

Studii privind cinetica cracării termice a deșeurilor de polietilentereftalat

DORIN STANICĂ-EZEANU*

Universitatea Petrol-Gaze Ploiești, Bdul. București, Nr. 39, 100680, Ploiești, România

The aim of this study is to calculate the kinetic parameters for thermal cracking of waste PET in presence of radical donors. The thermal decomposition of PET is carried out at different temperatures (693-773 K), high pressure and by using heavy paraffinic hydrocarbons as radical donors. A simple first order kinetic model was proposed for thermal cracking and kinetic parameters (A and E) were calculated. Radical donors assure a high degree of waste PET decomposition in valuable products as gas fraction, gasoline and middle distillate. The coke is very spongy and a small quantity of undecomposed PET is blocked inside of the cavities.

Keywords: Thermal, cracking, waste, PET, radical donors

Dintre toate materialele plastice folosite pentru fabricarea ambalajelor polietilentereftalatul (PET) a avut cea mai mare creștere în ultimii ani. Utilizarea sa pe scară largă în industria alimentară a avut drept consecință producerea unui număr impresionant de ambalaje (butelii, cutii, folie etc.) care, după utilizare, s-au transformat în deșeuri. Reciclarea deșeurilor de PET este o problemă actuală și, pentru soluționarea ei s-au elaborat mai multe tehnici și procedee, care însă nu au reușit să elimine poluarea produsă de aceste deșeuri. Chiar dacă PET-ul nu este un material toxic și eliberarea sa în mediu înconjurător nu reprezintă un risc pentru sănătatea omului și a celorlalte viețuitoare, faptul că degradabilitatea sa naturală este foarte redusă și că prezența sa deranjează din punct de vedere estetic, se impune colectarea sa, urmată firesc de reciclare.

Reciclarea materialelor plastice prin cracare termică face parte din categoria procedeelelor de reciclare terțiară, în care din materialul supus reciclării se obțin produse sau subproduse de transformare care nu mai au structura materialului inițial. În acest caz din deșeurile reciclate se obțin gaze, benzină, motorină și cocs, adică produse care pot fi utilizate drept combustibili sau ca materii prime în procese de prelucrare secundară [1,2].

Literatura de specialitate conține puține date privind cinetica cracării termice a deșeurilor de PET, iar studiile care s-au ocupat de acest aspect au avut o abordare diferită. Astfel, cei mai mulți cercetători studiază descompunerea PET-ului la presiune atmosferică în atmosferă de azot, argon, oxigen sau aer [3-7], însă nicio lucrare nu abordează cracarea termică la presiune ridicată și în prezența unor donori de radicali.

Partea experimentală

Este bine cunoscut faptul că fenomenul de cracare termică a hidrocarburilor este o reacție de ordinul I care se produce prin mecanism radicalic înlănțuit [8,9]. În cazul introducerii ca materie primă în reactor numai a deșeurilor de PET amorsarea reacțiilor de cracare este foarte greu de realizat deoarece formarea de radicali mobili prin scindarea catenei polimerului nu este favorizată de condițiile de reacție. Chiar dacă aceste ruperi de catenă se produc, radicalii formați sunt prea mari și insuficient de activi pentru a iniția reacția în lanț. S-a verificat această ipoteză și s-a constatat că numai o mică parte din materia primă (sub 5% masă) se regăsește în produși de reacție

ușori, probabil ca urmare a unor scindări β produse la capetele lanțurilor poliesterice, restul fiind cocs sau materie primă netransformată. Cocsul apare din reacții de cuplare a radicalilor mari și foarte mari, aceasta fiind reacția favorizată energetic și totodată cea care produce dispariția radicalilor formați. Prin urmare, cracarea termică a poliesterilor, pentru a putea fi analizată ca un proces care se petrece pe baza mecanismului radicalic înlănțuit trebuie să beneficieze de un donator continuu de radicali mobili, care să inițieze și să propage reacția, astfel încât întreaga masă de reacție să participe la proces.

În cadrul acestui experiment s-a utilizat drept donator de radicali o fracție parafinică obținută la deparafinarea uleiurilor cunoscându-se faptul că, la temperatura procesului catenele linare din hidrocarburile parafinice se scindează cu viteză mare și gradul de transformare al acestora este foarte ridicat [8].

