

OTKA KUTATÁS ZÁRÓJELENTÉSE

Égés gátló szereket tartalmazó műanyagok hőbomlása
T047377

A kutatás célja

Égés gátló szerekekkel társított műanyagok hőbomlását tanulmányoztuk abból a célból, hogy feltárjuk az ilyen anyagokat tartalmazó hulladékok közvetlen elégetésekor vagy pirolízis útján való hasznosításakor képződő környezetre ártalmas vegyületek minőségét, képződésük körülményeit és eltávolíthatóságuk lehetőségeit.

A munkatervben vállalt kutatási program

A pályázat munkatervében megfogalmazott kutatási program fő célkitűzései az alábbiak voltak:

- Az égés gátló szerekek és a makromolekulák egymás mellett lejátszódó hőbomlási folyamatainak megismerése útján, a kölcsönhatásokat megértve olyan reakciókörülmények felkutatása, amelyek nem kedveznek a környezetre ártalmas melléktermékek képződésének;
- A műanyagok égés gátló adalékaiból származó nemkívánatos komponensek fizikai vagy kémiai eltávolítása a polimerek pirolízis termékeiből molekulaszűrők és katalizátorok segítségével.

A kutatási cél elérése érdekében az alábbi feladatok megoldását terveztük:

- Gyors és megbízható analitikai eljárás kidolgozása adszorbensek és katalizátorok on-line tesztelésére a halogéntartalmú komponensek eltávolítására való alkalmasság szempontjából;
- Olyan pirolízis paraméterek és halogénmentesítő katalizátorok felkutatása amelyek alkalmazásával a pirolízis termékek halogéntartalma minimálisra csökkenthető;
- Foszfortartalmú égés gátlók hőbomlástermékeinek megismerése, hatásuk vizsgálata a polimerek hőbomlására.

A munkatervben négy tudományos publikációt, és három nemzetközi konferencia előadást terveztünk. A referált nemzetközi folyóiratokba beküldött közlemények

közül kettő megjelent, további kettőt elfogadtak. Ez utóbbiak is olvashatók már a folyóirat honlapján az „Articles in Press” oldalon. Ezen kívül megjelent egy könyvfejezet is, amely közvetlenül kapcsolódik a kutatás témájához. Három nemzetközi konferencián szerepeltek a projekt kutatói, egy előadással és négy poszterrel. Valamennyi konferenciaanyag teljes közlemény formájában megjelent, (illetve közlésre elfogadták).

A kutatómunkában résztvevők

A pályázatban szereplő kutatókon kívül Bozi János is részt vett a kutatómunkában, a 2005/2006-os tanévben az ELTE TTK vegyész szakon diplomázó egyetemi hallgatóként, majd 2006 őszétől az ELTE Kémia Doktori Iskolájának hallgatójaként.

A pályázati kutatás során szerzett új ismeretek

1. Az égésgátló szerek és a makromolekulák egymás mellett lejátszódó hőbomlási folyamatai

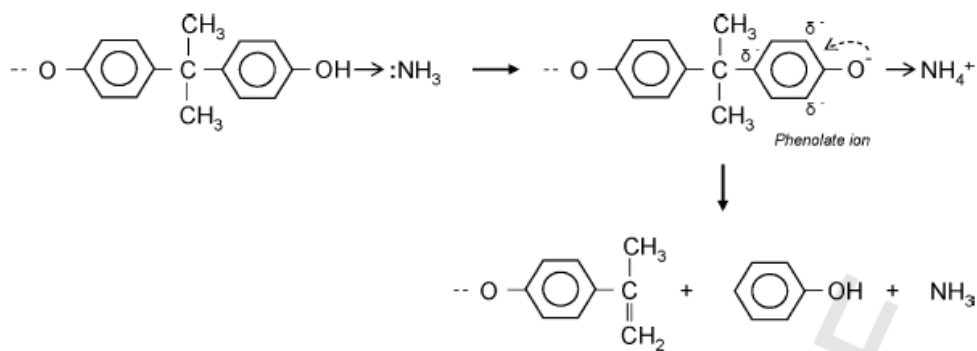
1.1. Égésgátlóként alkalmazott adalékok hatása polikarbonát hőbomlására

Egy bróm-aromás, valamint egy szerves és egy szervesetlen foszfortartalmú égésgátlóval összegyúrt biszfenol-A alapú polikarbonát mintán tanulmányoztuk ezeknek az égésgátlóként alkalmazott adalékoknak a műanyag hőbomlására gyakorolt hatását.

