



A X-a Conferință Națională multidisciplinară - cu participare internațională,
"Profesorul Dorin PAVEL - fondatorul hidroenergeticii românești",
SEBEȘ, 2010

RECICLAREA CHIMICĂ A MATERIALELOR POLIMERICE

Andreea Eugenia POP, Violeta POPESCU, Medina Natalia BATIN

CHEMICAL RECYCLING OF POLYMERS

Excessive growth in recent years on the market of plastics materials has increased the amount of wastes. Therefore, there were made a lot of researches on plastics materials in order to establish an economically viable method of recycling, with low environmental impact. A method that meets these conditions and which does not require any washing and separation of polymers and/or waste materials based on these polymers, is the chemical recycling by "pyrolysis". By pyrolysis process, wastes are converted into liquid fractions close to commercial fuels, in certain reaction conditions. The results obtained are influenced by the temperature and catalysts that were used. The paper is a review of literature data related to chemical recycling of polymers.

Cuvinte cheie: piroliză, reciclarea polimerilor, LDPE, HDPE, PP

1. Introducere

În ultimii ani există tendința înlocuirii materialelor tradiționale cu materiale polimerice în extrem de multe aplicații. O mare parte din acestea sunt utilizate ca ambalaje și din această cauză au o durată de viață foarte scurtă.

În consecință având în vedere stabilitatea lor chimică deosebită se pune problema reciclării materialelor plastice, pornindu-se de la considerente legate de protecția mediului și economie de materii prime neregenerabile.

Prin urmare s-au făcut multe cercetări în scopul stabilirii unor metode de reciclare eficiente din punct de vedere economic, cu un impact scăzut asupra mediului. Una dintre metodele de reciclare este reciclarea chimică.

Reciclarea chimică a materialelor polimerice face parte din categoria metodelor de reciclare terțiară care implică procese în care are loc modificarea structurii chimice a polimerilor. Aceștia suferă reacții de depolimerizare, cracare etc., în urma cărora are loc formarea unor monomeri, a unor compuși chimici care pot fi utilizați ca materie primă în industrie, sau a unor combustibili gazoși, lichizi sau solizi. Sub denumirea de reciclare chimică sunt grupate procesele în urma cărora se obțin monomeri sau materii prime pentru industrie.

Reciclarea prin piroliză a deșeurilor de materiale plastice conduce la obținerea unor combustibili gazoși, lichizi și solizi, a unor materii prime pentru industria chimică sau petrochimică sau a unor monomeri. Reciclarea chimică reprezintă un caz particular al pirolizei, prin care în urma degradărilor termice se formează monomeri sau compuși cu compoziții mai puțin complexe care pot fi separați.

Reciclarea terțiară prin piroliză se aplică, în principiu deșeurilor de materiale plastice amestecate [1], când se pot obține prin degradarea termică sau catalitică o gamă largă de fracțiuni care pot fi folosite ca și combustibili sau ca și materie primă.

Această lucrare reprezintă o sinteză a literaturii de specialitate legată de reciclarea unor poliolefine.

2. Reciclarea chimică a materialelor polimerice

Reciclarea chimică se poate realiza în instalații cu pat fix [2, 3] sau în instalații cu pat fluidizat [4]. De asemenea reciclarea se poate realiza într-o etapă sau două, diferența dintre cele două etape constând în temperatura la care se realizează procesul de reciclare.

Achillas a realizat un studiu legat de piroliza unor poliolefine, utilizând materiale polimerice comerciale de la firma Aldrich pe bază de LDPE (polietilenă de joasă densitate), HDPE (polietilenă de înaltă densitate) și PP (polipropilenă) în comparație cu o serie de deșeuri care au la bază acești polimeri [4]. În toate experimentele a utilizat un catalizator pentru cracarea catalitică a fluidelor (FCC) pe bază de zeoliți. Piroliza se desfășoară într-un reactor în pat fix (figura 1), [4] la temperatura de 450 °C.

Achillas a arătat că produșii de piroliză depind atât de catalizatorul folosit cât și de temperatura la care s-a realizat piroliza.

Aguado [3] a studiat reciclarea LDPE în două trepte. Prima etapă are loc într-un cuptor la temperatura de 425 °C, după care piroliza se continuă într-un reactor cu pat fix la temperatura de 450 °C, reacția fiind completă la 475 °C, utilizându-se catalizatori comerciali de tip HZSM-5 și Al-MCM41. Zeolitul HZSM-5 este format din cristale solide microporoase iar catalizatorul Al-MCM41 este un acid necristalin mezostructurat de aluminosilicat sinterizat.

