± 0,45	56,97 ± 9,97	37,02 ± 3,26
Industrispill National Högsäter, kristalliserad 2 gånger – 240 ppm Sb ₂ O ₃	3,26 ± 0,66	70,37 ± 13,13	23,90 ± 4,85
Kommersiell polyester för nonwoven		37	47

Töjningen är generellt högre och brottstyrkan lägre för de åter-polymeriserade filamenten än för den kommersiella. Det är inte uppenbart vad detta beror på då Iv-talet är på lämplig nivå och inte skiljer sig nämnvärt mellan de olika proven. Det finns dock betydligt fler analyser som kan behöva göras både på monomeren och den PET som återpolymeriserats. Bland de analyser som kan behöva göras på PET återfinns syratalt, molekylvikt, molekylviktsfördelning och askhalt.

Figur 48 visar en vanlig defekt i tvistat polyestergarn. Defekterna gav upphov till att det lättare uppstår garnbrott och hål i trikån (se figur 49). Stickning på maskiner med färre spolar underlättade processen då det därigenom uppstod färre garnbrott.



Fig 48. Defekt i tvistat polyestergarn för stickning.



Fig 49 Stickad polyester av återvunnen trikså.

Figur 50 visar väv med väften av återpolymeriserad polyester (BHET från National Högsäter, kristalliserad 2 gånger) baserad på smältspunna multifilament. Tvättning i 90°C, fig 51, visar att väven krymper ganska kraftigt, 19%, vilket kan vara kopplat till att multifilament inte eftervärmats vid smältspinning, något som normalt görs i produktionsutrustning.

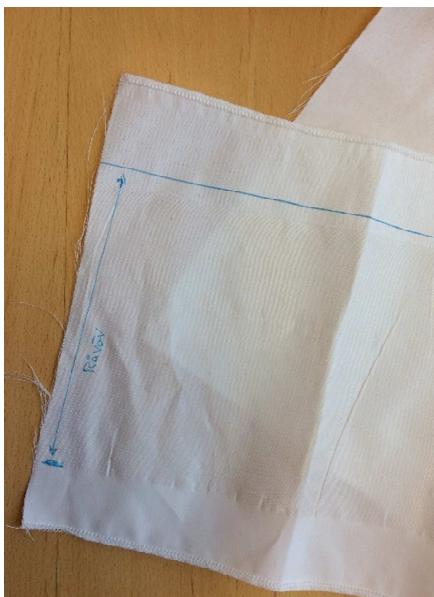


Fig 50. Väv från FOV Fabrics med återvunnen polyester i väften.

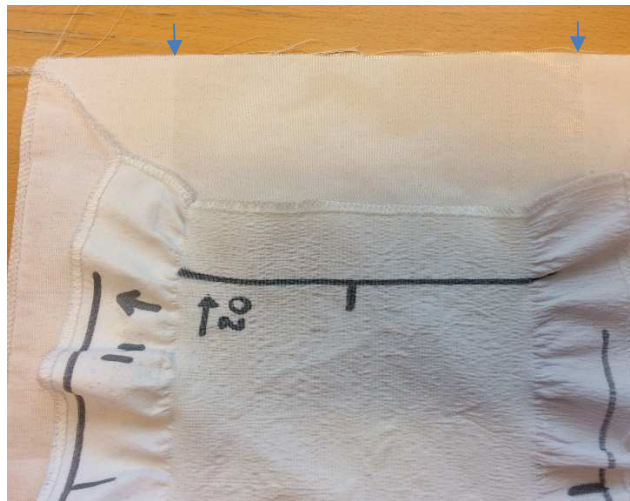


Fig 51. Resultat efter krympprovning av väv tvättad i 90° C.

Fig 52 och 53 visar vävprov efter rivhållfasthet och resultatet i diagram som kraft mot förflyttning. Rivhållfastheten testades både för varp, 28 N, och väft, 23 N. Det är inte en dramatisk skillnad mellan dessa värden, vilket visar att en relativt homogen väv erhållits och att skillnaden mellan varp och väft inte är så stor.

Prov efter draghållfasthet och resultat i diagram visas i fig 54 och 55. Resultatet visar en maxkraft på 460N och 59% töjning vid maxkraft. Detta är relativt normala värden för en

”standardväv” av polyester. Här avses då polyesterväv för plagg och inte någon applikation som kräver speciell styrka.