- Megállapítottuk, hogy a polikarbonát fenolok képződésével járó hőbomlását elősegíti a tetrabróm-biszfenol-A. Az égésgátló molekulájáról a hő hatására lehasadó Br atomok feltételezésünk szerint iniciálják a polikarbonát gyökös bomlását, és ezáltal a hőbomlás kezdeti szakaszában elősegítik az illékony termékek képződését, míg az égés nagyobb hőmérsékletén, az aromás gyökök rekombinációja következtében bekövetkező elszenesedést fokozzák.
- Trisz(2,4-di-ter-butil-fenil-foszfit)ot tartalmazó polikarbonát esetében számottevő változást nem tapasztaltunk az 500°C-os pirolízis során a tiszta polikarbonáthoz képest, de nagyobb hőmérsékleten jelentősen csökkent az illékony termékmennyiség. Feltételezhetően a foszfit égésgátló dibutil-fenil gyökös

bomlásterméke nem képes befolyásolni a polikarbonát hőbomlását, de az égés magas hőmérsékletén az elszénesedésre a Br atomhoz hasonló módon hat.

- Az ammónium polifoszfát elősegíti a polikarbonát hőbomlását, és jelentős termékeloszlás változást idéz elő: lecsökken a biszfenol-A és megnő a fenol és metil-etenil-fenol mennyisége a polikarbonát pirolízisoldajában. Ennek a hatásnak az értelmezése kézenfekvő: az ammónium polifoszfát hőbomlásakor felszabaduló ammónia hozzájárul a karbonát csoportok bomlásához, és reagál a polikarbonát hőbomlástermékek biszfenol-A molekula szegmensével, amely bázisok hatására szétbomlik a két fenol egységet összekapcsoló kvaterner szénatom mentén az alábbi reakció szerint:



Megerősíti ezt az értelmezést a pirolízisgázban megjelenő ammónia, valamint a karbonát csoportokat tartalmazó vegyületek nem elhanyagolható mennyisége a pirolízisstermékek között.

1.2 Ammónia atmoszféra hatása a pirolízisstermékek brómtartalmára

Az elektromos és elektronikai berendezésekbe beépített, égésgátló adalékokat tartalmazó műanyagok pirolízisstermékei között sokféle és jelentős mennyiségű halogéntartalmú vegyület fordulhat elő. Ezek egy része a halogéntartalmú égésgátló közvetlen hőbomlásterméke, más része másodlagos reakciótermék.

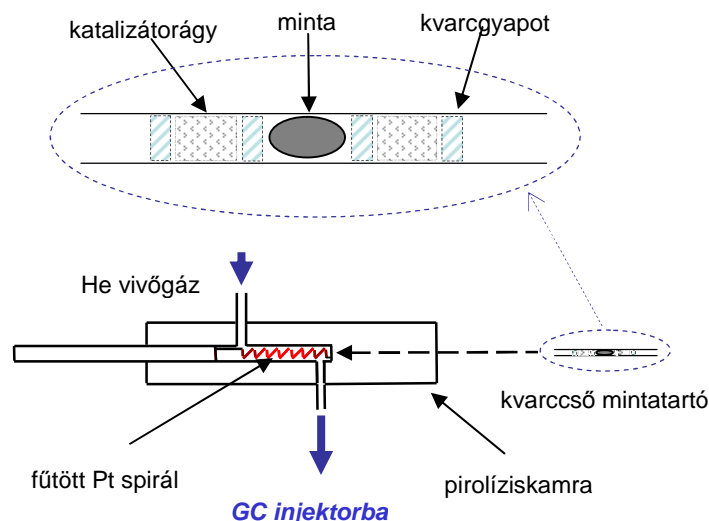
Brómozott difenil-oxid és difenil-etán égésgátlót tartalmazó ütésálló polisztirol (HIPS) 450°C-os pirolízisének gázterméke jelentős hányadban hidrogén-bromid, olajterméke pedig nem elhanyagolható mennyiségű aromás brómvegyületet tartalmaz. Azt is megállapítottuk, hogy az antimon(III)-oxid égésgátló szinergista jelentős hatással van mind a polimer hőbomlására, mind az égésgátlókból származó

bromvegyületek minőségére és mennyiségére. A kisebb hőmérsékleten induló hőbomlás nagyobb viszkozitású és brómtartalmú olajat eredményez, amely aromás bromvegyületeken kívül antimon-bromidot is tartalmaz. Feltételeztük, hogy az antimon-bromid képződése visszaszorítható, ha az égésgátlók hőbomlásából származó bromatomok az antimon-oxidnál aktívabb reakciópartnerrel találkozhat. Ezért a pirolízis kísérleteket elvégeztük ammónium atmoszférában is, amely arra a kedvező eredményre vezetett, hogy a pirolízisgáz már nem tartalmazott hidrogén-bromidot, és a pirolízisolaj brómtartalma egytizedére csökkent. Antimon-bromid helyett ammónium-bromid képződött, ami nem oldódik az olajban.

2. Pirolízisolaj összetételének megváltozása katalizátorágyon

2.1 Módosított pirolízis-GC/MS analízis katalizátorok hatékonyság vizsgálatára

A pirolízisolajok tisztítása céljából kiválasztott katalizátorok hatékonyságának vizsgálatára kidolgoztunk egy mikroanalitikai módszert, amely lényegében egy módosított pirolízis-GC/MS analízis. A vizsgálandó katalizátort a pirolízistermékek útjában, a pirolizáló mintatartójaként szolgáló kvarccső két végén, gázáteresztő dugókként helyeztük el, tehát pirolízis-katalízis-GC/MS analízist végeztünk.



