



HALOGÉN- ÉS NITROGÉNTARTALMÚ SZINTETIKUS POLIMEREK HŐBOMLÁSTERMÉKEINEK AZONOSÍTÁSA ÉS KÉMIAI ÁTALAKÍTÁSA

Doktori értekezés tézisei

Bozi János

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémia Doktori Iskola
Szintetikus kémia, anyagtudomány, biomolekuláris kémia program

Doktori iskola vezetője:

Dr. Inzelt György, egyetemi tanár

Programvezető:

Dr. Perczel András, egyetemi tanár

Témavezető:

Dr. Blazsó Marianne, tudományos tanácsadó

Magyar Tudományos Akadémia, Kémiai Kutatóközpont
Anyag- és Környezetkémiai Intézet

Budapest

2011.

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

Az egyik leginkább kutatott polimer-újrahasznosítási eljárás az inert atmoszférában történő hőbontás (krakkolás, pirolízis), mely lehetővé teszi értékes vegyületek és energia kinyerését. A háztartási tömegpolimerek pirolitikus újrahasznosítására már léteznek ipari méretű megoldások, vannak azonban olyan műanyag hulladékok (pl.: az elektromos és elektronikai eszközök halogén- és nitrogéntartalmú műanyag hulladékaival, valamint az autórészletek műanyag alkatrészei), amelyek olyan polimereket és adalékokat tartalmaznak, melyeknek pirolízise technológiailag nehezen megvalósítható, továbbá korrozív és veszélyes vegyületek képződésével is együtt jár.

Jól megválasztott katalizátorok alkalmazásával lehetőség van a pirolízis során képződő nemkívánatos bomlástermékek módosítására, mennyiségük lecsökkentésére, vagy teljes eliminálására. Fontos tehát az olyan katalizátorok felkutatása és vizsgálata, melyeket sikeresen lehet alkalmazni olyan polimerek hőbontása során, amelyeknek direkt pirolízise környezetvédelmi és gazdasági szempontból nem előnyös.

Az analitikai pirolízis a makromolekulák inert atmoszférában történő termikus bontása során keletkező termékek minőségi és mennyiségi meghatározásával foglalkozik. Az így kapott információkból következtethetünk a minta összetételére, szerkezetére, a bomlási folyamatokra és azok kinetikájára. A polimerek analitikai pirolízises vizsgálata tehát értékes információkat nyújt azok termikus tulajdonságairól és hőbomlási sajátosságairól, ezért fontos szerepe van a környezetbarát újrahasznosítási technológiák fejlesztésénél.

Doktori munkám elsődleges célja az volt, hogy feltérképezem, milyen kémiai átalakulások játszódnak le nitrogén- és halogéntartalmú polimerek hőbomlástermékeiben zeolitok hatására. Ennek érdekében analitikai pirolízissel vizsgáltam halogéntartalmú polimerek és az elektromos és elektronikai eszközök leggyakoribb nitrogéntartalmú polimerjeinek hőbomlását, valamint a hőbomlás során képződő illékony bomlástermékek katalitikus átalakítását. További cél volt a katalizátorok regenerálhatóságának, valamint többszöri felhasználásuk lehetőségének vizsgálata.

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

A vizsgált polimerek

- poliamidok: poliamid-6 (PA-6), poliamid-6,6 (PA-6,6), poliamid-12 (PA-12)
- poliakrilnitril (PAN) és ko-polimerjei: poli(akrilnitril-butadién-sztirol) kopolimer (ABS), poli(sztirol-akrilnitril) kopolimer (SAN)
- poliuretánok: poliészter alapú poliuretán (PUR_{est}) és poliéter alapú poliuretán (PUR_{eth})
- polikloroprén (PCP)
- poli(vinilbenzil-klorid) (PVBC, 60/40 arányban 3- és 4-izomerek)
- poli(4-klórsztirol) (PCS), poli(4-brómsztirol) (PBS)

A vizsgált zeolit katalizátorok

- *Y zeolitok (FAU)*: NaY, NH_4NaY , kalcinált NH_4NaY , ultrastabilizált HY (HUSY)
- *Beta zeolitok (BEA)*: Na-beta (Na- β), NH_4 -beta (NH_4 - β), H-beta (H- β),
- *A4 (LTA)*
- *13X (FAU)*

Mérési módszerek

A nitrogén- és halogéntartalmú polimerek hőbomlását és a hőbomlástermékek katalitikus átalakítását pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria (pirolízis-GC/MS) és termogravimetria-tömegspektrometria (TG-MS) módszerrel vizsgáltam.