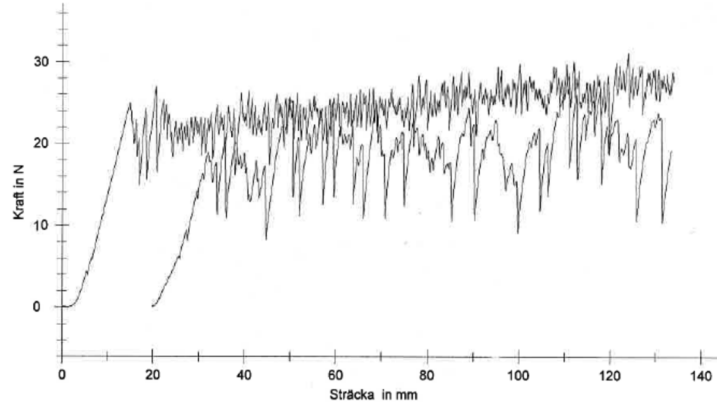
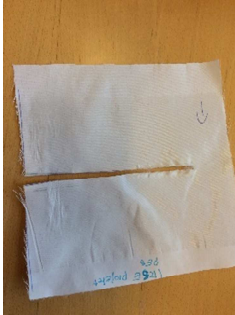


Fig 52. Prov efter test av rivstyrka.

Fig 53. Resultat av testning av rivhållfasthet enligt byxmodellen DIN EN ISO 13937-2

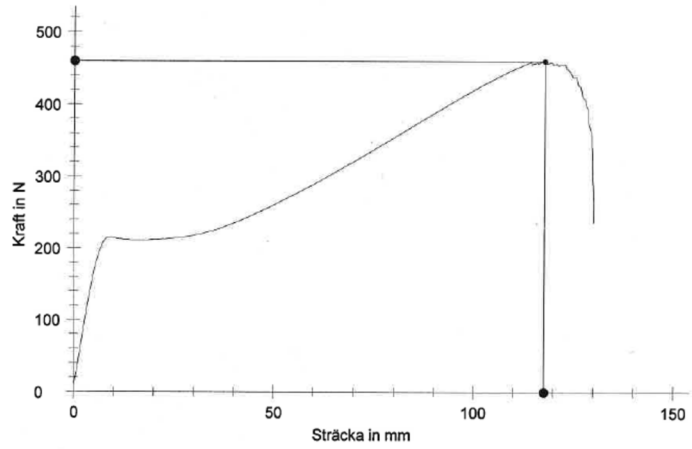


Fig 54. Prov efter test av draghållfasthet.

Fig 55. Resultat av test av draghållfasthet

Aktivitet 6: Projektledning, resultatspridning, framtid

Framtidsdiskussioner

En större anläggning för depolymerisering kommer att vara del av en processkemisk industri och råvara, dvs industrispill, polyesteravfall eller postkonsument PET förpackningar behöver förberedas dvs tvättas eller komprimeras före ankomst till depolymeriseringsanläggningen. En större pilotanläggning eller mindre industriell anläggning utgår principiellt från de steg som används i labbskala men med ökad processkemisk effektivitet då tex värmeväxling kan tillämpas. Storskalig filtrering kan ske tex i filterpressar och för omkristallisering finns flera olika utrustningar. Det exakta valet för processens utformning, utgår bl a från om det finns befintlig utrustning som kan återanvändas, liksom övriga processflöden som kan användas för kylning/värmning.

Från genomförd LCA (Perstorp) framgår att en framtida produktion av mjukgörare eller PET baserad på BHET kommer att vara miljömässigt hållbar och fördelaktig jämfört med fossilbaserad råvara. Det finns också betydligt fler applikationer för BHET som additiv, tex i färg och som råvara för syntetiska smörjmedel, och dessa har stor potential att utvecklas med en produktion i Sverige.

Ett DEMO projekt, som följd av detta innovationsprojekt, kommer att ha det övergripande målet att bidra till en hållbar materialförsörjning vilket innebär ökad och mer hållbar materialåtervinning. Projektets inriktning blir att skala upp hela kedjan från råvara till produktion till applikation för en cirkulär materialanvändning. Mer specifikt innebär det att tillgängliggöra stora volymer av industriellt polyesterspill, specifika strömmar av polyesteravfall samt post-konsument förpackningar av PET som ska utgöra råvara för BHET produktion i Sverige. Ytterligare mål handlar om att fler partners testar BHET som råvara och additiv för tex färgproduktion och syntetiska smörjmedel. PET framställd av BHET ska också testas framställning av polyesterfiber för textila applikationer.