Catalizatorii FCC [2], HZSM-5 și Al-MCM41 [3] utilizați în experimentele lui Achilias și Aguado s-au dovedit a fi foarte eficienți, fiind utilizați și de alți autori cum ar fi Manos ș.a. [5], Garforth ș.a. [6], Lee ș.a [7], Walendziewski [8], Sakata ș.a [9].

Compușii obținuți de aceștia, în urma experimentelor realizate, sunt sub formă de fracțiuni gazoase C1-C4, lichide C5-C12 și motorină C13-C22, în funcție de condițiile de reacție și la temperatură.

De exemplu, în experimentul său Achilias a folosit 0,7 g catalizator FCC și 1,5 g polimer într-un reactor cu pat fix (figura 1.) la o temperatură de 450 °C, spre deosebire de Aguado care a folosit 5 g polimer și 0,5 g catalizator (poate fi n-HZSM-5 sau Al-MCM-41) într-un reactor în două etape (figura 2).

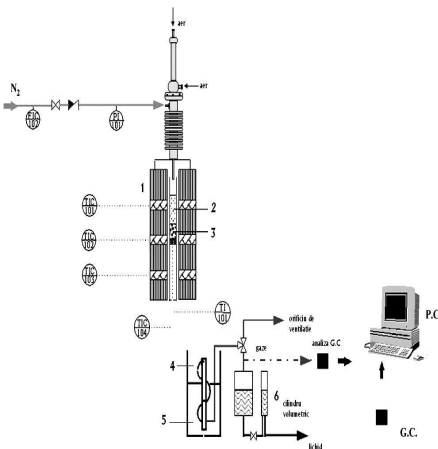


Fig.1 Reactor cu pat fix. 1. cuptorul reactorului; 2. pat polimer; 3. pat catalizator; 4. băi de răcire; 5. vas colector produs lichid; 6. sistem de colectare a gazelor [2]

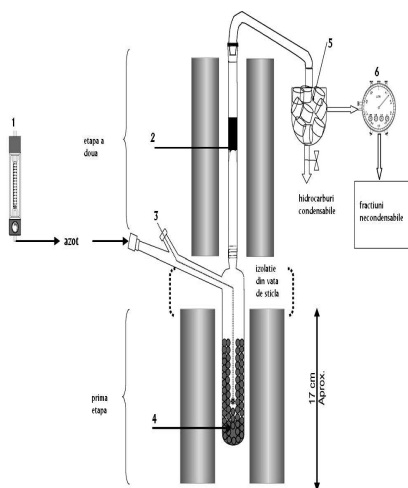


Fig. 2 Reprezentarea schematică a unei instalații de piroliză în două trepte.
1. rotametr; 2. catalizator; 3. termocuplu; 4. plastic; 5. punct de răcire cu gheață; 6. debitmetru de gaz [3]

Achilias a lucrat la temperatura de 450 °C, pe când Aguado a realizat procesul de piroliză la temperaturile de 425 °C, 450 °C și 475 °C, în prezență de azot.

3. Influența catalizatorilor și a temperaturii

Distribuția produșilor de piroliză este influențată de catalizatori și temperatură. Prin urmare Achilias obține cel mai bun randament de fracțiuni lichide la piroliza PP pure (67,3 %) și la piroliza deșeurilor care au la bază LDPE (72,1 %). Randamentul produșilor de piroliză catalitică se poate observa în tabelul 1 [2].

Randamente bune, în fracțiuni lichide, sunt obținute și de către Aguado pentru LDPE, atât în prezența catalizatorului Al-MCM- 41, dar și în absența acestuia [3].

Tabelul 1

Polimer	Temperatura (°C)	Gaz (wt-%)	Lichid (wt-%)	Reziduuri (wt-%)
Polimer comercial				
LDPE	450	0,5	46,6	52,9
HDPE	450	0,5	38,5	61,0
PP	450	6,2	67,3	26,5
Deșeuri				
LDPE	450	8,5	72,1	19,4
HDPE	450	3,3	44,2	52,5
PP	450	15,3	64,7	20,0

În tabelul 2 [2] sunt prezentați detaliat compușii din fracțiunile lichide rezultate în urma procesului de piroliză a deșeurilor pe bază de HDPE și LDPE. Piroliza deșeurilor de LDPE produce fracțiuni în principal din regiunea benzinei (C7-C12), dar și izo-alcani sau izo-alcene. La piroliza deșeurilor de HDPE rezultă mai mult produse pe bază de hidrocarburi, componentele principale fiind alcene normale.

O creștere semnificativă a fracțiunilor C1-C4 și C5-C12 se produce la utilizarea unui catalizator pe bază de zeolit n-HYSM-5, dar se elimină complet fracțiunile de tip diesel (C13-C22).