Vízszintes csökemencében történő pirolízis kísérletekkel tanulmányozom a katalizátorok többszöri felhasználásának lehetőségét. Az eredeti, használt és regenerált zeolitok vizsgálata röntgen-pordiffrakció, elemanalízis és BET felület- és póruseloszlás-vizsgálattal történt.

3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. A NaY zeolit a nitrogéntartalmú polimerek (poliamid-6,6, poliamid-6, poliamid-12, poliakrilonitril, sztirol-akrilonitril kopolimer, akrilonitril-butadién-sztirol kopolimer, poliészter- és poliéter alapú poliuretánok) pirolízátumának nehézőlaj frakcióját gázokká és könnyűbenzin illékonyosságú vegyületekké krakkolja. A kis molekulatömegű nitrogéntartalmú vegyületek nem változnak, a hosszú szénláncú amidok, aminok, nitrilek és diizocianát pedig aromás, alkil-aromás és ciklikus nitrogéntartalmú vegyületekké alakulnak a zeoliton áthaladva. Az így kapott olaj összetétele nagymértékben függ az eredeti pirolízisolaj összetételétől (C1, C2).

2. Na iont tartalmazó zeolitok (13X, NaY, Naβ) hatása a halogéntartalmú polimerek pirolízistermékeire a szén-halogén közti kötéstől függően változó (C3).
 - a. A poli(vinilbenzil-klorid) klórtartalmú hőbomlástermékei már nem, vagy csak kis mennyiségben található meg a módosított pirolízisolajban, amelynek főtermékei a benzol, alkilbenzol vegyületek (toluol, etiltoluol, dimetilbenzol, etilbenzol), metilsztirol, naftalin és metilnaftalinok lesznek.
 - b. A kloroprén és kloroprén ciklikus dimerjének vinilklorid csoportjáról a klóratom teljes mértékben eliminálódik. A ciklikus dimer másik klóratomját csak mintegy 20-40%-ban távolítják el a Na zeolitok, mivel a gyűrű aromatiszálódása stabilizálja a C-Cl kötést.
 - c. A poliklórsztirol és polibrómsztirol pirolízisolajában az aromás gyűrűkről történő halogénlehasadás korlátozottan, de akár 40-60%-ban is végbe mehet.

3. A protonos Y zeolitok (ultrastabilizált HY (HUSY), NH₄NaY)
 - a. Alkalmask a nitrogéntartalmú polimer pirolízisolajok nitrogéntartalmának teljes eliminálására, vagy nagymértékű csökkentésére. A módosított pirolízátumokban (kivéve a poliuretánokét) a továbbra is detektálható kis mólsúlyú nitrilek az olaj legillékonyabb frakciójában dúsulnak fel (C2).