Studiile cinetice au fost efectuate pe o instalație micropilot (fig. 1) în care reactorul este de tip autoclavă, construit din oțel aliat, rezistent la temperaturi și presiuni ridicate. Încălzirea reactorului se face cu un cuptor electric, iar controlul presiunii se face cu ajutorul unui manometru fixat pe capacul autoclavei. În autoclavă există două tuburi, unul mai lung care se folosește pentru eliminarea fracției lichide și unul mai scurt pentru eliminarea fracției gaz. Produsele sunt răcite și condensate într-un răcitor-condensator de tip tub-în-tub, agentul de răcire fiind apa din rețea.

Deșeurile de PET folosite în acest experiment sunt particule de forme dreptunghiulare (5mm x 7mm) obținute prin tăierea unor sticle folosite ca ambalaj pentru băuturi răcoritoare. Aceste particule sunt amestecate cu fracția parafinică încălzită la temperatura de 325 K, pentru a-i mări fluiditatea, în proporție de 25% masă PET și 75% masă fracție parafinică.

Materia primă, constituită din PET și fracția parafinică se cântărește și se introduce în autoclavă, se închide autoclava, se verifică dacă ventilele de eliminare a produselor sunt închise și se pornește încălzirea. Când temperatura de începere a reacțiilor (633 K) a fost atinsă se începe notarea timpului și a temperaturii până când temperatura ajunge la valoarea impusă. Se notează simultan și variația presiunii din reactor, iar când temperatura de referință a fost atinsă, se începe evacuarea gazelor din autoclavă. Gazele sunt răcite în condensatorul tub-în-tub și condensatul este recuperat în vasul separator.

* email: dorsta@upg-ploiesti.ro

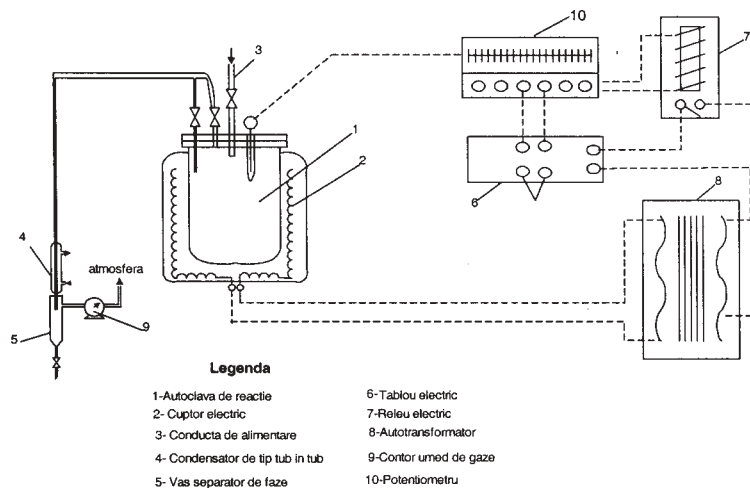


Fig. 1. Schema instalației micropilot de cracare termică a deșeurilor de PET

Tabelul 1
BILANȚ MATERIAL AL CRACĂRII TERMICE A DEȘEURILOR DE PET

Component	Randament, %masă			
	T = 693 K	T = 713 K	T = 733 K	T = 773 K
Gaze	5,32	8,25	11,96	16,20
Benzina	3,75	4,7	6,17	11,55
Distilat greu	69,0	65,0	57,75	44,8
Cocs	8,5	13,05	17,16	22,35
PET rezidual	13,43	9,0	6,93	5,1

Când presiunea ajunge la 5 atm se deschide ventilul de pe linia de evacuare a lichidelor și se elimină produsule lichide. Acestea sunt răcite și colectate. Gazele separate în vasul separator sunt măsurate cu ajutorul unui contor de gaze și apoi recuperate și analizate.

Fracția lichidă colectată este supusă unei fracționări PRF (STAS 2150-75) pentru a separa fracția care distilă până la 478 K (benzina) de distilatul greu.

