

## OTKA KUTATÁS ZÁRÓJELENTÉSE

Környezetszennyező komponensek eltávolítása műanyag hulladékok pirolízis termékéből

K 68752

### A kutatás célja

Szilárd fázisú katalizátorok aktivitását vizsgáltuk halogén- és nitrogéntartalmú szintetikus polimerek hőbomlásakor képződő illékony szerves vegyületek átalakítására - elsősorban halogén- és nitrogénmentesítésére - abból a célból, hogy elősegítsük az elektronikai és gépkocsi műanyag hulladékok hőbomlása során képződő pirolízisolaj környezetvédelmi szempontok szerinti minőségjavítását.

### A munkatervben vállalt kutatási program

A kutatási program fő tudományos célkitűzései az alábbiak voltak:

- Nitril, amin, amid és izocianát csoportokat tartalmazó, eltérő illékonyosságú szerves vegyületek katalitikus reakcióinak megismerése gyengén savas szilárd katalizátorokon;
- Halogéntartalmú szénhidrogének katalitikus reakcióinak megismerése nátriumionokat tartalmazó zeolit katalizátorokon.

A kutatási cél elérése érdekében az alábbi feladatok teljesítését terveztük:

- Akrilnitril-sztirol kopolimerek (SAN és ABS) és poliakrilnitril (PAN), poliamidok és poliuretánok pirolízis termékének nitrogénmentesítése gyengén savas szilárd katalizátoron;
- Poli(klór-sztirol), poli(bróm-sztirol), poli(vinil-benzil-klorid) és brómozott epoxi gyanta pirolízis termékének katalitikus átalakítása nátriumionokat tartalmazó zeoliton.

A kutatás során a további részfeladatok merültek fel:

- Polikloroprén hőbomlástermékeinek katalitikus átalakítása nátriumionokat tartalmazó zeoliton;
- Az aktivitás elvesztését okozó szén lerakódás jellemzése a zeolitok hatékony regenerálási körülményeinek megállapítására.

A munkatervben négy tudományos publikációt, és négy nemzetközi konferencia előadást terveztünk. A referált nemzetközi folyóiratokba beküldött közleményeken kívül megjelent egy könyvfejezet is, amely kapcsolódik a kutatás témájához. Négy nemzetközi konferencián

szerepeltek a projekt kutatói, három konferencia előadás anyaga teljes közlemény formájában megjelent.

## **A pályázati kutatás során szerzett új ismeretek**

### ***1. Gyengén savas szilárd katalizátorok hatása nitrogéntartalmú szerves vegyületekre***

Megállapítottuk, hogy az Y és  $\beta$  típusú protonos zeolitok alkalmasak pirolízisolajok nitrogénmentesítésére. Az alifás poliamidok (PA-6, PA-6,6, PA-12), a poliéter és poliészter szegmensű poliuretán, az ABS és más nitril oldalcsoportú vinilpolimerek (SAN, PAN) környezetvédelmi szempontból aggályos vegyületekre vezető hőbomlását a zeolitok nem befolyásolják számottevő mértékben, de a hőbomlás termékeinek hatékony átalakítására képesek; nem a hőbomlás módosítására, hanem a pirolízisolaj reformálására alkalmasak.

#### *1.1. Hidrogén- és ammóniumionos zeolitok*

Alifás poliamidok pirolízisolaját amid, amin és nitril csoportokat is tartalmazó szénhidrogének alkotják. Protonos Y zeolitokon (HUSY, NH<sub>4</sub>Y és H $\beta$ ) a polimerek kevésbé illékony hőbomlástermékei krakkolódnak, a molekulatöredékek gyűrűbe záródnak és hidrogénvesztéssel aromatizálódnak. A módosított pirolízisolaj fő komponensei a benzol, alkilbenzolok, naftalin és alkilnaftalinok. Ammónia, hidrogén- és kyszénatomszámú illékony aminvegyületek jelenléte a gázban jelzi, hogy a zeolit erős krakkoló hatására a pirolízisolaj nitrogén tartalma a gázfázisba került.

Akrilnitril-sztirol kopolimerek pirolízisolajában a kevésbé illékony, két vagy három nitril csoportot tartalmazó oligomerek protonos zeoliton krakkolódva elvesztik nitril oldalcsoportjaikat is, és aromatizálódnak. A SAN és ABS katalitikusan módosult pirolízisolaja főleg benzolt, toluolt, naftalint és metilnaftalinokat tartalmaz, a nitrilek közül az illékony acetonitril a legjelentősebb.