- b. Erőteljesen krakkolják és aromatizálják az oligomerek szénhidrogén láncszegmenseit (kivételet képeznek a poliakrilnitrilből származó oligomerek), így aromás és alkilaromás szénhidrogének (benzol, naftalin, indán, indén és alkilszármazékaik) válnak a módosított pirolízisolajok fő alkotóivá. Ezek mellett jelentős a kis szénatomszámú (C3-C6) olefinek mennyisége is, amely az eredetinek akár az ötszörösére is nőhet (C2).
4. Y és beta zeolitokat (NaY, HUSY, NH₄NaY, Naβ, Hβ, NH₄β) poliamid-6,6-hoz (PA-6,6) keverve jelentősen megváltoznak a polimer hőbomlási folyamatai (*cisz*-elimináció, C-N kötésasadás), így a pirolízátum termékösszetétele is. A katalizátorok hatása főként a kationok minőségétől függ, de az azonos kationt tartalmazó Y és β zeolitok esetében tapasztalt különbségek sem elhanyagolhatók. A PA-6,6 pirolízisolójának termékösszetételére a NaY és Naβ jelenléte van legkevésbé hatással. Az ammónium és hidrogén ionos Y zeolitok krakkoló hatása erőteljesebb, és nagyobb mértékben segítik az amidsoportok *cisz*-eliminációját, mint a megfelelő β zeolitok.
5. Y zeolitok hatására a PA-6,6 és az ABS hőbomlása 20, illetve 10 °C-kal nagyobb hőmérsékletre tolódik. Ezt a hatást nem az Y zeolitok rossz hővezető képessége, hanem a katalizátorok felülete és a polimerek közt kialakuló kölcsönhatások okozzák (C1).
- a. A hőbomlás késleltetését a PA-6,6 esetében feltehetően a zeolitok felületének és a poláris amidsoportoknak kölcsönhatása okozza, amely a hőbomlás kezdeti szakaszán hátráltatja az amidsoportok *cisz*-eliminációját és az intramolekuláris átrendeződéseket.
- b. Az Y zeolitoknak az ABS hőbomlását késleltető hatása arra utal, hogy az Y zeolitok felülete elősegíti a polimer szabadgyökös hőbomlásának lánclezáródását.
6. Az Y zeolitok mellett megnő a PA-6,6 és ABS hőbomlásából származó szilárd maradék mennyisége, ami a katalizátor felületén képződő szenes lerakódás következménye. A lerakódás oxidatív eltávolításának folyamata eltérő, amiből arra következtethetünk, hogy különböző fizikai és kémiai sajátosságú szenes bevonat képződik a protonos és a NaY zeoliton (C1, C2).

4. KÖVETKEZTETÉSEK

A Na-ionos zeolitok a polimerek hőbomlása során képződő vegyületeket kis molekulatömegű alkénekké, nitrogén- és halogéntartalmú aromás valamint alkil-aromás molekulákká alakítják, tehát ezek a zeolitok a pirolízis olajok nitrogén és halogén tartalmának hatékony eltávolítására általában nem alkalmasak.

A hidrogénionot tartalmazó zeolitok a polimerek bomlástermékeinek aromás szénhidrogén vegyületekké való átalakulását segítik elő. A módosított pirolizátum fő komponensei a benzol, naftalin és ezek alifás származékai lesznek, nitrogént tartalmazó vegyületek viszont már nem, vagy csak igen kis intenzitással detektálhatók a módosított pirolizátumokban.

A zeolitok röntgen-pordiffrakciós (XRD), pórusfelület és pórusméret-eloszlás (BET) vizsgálata azt mutatja, hogy azok rácsszerkezete nem sérül az alkalmazott pirolízis-hőmérsékleten (500-600 °C-on), és a felületi széntartalmú bevonat képződése miatt lecsökkenő katalitikus aktivitás is visszanyerhető levegőben 600 °C-on történő hőkezeléssel. A regenerálás többszöri megismétlése sem okoz jelentős aktivitás csökkenést.

5. TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK LISTÁJA

Az értekezés témaköréhez tartozó közlemények

Referált tudományos folyóiratban megjelent közlemények

1. J. Bozi, Zs. Czégény, M. Blaszó, *Conversion of the volatile thermal decomposition products of polyamide-6,6 and ABS over Y zeolites*, *Thermochimica Acta* 472 1-2 (2008) 84-94. (IF: 1,659)
2. J. Bozi, M. Blaszó, *Catalytic modification of pyrolysis products of nitrogen-containing polymers over Y zeolites*, *Green Chemistry* 11 10 (2009) 1638-1645. (IF: 4,542)
3. M. Blaszó, J. Bozi, *Catalytic Conversion of Thermal Decomposition Products of Halogen Containing Polymers Studied by Pyrolysis-GC-MS*, *Current Analytical Chemistry* 7 2 (2011) 110-116. (IF: 2,143)