För att förbereda en ansökan kommer förutses följande uppgifter:

- Undersöka tillgängliga volymer av råvara (post-konsument PET förpackningar och polyesteravfall från verksamhet resp industrispill) i Sverige/Skandinavien som kan samlas in och förbehandlas för depolymerisering.
- Bygga upp konsortium och omfattning av projektet. Hitta partners intresserade av BHET som råvara, eller additiv, samt partners som vill använda BHET baserad PET/polyester som råvara i sin produktion.
- Undersöka möjligheterna att depolymerisera minst 50kg BHET för att kvalitetssäkra olika typer av råvara samt partner för pilotskalaproduktion av PET (ca 50kg) med kvalitet för polyesterfiber och förpackningar.

Diskussion av resultat i relation till projektmål

1. *Utforma en effektiv råvaruhantering och process för depolymerisering .:*
 - a) *Föreslå förbehandling så att 70% av kommunalt insamlade post-konsumentförpackningar av PET är tillräckligt rena för att depolymeriseras.*

Alkalisk tvätt av PET förpackningar , enligt den process som idag används för flaskor, förutses vara tillräckligt effektiv för att förbereda PET förpackningar för depolymerisering. Idag kan ca 30% av insamlade PET förpackningar gå till mekanisk återvinning, vilket lämnar övriga 70% tillgängliga för mekanisk återvinning, dock ej de 3% som utgörs av svarta PET förpackningar. Ytterligare information om fördelen med transparenta förpackningar är nödvändigt. Det är alltså inte själva förbehandlingen av förpackningarna i detta fall som gör att målet med 70% uppnås, utan kompletterande åtgärder.

- b) *För produktion där kantklipp uppstår, designa hantering av spill inklusive transport så att kostnaden inte överstiger 2 kr/kg.*

Kompakteringsförsök visade att packningsdensiteten för industrispill av polyester kunde 4-dubblas, vilket innebär att transporterna inte kommer att begränsas av volym utan av vikt. Detta ger högre kostnadseffektivitet och materialet är förberett för depolymerisering. Målet sattes vid en marknadsmässig uppskattning under förstudien. Resultat från innevarande projekt visar att en separat lokal måste byggas pga damning under malningen av spillet. Dessutom tillkommer en kompakteringsanläggning. Detta gör att hantering + transport snarare hamnar kring 4 kr/kg. Det kan finnas marginal för lönsamhet trots detta men en lagstiftning mot förbränning är förmodligen den faktor som skulle påskynda lönsamheten för depolymeriseringen av industriellt kantklipp av den typ som kommer från National Högsäter. Det absoluta värdet i målet har inte uppnåtts men värdet (siffran) kan också vara föremål för förändring.

- c) *Rena etylenglykol så att minst 80% av den mängd som används för varje sats kan återföras. Resterande 20% ska kunna användas för annan applikation.*

Resultaten vid försök av rening/återvinning av etylenglykol efter depolymerisering visar att 100% av etylenglykolen kan renas, även den som varit kontaminerad av färgämnen. Dessutom kunde etylenglykolen användas för depolymerisering två gånger utan att renas emellan. Detta ger en ökad energibesparing. Målet har uppnåtts.

- d) *Ta fram förslag på design av pilotanläggning för depolymerisering samt vem som kan/bör driva den*

Det har konstaterats i diskussioner ovan att design av en depolymeriseringsanläggning kopplas starkt till vem som ska äga och driva anläggningen. Utifrån resultaten och diskussionerna i detta projekt föreslås Perstorp som den part som kan ta det ansvaret. Det bör betonas och har visats i detta projekt att industri och samhälle med gemensamma ansträngningar kan skapa hållbart materialutnyttjande. En anläggning för produktionen av BHET kommer inte enbart att gynna Perstorp utan hela värdekedjan, där efterfrågan på återvunnet råmaterial (med hög kvalitet) ses öka alltmer. En detaljerad design för pilotanläggningen är inte relevant att ta fram eftersom flera faktorer, såsom möjligheten till återbruk av befintliga/avställda utrustningar, inte rymts inom detta projekt.

2. *Utveckla syntesen av mjukgörare med avseende på utbyte och renhet från dagens 80% så att den blir termiskt stabil vid inblandning i PVC*
 - *Utvärdera långtidsegenskaperna på PVC formuleringar med nya mjukgörare enligt standarder och krav för golvmattor*
 - *Undersöka möjligheter för syntes av estrar för applikationer inom segmentet syntetiska smörjmedel*

Målet avseende högre renhet än 80% gällde den molekylstruktur som syntetiserats i förstudien. I befintligt projekt valdes en alternativ molekylstruktur, BHET- 2 EHA. Tillsats av epoxiderad sojabönsolja har gjort produkten termiskt stabil men högre renhet skulle ytterligare höja temperaturstabiliteten.