PAN pirolízisolajának mennyisége jelentősen lecsökken gyengén savas zeolit hatására, mivel a hőbomlás ciklikus nitrilvegyületei nemcsak aromatizálódnak, hanem térhálószednek is. Az oligomer molekulák elvesztik nitril oldalcsoportjaikat is, és aromatizálódnak.

Poliuretánok nitrogéntartalmú pirolízisterméke a diizocianát, amely a zeolit erős krakkoló hatása következtében elveszti funkciós csoportjait. A poliuretán poliészter vagy poliéter lágy szekvenciájának hőbomlásából származó oxivegyületek is elbomlanak, oxigénmentes szénhidrogén lánctöredékeik gyűrűbe záródnak és aromatizálódnak. Így nitrogén- és oxigénmentes aromás szénhidrogének alkotják a poliuretánok gyengén savas katalizátoron konvertált pirolízisolaját is.

### *1.2. Kalcinált ammóniumionos Y zeolit*

Az ultrastabilizált hidrogén-Y (HUSY) és az ammónium-Y (NH<sub>4</sub>Y) zeolit aktivitása nem tér el szignifikánsan a nitrogéntartalmú hőbomlástermékek fent leírt átalakítására, de az utóbbiból kalcinálással előállított hidrogén-Y zeolit aktivitása nitril és amin csoportok eltávolítására lényegesen kisebb, mint az ammónium-Y zeolité, amit a Brønsted savasság csökkenésével értelmezhető.

### *1.3. Foszfortartalmú szervesetlen égésgátlók*

Elektronikai és elektromos hulladékok műanyagai sok esetben tartalmaznak égésgátlót, ezek hatására a katalizátorokhoz hasonlóan megváltozhat a pirolízisolvaj.

Akrilnitril-sztirol kopolimerek hőbomlástermékeinek száma jelentősen megnő polifoszforsav jelenlétében, és a teljes hőbomlás elszenesedett maradékot hagy hátra. Hasonló, de kisebb mértékű változás tapasztalható ammóniumpolifoszfát esetében. A termékek azonosítása alátámasztja azt a feltételezésünket, hogy a foszforsavtartalmú szilárd anyag elősegíti a hidrogénatomok inter- és intramolekuláris átrendeződését a pirolízisolvaj komponens molekuláiban, ezáltal jelentős izomerizációt, gyűrűképződést és egyidejű hidrogénezést és poliaromásodást idéz elő. A nagy felületű mikro- és mezopórusos anyagokra jellemző, savas karakterhez kapcsolódó katalitikus krakkoló hatás ezeknek a szervesetlen adalékoknak az esetében nem tapasztalható.

PAN lassú hőbomlásakor fellépő reakció, a szomszédos nitrilcsoportok azabenzol gyűrűvé záródása, polifoszforsav jelenlétében már gyorspirolízis során is kimutatható illékony termékekre vezet. Ennek a megfigyelésnek az ad jelentőséget, hogy ilyen gyűrűzáródás eredményezi a PAN létra szerkezetű polimerré, majd karbonitrillé és szénné alakulását lassú felfűtés során.

## ***2. Nátriumionos zeolitok hatása nitrogéntartalmú szerves vegyületekre***

A nátriumionos zeolitok katalitikus aktivitása eltér a protonosakétól; azoknál kisebb mértékű a krakkoló aktivitásuk, valamint inkább az alifás szén-szén kötések szakadását segítik elő, mint a szén-nitrogén kötésekét a nitrogéntartalmú szénhidrogénekben. A pirolízis termék vegyületeket N heteroatomos gyűrűbe zárja és/vagy aromássá alakítja, így ez a katalizátor nem csökkenti jelentősen a polimerek pirolízisolvajának nitrogén tartalmát.

Alifás poliamidok pirolízisolvajának nehézolvaj komponenseit a NaY és Naβ zeolit benzin illékonyosságú vegyületekké, valamint gázokká tördeli. A katalitikusan átalakított olajban piridin, pirrol, tetrahidrokinolin és alkilszármazékai jelzik a molekulatöredékek

gyűrűbe záródását és aromizálódását. A gázfázisba telítetlen szénhidrogének mellett kevés ammónia és kisszénatomszámú alkilamin is kerül.

Akrilnitril-szirol kopolimerek (SAN és ABS) pirolízisolvajában az oligomerek illékony nitrilekké (főleg acetónitrillé) és szirollá tördelődnek nátriumionos zeoliton.

A PAN ciklikus nitril és oligomer hőbomlástermék molekulái aromás nitrilekké (benzonitril és benzilnitril) alakulnak.

Poliuretánok pirolízis-termékei közül a metiléndifenil-diizocianát (MDI) anilinné és metilanilinné alakul nátriumionos zeoliton, tehát az aromás szénatomról nem hasad le az izocianát funkciós csoport, hanem aminocsoporttá alakul.