Ily módon a műanyag hulladék katalizátorral módosított pirolizátumának GC/MS analízis eredményeit összevetve az eredeti pirolizátumával, minősíthető a katalizátor halogénmentesítő képessége, valamint más átalakításokra való alkalmassága és aktivitása.

2.2 Nátriumionokat tartalmazó 4A, 13X és Y zeolitok hatása a pirolízis termékeloszlásra

Szisztematikus vizsgálatokban figyeltük meg, hogy a műanyag-hulladékok leggyakoribb összetevőinek pirolízis-termék eloszlását hogyan módosítják a bázikus zeolitok, és összehasonlításképp, egy savas alumino-szilikát. Megállapítottuk, hogy a Nátriumtartalmú zeolitok közül csak a nagy pórusméretű 13X és Y fejtenek ki katalitikus hatást. Feltételezésünk szerint ennek az az oka, hogy a termékek molekulái nem kerülnek kapcsolatba a 4A zeolit aktív centrumaival, mivel a kis átmérőjű pórusokba a nem tudnak bejutni, és így lényegében változatlan eloszlásban jutnak át a katalizátor rétegen.

A nagy pórusú nátrium-zeolitok esetében a következő katalitikus átalakítások voltak megfigyelhetők:

- A brómozott epoxigyanta égésgátlókból származó bróm-bisfenol-A vegyületek elbomlanak, és a bróm-fenolok mennyisége is nagymértékben lecsökken.
- A poliolefinok alkén termékeiben a kettős kötések statisztikusan átrendeződnek, az eredeti láncvégi vinilcsoport dominanciája megszűnik, és sokféle alkén izomer jelenik meg. A savas katalizátor hatásával ellentétben, a hidrogénatomok nagymértékű átrendeződése mellett azonban a telítetlenség mértékében és szénatomok kapcsolódásában nem történik változás.
- Sztírol kopolimerek pirolízisoldajában a monomerek és oligomerek hidrogéneződése és poliaromás vegyületekké való összekapcsolódása egyaránt lejátszódik, a savas katalizátorok hatásával analóg módon.
- Lényeges különbség nem tapasztalható a savas és bázikus nagy pórusú zeolitok hatásában a poliészterek pirolízisoldajának módosítása szempontjából sem, a katalizátor kationjainak minőségétől függetlenül a sav és észter termékek teljes mértékű dekarboxileződése tapasztalható.

2.3 Brómozott aromás vegyületek eltávolítása pirolízisoldajból 13X és Y zeolitokkal

Nátriumion-tartalmú zeolitok és mezopórusos alumínium-szilikát katalizátorok hatását tanulmányoztuk polikarbonát és tetrabróm-bisfenol-A blend, valamint tetrabróm-bisfenol-A alapú epoxigyanta pirolízisoldajának brómozott aromás vegyület komponenseire. A tetrabróm-bisfenol-A és hőbomlástermékei (bróm-, dibrom- és tribrom-bisfenol-A, valamint bróm- és dibrom-fenolok) jelentős mértékben kiszűrhetőnek bizonyultak a többi szerves pirolízis termék közül az égésgátló

molekula méreténél nagyobb pórusméretű nátrium-zeolitokkal. A gyengén savas karakterű alumínium-szilikát ugyan a biszfenolt fenolokra bontja és az alkil-, alkilénszubsztituenseket eltávolítja a fenol gyűrűről, de a brómszubsztituensekre nincs hatással, tehát az ilyen típusú katalizátorok nem alkalmasak a brómtartalom csökkentésére a pirolízisolajban.

2.4 Használt bázikus zeolitok regenerálása

A brómmentesítésére alkalmazott zeolit intenzív használat után sötét színű lett, aktivitása leromlott. A használt bázikus zeolitokat nitrogén, vízgőz és levegő atmoszférában történő hevítéssel kíséreltük meg regenerálni. Megállapítottuk, hogy inert atmoszférában való hevítéssel a zeolitoknak csupán a krakkoló aktivitása regenerálódik. A kiváló dehalogénező aktivitás 400°C -nál nagyobb hőmérsékleten levegőben vagy vízgőzben néhány óra alatt visszaáll, miközben a használt zeolit újra fehér lesz. Röntgendiffrakciós vizsgálatok azt mutatták, hogy a bázikus zeolitok kristályszerkezete a kiégetés során nem változik számottevően, és nátrium-bromid kristályok jelenléte nem mutatható ki a nagy brómtartalmú olajok tisztítása során erősen elszennyeződött nátrium zeolitban sem.

Megfigyeléseink arra utalnak, hogy az aktivitás azért csökken, mert a szenes lerakódás miatt hozzáférhetetlenné válnak a dehalogénezést katalizáló nátrium ionok. A szénlerakódás a bázikus zeolit katalizátorokról égetéssel eltávolítható.