Achilias ne vorbește despre diferența temperaturii de topire pe care o au atât materialele polimerice comerciale utilizate cât și deșeurile de plastic care conțin acești polimeri, înainte și după reciclare (tabelul 3 [2]). De asemenea, Achilias a lucrat la temperatura de 450 °C în condiții prezentate în tabelul 4 [2].

Tabelul 2

Polimer	Număr carbon	n-Alcani	n-Alchene	izo-Alcani	izo-Alchene	Naftene	Compuși aromatici
HDPE	C ₆				0,5	0,1	
LDPE					4,4	0,6	
HDPE	C ₇	0,2	0,2	0,3	1,4	0,5	
LDPE			0,8	4,8	6,0	1,6	
HDPE	C ₈		2,5	2,4	1,4	0,3	1,5
LDPE			3,9	5,3	7,0	2,7	5,2
HDPE	C ₉	0,3	0,5	2,4	2,7	1,2	1,4
LDPE		0,3	1,7	3,5	4,4	3,6	9,0
HDPE	C ₁₀	0,7	0,8	2,3	1,6	1,1	2,4
LDPE		0,2	1,9	2,2	2,4	1,2	7,6
HDPE	C ₁₁		3,1	3,2	0,8	0,2	0,4
LDPE			0,9	4,2	1,0	1,8	3,8
HDPE	C ₁₂	1,3	6,0	2,4	1,2	0,5	
LDPE		0,1	1,4	0,3	0,6	0,3	0,2
HDPE	C ₁₃	0,9	3,0	2,1	0,5	0,3	
LDPE		0,1		1,1	1,0		
HDPE	C ₁₄	1,6	10,2	0,5		0,2	
LDPE			0,1		0,3		
HDPE	C ₁₅	1,9	2,9	0,9		0,2	
LDPE							
HDPE	C ₁₆	0,8	6,5	0,2			
LDPE							
HDPE	C ₁₇	0,7	0,4				
LDPE							
HDPE	C ₁₈	0,2	1,4	0,2			
LDPE							
HDPE	C ₁₉	0,8	1,9				
LDPE							
HDPE	C ₂₀	1,6	0,5				
LDPE							
HDPE	Total	11,0	39,9	16,9	10,1	4,6	5,7
LDPE		0,7	10,7	21,4	27,1	11,8	25,8

Tabelul 3

Proba	Polimer		
	LDPE	HDPE	PP
Polimer comercial	115	140	165
Polimer com. - reciclat	113	136	163
Deșeuri plastic	120	127	163
Deșeuri plastic - reciclate	120	127	163

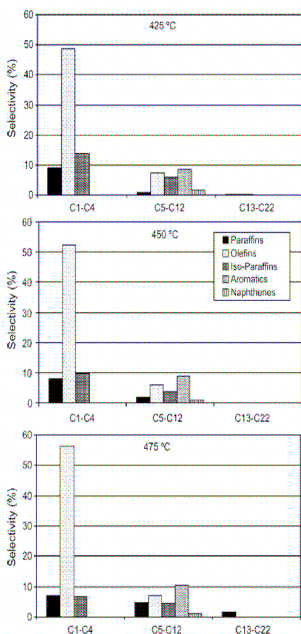


Fig. 3 Tipul de hidrocarburi rezultate prin reciclarea termo-catalitică a LDPE în prezență de n-HYSM-5 la diferite temperaturi

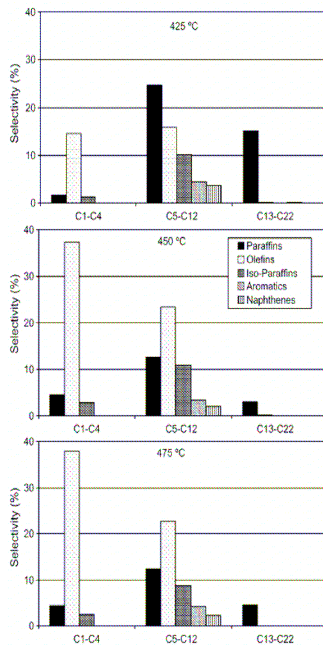


Fig. 4 Tipul de hidrocarburi rezultate prin reciclarea termo-catalitică a LDPE în prezență de Al-MCM-41 la diferite temperaturi

Tabelul 4

Polimer	Temperatură °C	Catalizator	Gaz (wt-%)	Lichid (wt-%)	Reziduuri (wt-%)
LDPE	450	-	1,4	22,2	76,4
HDPE	450	-	1,7	21,6	76,7
PP	450	-	4,1	49,3	46,6
LDPE	450	FCC	0,5	46,6	52,9
HDPE	450	FCC	0,5	38,5	61,0
PP	450	FCC	6,2	67,3	26,5

Aguado a folosit în experimentul său temperaturi de 420 °C, 450 °C și 475 °C. În urma experimentelor cel mai bun rezultat a fost obținut la 450 °C, când cantitatea de produși de piroliză formați din hidrocarburi a fost de 90 %. În prezența catalizatorilor s-au obținut la temperatura de 425 °C fracțiuni de benzină C5-C12 și de motorină C13-C22.