Konferencia kiadványok

1. Bozi J., Czégény Zs., Blaszó M., *Nitrogéntartalmú polimerek pirolízisoldajának módosítása, zeolitok katalitikus hatásának vizsgálata*, Tavasz Szél konferenciakiadvány 189-194. old., Tavasz Szél 2007, Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem, 2007. május 17-20., Budapest

Tudományos intézetekben és konferenciákon tartott szakmai előadások, poszterek

1. Bozi J., Czégény Zs., Blaszó M., *Hulladék műanyagok pirolízisoldajának módosítása, katalizátorok hatásának analitikai vizsgálata (Upgrading pyrolysis oil of waste plastics; analytical studies on the activity of catalysts)*, Műszaki Kémiai Napok '07, 2007. április 25-27., Veszprém
2. Bozi J., Czégény Zs., Blaszó M., *Nitrogéntartalmú polimerek pirolízisoldajának módosítása, zeolitok katalitikus hatásának vizsgálata*, X. Doktori Iskola (Az MTA KK doktoranduszainak éves konferenciája), 2007. május 7-9., Mátraháza
3. Bozi J., Czégény Zs., Blaszó M., *Nitrogéntartalmú polimerek pirolízisoldajának módosítása, zeolitok katalitikus hatásának vizsgálata*, Tavasz Szél 2007, Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem (III. helyezés), 2007. május 17-20., Budapest
4. Bozi J., Czégény Zs., Blaszó M., *Nylon-6,6 pirolízisoldaj komponenseinek átalakulása zeolitokon*, Kutatóközponti Tudományos Napok (MTA KK), 2007. május 22-24., Budapest
5. Bozi J., Czégény Zs., Blaszó M., *Poliamid-6,6 hőbomlástermékeinek átalakulása mikro- és mezopórusos katalizátorok hatására (poszter)*, Centenárium Vegyészkonferencia, 2007. május 29. - június 1., Sopron
6. Bozi J., Czégény Zs., Blaszó M., *Poliamid-6,6 hőbomlástermékeinek szilárd fázisú mikro- és mezopórusos katalizátorok hatására történő átalakulása*, Anyag- és Környezetkémiai Intézet szemináriuma (MTA KK), 2007. június 12., Budapest
7. Bozi J., *Nitrogéntartalmú polimerek pirolízisoldajának módosítása, zeolitok katalitikus hatásának vizsgálata*, II. éves doktoranduszok beszámolónapja (ELTE TTK), 2007. november 17., Budapest
8. Bozi J., Czégény Zs., Blaszó M., *Nitrogéntartalmú polimerek pirolízisoldaja*, Az MTA Anyagtudományi és Technológiai Komplex Bizottságának, az MTA Műanyag Munkabizottságának, az MTA Természetes Polimerek Munkabizottságának, valamint az