Långtidsegenskaperna har visat sig goda men VOC har vid testning visat sig vara alltför hög. Ytterligare produktutveckling är därför nödvändig. För uppskattning av måluppfyllelse hänvisas till diskussioner ovan.

Möjligheten att ta fram syntetiska smörjmedel baserat på BHET är god men kräver hög renhet hos den syntetiserade estern, vilket även krävs för mjukgörare. Det krävs ytterligare höjning av renheten i produkten för att kunna använda den i slutligt formulerade smörjmedel. det finns inga IPR hinder för den teknik som Perstorp använder för syntes.

3. *Undersöka hur återpolymeriserad polyester påverkas av renheten på monomeren från depolymeriseringen genom att polymerisera minst tre olika grader av renad monomer som utvärderas i lämplig applikation*
 - *Testa återpolymeriserad polyester med och utan kedjeförlängare i minst två olika applikationer för att utvärdera påverkan av kedjeförlängning*

Utvärderingen av mekaniska egenskaper hos polyester filament baserade på kommersiell monomer samt monomer som kristalliserats en resp två gånger uppvisar endast marginella skillnader. Utifrån dessa resultat kan man dra slutsatsen att depolymeriseringen är en stabil repeterbar process som ger monomer med hög renhet, och som lämpar sig för fortsatt polymerisering.

Återpolymeriserad polyester har analyserats efter kedjeförlängning med olika tillsatser och resultaten visar en kvalite som lämpar sig för skumning. Polyester som genomgått reaktiv extrudering med tillsats för rak kedjeförlängning har också visat sig lämpad för smältspinning. Kedjeförlängning är en metod för att bredda applikationsmöjligheterna för återvunnen polyester.

Resultatens betydelse för utveckling av innovationsområdet resurs- och avfallshantering

Resultaten visar att för industriellt polyesterspill kan vissa investeringar krävas, tex utrustning för storleksreducering och kompaktering. Det är en kostnad för företagen men relativt rimliga belopp för dessa robusta utrustningar som kan användas lång tid. Företag med polyesterprodukter upplever alltmer efterfrågan på kundernas återvunnen råvara i produkterna, men också frågor hur produkterna ska kunna återvinnas. Projektresultaten visar exempel på hur dessa frågor kan få lösningar.

Strömmen av post-konsumentförpackningar av PET behöver hanteras i tvättanläggning. Denna typ av anläggning används redan idag för flaskor och i vissa fall för strömmar av andra plaster än. Detta är precis som hanteringen av industrispill, ingen fråga om "rocket-science". Projektresultaten visar den tydliga

möjligheten att materialåtervinna denna ström genom depolymerisering, vilket bör leda till intresse från olika aktörer, att förverkliga processen i större skala. Övriga strömmar som testats för depolymerisering, spännband och textilspill, kan och bör ingå som råvara till en större anläggning. Projektet har adresserat strömmen av färgat textilavfall, då detta är ett stort tekniskt problem och denna ström kommer få ett ökande behov av att omhändertas då textilinsamlingen ökar. En utredning för producentansvar av textil pågår under 2020, och genomförs denna åtgärd kommer behovet av processer för riktig materialåtervinning att öka betydligt. Depolymerisering av polyester, som idag är den mest använda syntetfibern, kommer att vara ett viktigt alternativ. En lösning av problemen med avfärgning är då ett måste för att få en monomer med värde för återpolymerisering.

Slutsatser, nyttiggörande och nästa steg

Samtliga material och strömmar som adresserats för materialåtervinning genom depolymerisering har gett ren produkt i form av monomer, för återpolymerisering. Detta gäller spännband, polyestertextil, industrispill och PET-förpackningar med etiketter och film. Resultaten visar att en sluten process för recirkulering av lösningsmedlet kommer att fungera. Genomförd LCA visar att produktionen av monomer baserad på återvunnen råvara är 0,5 kg CO₂-eg/kg jämför med 1,8 för fossilbaserad råvara. Detta är ett tydligt kvitto på hållbarheten i processen.