Influența temperaturii în funcție de cantitatea de LDPE și catalizator se poate observa în analiza termogravimetrică [3].

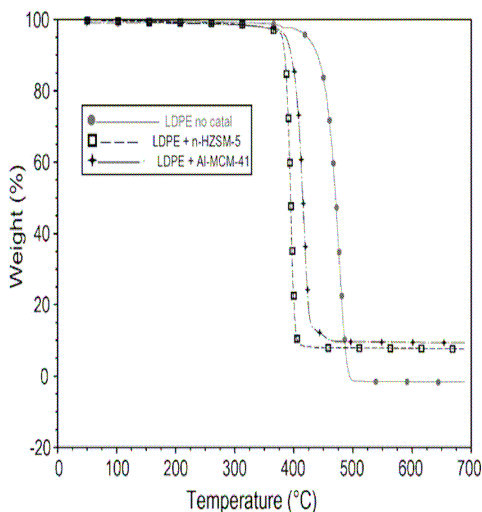


Fig. 5 Analiza termogravimetrică a unor deșeuri de LDPE [3]

Așa cum se vede în figura 5, procesul de degradare a LDPE diferă în funcție de catalizatorii utilizați. Astfel, în cazul catalizatorilor pe bază de n-HZSM-5 degradarea debutează la temperatura de 396 °C și se termină la 410 °C, pe când utilizând Al-MCM-41 temperatura necesară inițierii degradării este mai mare (419 °C), degradarea fiind completă la 450 °C. În absența catalizatorilor atât temperatura inițierii cât și cea a finalizării degradării sunt mai mari (477, respectiv 500 °C) [3].

Concluzii

- Prin piroliza polimerilor se pot obține fracțiuni gazoase C1-C4, lichide (benzine) C5-C12 și diesel C13-C22.
- S-a arătat că în procesul de piroliză atât temperatura cât și catalizatorul utilizat influențează formarea fracțiunilor lichide.
- Achillas a obținut cele mai mari fracțiuni de lichid la temperatura de 450 °C în prezență de catalizator FCC, pe când

Aguado a obținut cel mai mare randament la 425 °C în prezența catalizatorului Al- MCM-41 în comparație cu celelalte două temperaturi (450 °C și 475 °C) în prezența aceluiași catalizator.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Popescu, V., Rusu, T., Horovitz, O., *Materiale polimerice și mediul*, Editura Mediamira, Cluj-Napoca, 2005.
- [2] Achilias, D.S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A.A., Antonakou, E.V., *Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP)*, Journal of Hazardous Materials, nr. 149/2007, pag. 536-542.
- [3] Aguado, J., Serrano, D.P., San Miguel, G., Castro, M.C., Madrid, S., *Feedstock recycling of polyethylene in a two- step thermo-catalytic reaction system*, Elsevier, J. Anal. Appl. Pyrolysis, nr.79 /2007, pag. 415-423.
- [4] Kaminsky, W., Zorriquetta Nunez, I.-J., *Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins*, Elsevier, J. Anal. Appl. Pyrolysis, nr.79 /2007, pag. 368-374..
- [5] Manos, G., Garforth, A.A., Dwyer, J., Ind. Eng. Chem. Res., nr.39/2000, pag. 1198.
- [6] Garforth, A.A., Lin, Y.H., Sharratt, P.N., Dwyer, J., Appl. Catal., nr. A 169/1998, pag. 331.
- [7] Lee, K.H., Noh, N.S, Shin, D.H., Seo, Z., Polym. Degrad. Stabil., nr.78/2002, pag. 539.
- [8] Walendziewski, J., Fuel, nr.8/2002, pag. 473.
- [9] Sakata, Y., Azhar, M., Muto, A., Kanada, Y., Koizumi, K., Murata, K., J. Anal. Appl. Pyrol., nr.43/1997, pag.15.
- [10] Bejan, M., *În lumea unităților de măsură*, ediția a doua revăzută și adăugită, Editura Academiei Române și Editura AGIR, București, 2005.

Drd. Ing. Andreea Eugenia POP
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
e-mail: popandreea_jeni@yahoo.com

Prof. Dr. Ing. Violeta POPESCU
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, membru AGIR
e-mail: violeta.popescu@chem.utcluj.ro

Drd. Ing. Medina Natalia BATIN
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
e-mail: medina.batin@yahoo.com