- MTA DAB Polimerkémiai Munkabizottságának közös ülése (Doktoranduszok Fórumára), 2007. november 28., MTA Debreceni Akadémiai Bizottság Székháza, Debrecen
9. Bozi J., *Nitrogéntartalmú polimerek hőbomlástermékeinek átalakítása mikro- és mezopórusos katalizátorokon*, XI. Doktori Iskola (Az MTA KK doktoranduszainak éves konferenciája), 2008. április 21-22., Mátrafüred
 10. Bozi J., Blaszó M., *Nitrogéntartalmú műanyag hulladékok hőbomlástermékeinek vizsgálata a környezetbarát hasznosíthatóság szempontjából*, Az MTA Műanyag és Természetes Polimerek Munkabizottságainak munkabizottsági ülése, 2008. április 24., Budapest
 11. M. Blaszó, J. Bozi, Zs. Czégény, *Py-GC/MS Study on the Conversion of Pyrolysis Oil of Waste Plastics for Obtaining Halogen and Nitrogen Free Product*, 18th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 2008. május 18-23., Spanyolország, Lanzarote
 12. Bozi J., *Nitrogéntartalmú polimerek hőbomlástermékeinek átalakítása mikro- és mezopórusos katalizátorokon*, Fiatal kutatók meghallgatása (MTA KK), 2008. június 5., Budapest
 13. J. Bozi, M. Blaszó, *Thermal decomposition of nitrogen and halogen containing polymers*, **(poszter)**, Austrian - Croatian - Hungarian Combustion Meeting - ACH2008, 2008. október 3., Sopron
 14. Bozi J., *Polimerek pirolízis olajának módosítására használt zeolitok regenerálhatóságának vizsgálata*, „DOKISULI” – 12. Doktori Iskola (Az MTA KK doktoranduszainak éves konferenciája), 2009. április 20-21., Mátraháza
 15. Bozi J., Blaszó M., *Polimerek pirolízis olajának módosítására használt zeolitok regenerálhatóságának vizsgálata*, Műszaki Kémiai Napok'09, 2009. április 21-23., Veszprém
 16. J. Bozi, M. Blaszó, *Thermal analysis studies on the regeneration of zeolites used for upgrading polymer pyrolysis oil*, 10th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (CCTA) of the Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis (PTKAT) and 2nd Joint Czech - Hungarian - Polish - Slovakian Thermoanalytical Conference, 2009. augusztus 30. - szeptember 3., Zakopane, Lengyelország
 17. Bozi J., Blaszó M., *Polimerek pirolízis olajának módosítására használt zeolitok regenerálhatóságának vizsgálata*, Anyag- és Környezetkémiai Intézet szemináriuma, (MTA KK), 2009. október 6., Budapest

18. Bozi J., Blazsó M., *Pirolízis GC/MS és TG-MS alkalmazási lehetőségei a polimerek pirolízisoldaj-módosításának vizsgálatában*” Fialat analitikusok előadói ülése (Az MKE Analitikai szakosztály szervezés- és gyógyszeranalitikai szakcsoportjának szervezésében), 2010. február 25. Budapest, MTE SZ Székház
19. Bozi J., *Halogén- és Nitrogéntartalmú Szintetikus Polimerek Környezetre Ártalmas Hőbomlástermékei. Műanyag-hulladékok Veszélyes Pirolízistermékeinek Kémiai Átalakítása*, Anyag- és Környezetkémiai Intézet szemináriuma, (MTA KK), Ph.D. háziróadás, 2011. január 21., Budapest

Az értekezés témaköréhez közvetlenül nem kapcsolódó közlemények

1. Zs. Czégény, J. Bozi, M. Blazsó, *Effect of flame retardants on the thermal decomposition of typical polymer components of electronic waste*, Proceedings 43-47. old., Centenárium Vegyészkonferencia és 1st joint Czech - Hungarian - Polish – Slovakian Thermoanalytical Conference, 2007. május 29. - június 1., Sopron
2. J. Bozi, Zs. Czégény, E. Mészáros, M. Blazsó, *Thermal decomposition of flame retarded polycarbonates*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 79 (2007) 337-345
3. M. Blazsó, J. Bozi, *Application of pyrolysis for treatment and utilization of difficult waste*, CD Proceeding ID 240, 5th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy Water and Environment Systems, 2009. szeptember 29. - október 3., Dubrovnik, Horvátország
4. J. Bozi, M. Blazsó, *Thermal decomposition of PP and ABS mixed with halogen containing polymers*, Proceeding CD, 6th International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers, 2010. szeptember 5 – 9., Athén, Görögország
5. Gy. Mink, P. Szabó, É. Fekete, B. Lengyel, J. Bozi, S. Fejes, M. Volkai, E. Török, Z. Lázár, J. Papp, G. Orbán, *Kinetic Study of Dehalogenation of Chlorinated Aromatics by Limestone*, International Congress Energy and Environment 2010, 2010. október 18-22., Opatia (Abbázia), Horvátország, Energy and Environment, 2010, 1, 465-475 (ISBN 978-953)