### **3. Nátriumionos zeolitok hatása halogéntartalmú szerves vegyületekre**

Na-zeolitok alkalmasak lehetnek a halogéntartalom csökkentésére polimerek pirolízisolvajában, halogénmentesítő aktivitásuk azonban jelentősen eltérő aszerint, hogy a halogénatom alkil-, alkenilcsoport, benzol- vagy fenolgyűrű szénatomjához kapcsolódik az olajban levő szerves halogénvegyületekben.

#### *3.1. Vinilbenzilklorid halogénmentesítése*

A poli(vinilbenzilklorid) fő bomlásterméke a monomer, emellett kevés metilbenzilklorid, és dimer is képződik. Nátrium-zeolitokon a hőbomlástermék molekulákon a metilénklorid szubsztituens metillé alakul: a vinilbenzilkloridból metilszirol, a metilbenzilkloridból xilol képződik. Egyidejűleg érvényesül a zeolitok krakkoló hatása is, a szubsztituensek leszakadása folytán benzol és toluol, az oligomerekből további aromizációval naftalin és metil-naftalinok képződnek.

#### *3.2. Kloroprén részleges halogénmentesítése*

A polikloroprén (neoprén) hőbomlással monomerre és főleg ciklikus dimerre vezet. Nátrium-zeoliton a kloroprén ciklikus dimer molekulájának vinilklorid csoportja etilcsoporttá alakul, de a molekula másik klóratomja – amely a ciklohexén gyűrű egyidejű aromizálódása következtében már aromás szénatomhoz kapcsolódik – a gyűrűn marad. Jelentősebb mértékű klóreltávolításra az aromás gyűrűk halogén szubsztituenseit is leszakító krakkolás vezet, amely gyengébb a 13X esetében, mint NaY zeoliton, és a legerősebb a Na $\beta$  zeoliton.

#### *3.3. Tetrabrom- és tetraklór-biszfénol-A halogénmentesítése*

Tetrabrom- és tetraklór-biszfénol-A égésgátlót tartalmazó ABS elektronikai hulladék pirolízis-termékei között megjelennek néhány százaléknyi mennyiségben az égésgátló molekulák bomlástermékei: mono-, di- és trihalobiszfénol-A, valamint mono- és dihalofenol vegyületek. A hulladékanyag pirolízisolvajának katalizátorágyon átvezetésével a nátrium-

zeolitok közül már az előzőekben legkevésbé hatékonynak talált 13X segítségével a mérési küszöb alá sikerült szorítani az összes biszfenol-A, valamint a dihalofenolok mennyiségét. Klórfenol és kevés brómfenol ugyan marad a pirolízisoldajban, de NaY zeolittal már az sem. A halogén szubsztituensek sikeres eltávolítása az aromás gyűrűről azzal magyarázható, hogy az égésgátlóként alkalmazott halogénezett biszfenol-A molekulában a bróm- vagy klóratomok a hidroxil csoporttal szomszédos 2, 2', 6 és 6' pozíciókon helyezkednek el a fenolgyűrűkön, ezért könnyebben leszakíthatóak, mint más aromás molekuláról.

#### *3.4. Klórsztirol és brómsztirol oligomerek átalakulása*

A poli(klór-sztirol) hőbomlástermékeiben az aromás gyűrűhöz kapcsolt klóratom a vizsgált katalizátorok közül csak az erősebb krakkoló hatású NaY és Na $\beta$  zeoliton cserélődik részben hidrogén atomra (15-20% klórmentesítés). A poli(bróm-sztirol) pirolízisoldajának esetében valamivel jobb eredményt, mintegy 30%-os brómmentesítést sikerült elérnünk NaY és Na $\beta$  zeoliton.

#### **4. Pirolízisoldaj nitrogénmentesítésére használt Y zeolitok regenerálása**

Mind a hidrogénionos, mind a nátriumionos Y zeolit deaktiválódásának oka egy szenes bevonat lerakódása a katalizátor felületén, amely mindkét esetben tartalmaz nitrogént is. Azonos mértékben deaktiválódott HUSY és NaY zeoliton lerakódott szén bevonat oxidációja csaknem 100°C -kal eltérő hőmérsékleten, és lényegesen különböző sebességgel játszódik le. Az oxidációs folyamat jellegének különbözősége arra utal, hogy a katalizátoron lerakódott szenes bevonat eltérő minőségű a két különböző kationt tartalmazó zeoliton, ezért a HUSY égetéssel történő regenerálásához magasabb hőmérséklet (600°C), de rövidebb reakcióidő szükséges, mint a NaY regenerálásához.