În reactor, la final, rămâne un produs solid alcătuit din cocs și PET netransformat. Experimentele s-au efectuat la 4 temperaturi diferite, iar bilanțul material este prezentat în tabelul 1.

În procesul de cracare termică a deșeurilor de PET, se va aplica modelul cinetic caracteristic ecuației de viteză de ordinul I cu frânare [8]. Acest fapt este justificat de prezența macromoleculelor de PET care, așa cum s-a arătat, formează radicali incapabili să propage reacția de scindare sfârșind în a forma cocs prin reacții bimoleculare între radicali.

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_D(1-x)}{1-\beta(1-x)} \quad (1)$$

unde:

k_D este constanta vitezei de reacție cu frânare (Dințes-Frost), min^{-1} ;

τ - timpul de reacție, min;

β - factor de frânare;

x - conversia exprimată în fracții masă de gaze +benzină+cocs obținute în proces.

Prelucrarea datelor experimentale în vederea determinării constantei vitezei de reacție se poate face utilizând metoda integrală sau diferențială. În această situație, când temperatura în reactor nu este constantă, se aplică metoda integrală pentru cazul în care reactorul este considerat izoterm. Pentru a se putea calcula constanta de reacție, se echivalează procesul real politrop cu un proces virtual izoterm care lucrează la temperatura T_r și în care se obține aceeași conversie ca în procesul real, dar într-un timp diferit de cel real numit timp echivalent (τ_e).

Prin integrarea ecuației (1) rezultă:

$$\int_0^{\tau} k_D d\tau = \int_0^x \frac{1-\beta(1-x)}{1-x} dx \quad (2)$$

$$\int_0^{\tau} k_D^{TR} d\tau_e = \int_0^x \frac{1-\beta(1-x)}{1-x} dx \quad (3)$$

unde:

τ_e este timpul echivalent, min;

τ - timpul total al experimentului incluzând durata creșterii temperaturii de la temperatura inițială la cea finală, min;

k_D^{TR} - constanta vitezei în de reacție în condiții izoterme la temperatura de referință (T_r), min^{-1} .

Din condiția de echivalență ($x = ct$; $\beta = ct$) se observă egalitatea celor două ecuații:

$$\int_0^{\tau} k_D^{TR} d\tau = \int_0^{\tau} k_D d\tau \quad (4)$$

respectiv, după integrare:

$$\tau_e = \int_0^{\tau} \frac{k_D}{k_D^{TR}} d\tau \quad (5)$$

Exprimând constantele de viteză funcție de temperatură, conform ecuației Arrhenius, ecuația (5) devine:

$$\tau_e = \int_0^{\tau} e^{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)} d\tau \quad (6)$$

Deoarece nu se cunoaște forma canonică a funcției de sub integrală, timpul echivalent τ_e se determină prin integrare numerică, folosind relația de recurență, bazată pe metoda trapezelor:

$$I = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{f_{i-1} + f_i}{2} \cdot \Delta\tau_i \quad (7)$$

în care:

$$f = e^{\frac{-E}{R}\left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_r}\right)}$$

calculat pentru fiecare interval de

Tabelul 2
CALCULUL TIMPULUI ECHIVALENT τ_e LA TEMPERATURA DE REFERINȚĂ $T_R = 693$ K

Temperatura, K	Presiune, atm	Timp, min	f_i	$\Delta\tau_i$, min
633	1	0	0,247	0
653	1,5	6	0,405	6
673	6	15,3	0,645	9,3
693	24	32,6	1,0	17,3
693	40	92,6	1,0	60
Timp echivalent, τ_e			81,07 min	

Tabelul 3
CALCULUL TIMPULUI ECHIVALENT τ_e LA TEMPERATURA DE REFERINȚĂ $T_R = 713$ K

Temperatura, K	Presiune, atm	Timp, min	f_i	$\Delta\tau$, min
633	1	0	0,163	0
653	1,5	5,5	0,268	5,5
673	10	15,25	0,426	9,75
693	34	26,3	0,661	11,05
713	40	45,75	1	19,45
713	40	105,75	1	60
Timp echivalent, τ_e			86,73 s	