En slutsats att dra av detta är att återvinningsprocessen bör skalas upp för att tillvarata materialvärdet i dessa strömmar och inte låta detta värde gå upp i rök, vilket idag sker genom förbränning. Nästa steg kommer att vara att kartlägga tillgången på relevanta mängder av råvara för en depolymeriseringsanläggning i industriell skala. Kartläggningen behöver också svara på frågor om renheten och behov av förbehandling, nödvändig logistik och kostnader. Inte minst postkonsumentförpackningar är en attraktiv råvara, men kommer kräva extra åtgärder för förbehandling.

Det innovativa konceptet att använda BHET som råvara för mjukgörare visar så lovande resultat att företagen vill fortsätta utvecklingen. Här krävs ytterligare processutveckling men också större mängder för mer storskalig utvärdering. BHET som råvara för PET är egentligen välkänd men för efterföljande applikation krävs ytterligare utveckling och testning. Utvecklingen av polymer från fossilråvara har pågått och förfinats i decennier. BHET från återvunnen polyester är ren, men kan ge polymer med andra egenskaper. Mer analyser av polymer kombinerat med tester i applikation, tex smältspinning eller vakuumformning, krävs för att utveckla produkter baserade på återpolymeriserad PET.

Projektresultaten visar att kemisk återvinning genom depolymerisering av PET/polyester är ett exempel på cirkulär materialanvändning. Projektresultaten kommer att kommuniceras i en vetenskaplig artikel, på konferensen "Circular Material Conference", samt utgöra underlag för ansökan till ett kommande DEMO-

projekt. Resultaten kommer att kommuniceras via RISE nätverk för att utgöra en påverkan till cirkularitet i olika sammanhang.

Då projektresultaten kommuniceras av projektpartners nätverks som ett exempel på vad som är möjligt, ökar företagets intresse för att bidra och vara delaktiga i värdekedjor för verklig materialåtervinning. Detta är givetvis en stor samhällelig nytta då deras engagemang står för förändrade attityder. På sikt, då praktiska steg tas, och anläggningar startas innebär det reducerade koldioxidutsläpp. Den kommersiella nyttan kommer också då det i praktiken startas anläggningar för depolymerisering och produktion där BHET är råvara.

Nästa steg för att nyttiggöra resultaten handlar om resultatspridning och bilda konsortium för fortsatta projekt samt inleda arbetet med att kartlägga de strömmar som har praktiska förutsättningar för att kunna depolymeriseras i en anläggning placerad i Västsverige.

Publikationslista

Bergqvist Kringstad, Hedda; "Influence of various contaminants on glycolysis of PET from plastic packaging waste", Diploma work at Chalmers University of Technology, Juni 2019.

Projektkommunikation

En informationstext om projektet har tagits fram av FTI, Axfoundation och RISE IVF. Den har skickats till samtliga projektpartners och har lagt ut på ett antal hemsidor. Projektet presenterades med partners, mål och innehåll för nätverket bakom Testbädden för Plaståtervinning, som drivs av RISE IVF, den 9 oktober 2018. Nätverket består av ett trettiotal organisationer och företag.

Projektet och resultat presenterades på en vetenskaplig nonwoven konferens 16-17/10, 2019 i Stuttgart (Nonwoven Innovation Academy, EDANA). Projektresultaten nådde forskare och företag aktiva inom materialutveckling för nonwoven som används inom hygien, komfort och möbler.

Uppdatering av projektresultat presenterades för nätverket för Testbädden för plaståtervinning på RISE IVF vid höstmötet 191106.

Projektresultat skulle presenteras vid den internationella konferensen "Circular Materials Conference, på Chalmers Tekniska Högskola 200317-18. Konferensen är framflyttad till 200922-23. Forskare inom akademi och företag deltar i denna konferens.

Referenser

(1) https://www.patagonia.com/on/demandware.static/Sites-patagonia-us-Site/Library-Sites-PatagoniaShared/en_US/PDF-US/common_threads_whitepaper.pdf

(2) <http://www.petcore-europe.org/news/launch-new-european-project-chemical-recycling-demeto>

(3) <http://www.loopindustries.com/en/>

(4) <http://www.resinateinc.com/>

(5) <http://mistrafuturefashion.com/sv/hem/>

(6). Bergqvist Kringstad, Hedda; ” Influence of various contaminants on glycolysis of PET from plastic packaging waste”, Diploma work at Chalmers University of Technology, Juni 2019.

Bilagor

Appendix A: FTIs rapport om Insamling och sortering av plastförpackningar

Appendix B: Tarketts' evaluation of plasticizer batch 1.

Appendix C: Life Cycle Assessment of glycolysis process to recycle PES waste to PET granulate

Appendix D: LCA on industrial scale

Appendix E: administrative bilaga till slutrapport