Tabelul 4
CALCULUL TIMPULUI ECHIVALENT τ_e LA TEMPERATURA DE REFERINȚĂ $T_R = 733$ K

Temperatura, K	Presiune, atm	Timp, min	f_i	$\Delta\tau$, min
633	1	0	0,11	0
653	1,5	5,25	0,181	5,25
673	10	14,2	0,288	8,95
693	34	27,2	0,447	13,0
713	40	46,4	0,676	19,2
733	40	66,5	1	20,1
733	40	126,5	1	60
Timp echivalent, τ_e			95,26 min	

Tabelul 5
CALCULUL TIMPULUI ECHIVALENT τ_e LA TEMPERATURA DE REFERINȚĂ $T_R = 773$ K

Temperatura, K	Presiune, atm	Timp, min	f_i	$\Delta\tau$, min
633	1	0	0,054	0
653	1,5	5,3	0,088	5,3
673	11	15,0	0,14	9,7
693	30	28,5	0,217	13,5
713	38	47,25	0,328	18,75
733	40	68,5	0,486	21,25
773	40	110,75	1	42,25
773	40	170,75	1	60
Timp echivalent, τ_e			109,04 min	

temperatură ales;

E este energia de activare, cal/mol ;

T_i - temperatura la începutul fiecărui sector, K ;

T_R - temperatura de referință la care se produce reacția în condiții izoterme, K ;

R = constanta gazelor (1,985 cal/mol.K).

Datele obținute în cele 4 experimente sunt prezentate în tabelele 2-5.

Forma integrată a ecuației (1) este :

$$k_D = \frac{1}{\tau_e} \left(\ln \frac{1}{1-x} - \beta \cdot x \right) \quad (8)$$

în care :

τ_e este timpul de reacție echivalent procesului izoterm, calculat în tabelele 2 -5 ;

β - factorul de frânare ($\beta = 0,9$ [8]) ;

x - conversia exprimată în fracții masă de gaze, benzină și cocs.

Valorile constantei de viteză calculate cu relația (8) sunt prezentate în tabelul 6.

Din reprezentarea grafică a funcției $\ln k_p = f(1/T)$, prezentată în figura 2, se calculează energia de activare E și factorul preexponențial A .

Prelucrarea datelor experimentale conduce la obținerea următoarelor valori pentru parametrii cinetici: $A = 2572,5 \text{ min}^{-1}$, $E = 21200 \text{ cal/mol}$.

Ținând cont că procesul este inițiat de radicalii liberi formați prin cracarea termică a donorului, iar în continuare acești radicali reacționează cu macromoleculele de PET, se justifică această valoare a energiei de activare. Totodată

Tabelul 6
VALORILE CALCULATE ALE CONSTANTEI DE VITEZĂ k_D

Temperatura, K	Conversia, fr. masă	Constanta de viteză k_D , s ⁻¹
693	0,1757	$4,328 \cdot 10^{-4}$
713	0,26	$7,737 \cdot 10^{-4}$
733	0,3529	$1,235 \cdot 10^{-3}$
773	0,501	$2,24 \cdot 10^{-3}$

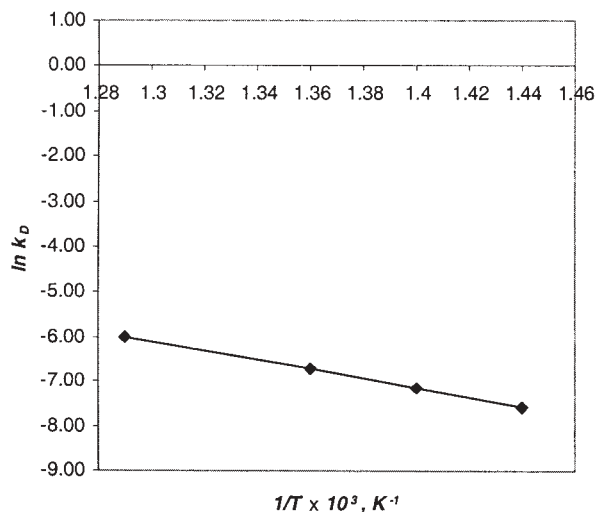


Fig. 2. Representarea grafică a funcției
 $\ln k_D = f(T)$

valoarea scăzută a factorului de frecvență A este cauzată de lipsa de mobilitate a radicalilor rezultați din reacția dintre radicalii liberi formați în etapa de inițiere și macromoleculele de PET. Faptul că în proces se formează mai mult cocs decât în absența PET-ului, chiar la temperaturi relativ scăzute, conduce la concluzia că radicalii macromoleculari sunt responsabili de acest comportament.

Analiza cocsului prin microscopie optică, utilizând un aparat Olympus BX 60m, a relevat faptul că în cavitățile cocsului extras din reactor mai există încă polimer netransformat, așa cum se poate observa în figura 3 (zonele de culoare albă).

Prezența în cocsul spongios a unei părți din PET-ul netransformat sugerează faptul că reacțiile de cracare nu reușesc să rupă legăturile din polimer și atacul radicalilor liberi are loc la capete, acolo se formează macroradicali. Aceștia se stabilizează prin reacții între ei conducând la formarea cocsului, care însă captează resturi de molecule nedescompuse în cavitățile sale.

Concluzii

Studiul cineticii cracării termice a deșeurilor de PET în prezență de donori de radicali a condus la posibilitatea determinării parametrilor cinetici. Valoarea acestora indică

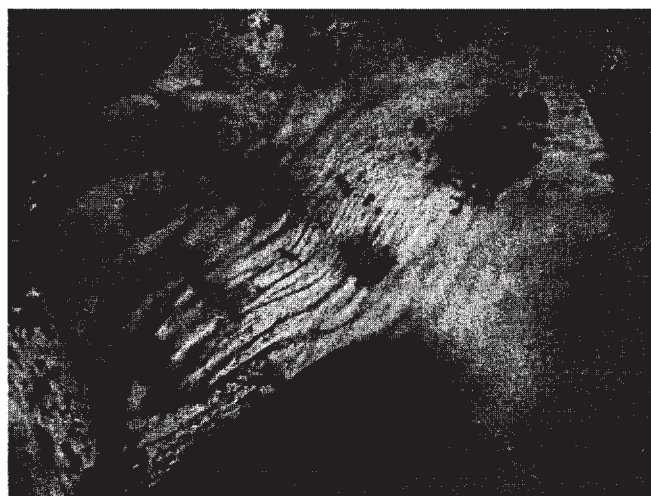


Fig. 3. Reprezentarea microscopică a cocsului produs
în reactor (x 200)

faptul că transformarea macromoleculelor de PET în produși valoroși cu masă moleculară mică este împiedicată de lipsa de mobilitate a macroradicalilor formați în reactor. Cea mai mare parte a acestora nu se descompun ci se cuplează cu alți macroradicali ducând la formarea de cocs, care captează în cavități o parte din PET-ul netransformat.

Bibliografie

1. FARAVELLI, T., BOZZANO, G., COLOMBO, M., RANZI, E., DENTE, M., J. Anal. Appl. Pyrolysis, **70**, 2003, p. 761
2. STANICĂ-EZEANU, D., RUSSU, R., Recovery, Recycling, Re-integration- Collected Papers of the R'99 World Congress, vol. 4, 1999, p. 369
3. FINNVEDEN, G., JOHANSSON, J., LIND, P., J. Cleaner Prod. **13**, 2005, p. 213
4. SIMON, C.M., KAMINSKY, W., SCHLESSELMANN, B., J. Anal. Appl. Pyrolysis, **38**, 1996, p. 75
5. MILNE, B.J., BEHIE, A.L., BERUTTI, F., J. Anal. Appl. Pyrolysis, **51**, 1999, p. 157
6. WILLIAMS, P.T., WILLIAMS, E.A., J. Anal. Appl. Pyrolysis, **51**, 1999, p. 107
7. SAHA, B., GHOSHA, A.K., Chem. Eng. J., **111**, 2005, p. 39
8. RASEEV, S., Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Marcel Dekker Inc., New York, 2003, p. 51
9. SPEIGHT, J.G., BAKI, O., Petroleum Refining Processes, Marcel Dekker Inc., New York, 2002, p. 344

Intrat în redacție: 20.11.2006