

CHUYỂN HÓA POLYETHYLENE THÀNH DẦU LỎNG THÔNG QUA XÚC TÁC KAOLIN

Ảnh hưởng của túi nilon đến môi trường

Ngày nay, túi nilon là vật dụng không thể thiếu trong xã hội hiện đại bởi chúng gần như là phương tiện thuận lợi nhất để bảo quản và vận chuyển hàng hóa từ siêu thị về nhà. Có thể nói, túi nilon xuất hiện ở khắp nơi trên thế giới, nhờ vào việc sản xuất dễ dàng, giá thành thấp, bền và nhẹ, dễ dàng lưu trữ và vận chuyển. Tuy nhiên, những đặc điểm này lại góp phần khiến cho túi nilon gây ra những tác động xấu đến môi trường. Mặc dù các túi nilon có thể tái chế, nhưng theo tổ chức U.S. EPA, hàng năm chỉ khoảng 13% trên tổng số một nghìn tỷ túi nilon được tái chế tại Mỹ [1]. Phần còn lại bị vứt bỏ trong các bãi chôn lấp. Khi đó, những túi nilon này chỉ có thể bị phân hủy tự nhiên sau vài thế kỷ do cấu trúc hóa học rất bền của chúng [2].

Bên cạnh khả năng trở thành một nguồn rác khó xử lý trong các khu đô thị đông dân cư, túi nilon còn làm gia tăng tình trạng ngập lụt cục bộ do làm tắc nghẽn các hệ thống thoát nước ở thành phố. Chúng còn là nguyên nhân chính gây ra hiện tượng rác thải nổi trên các bề mặt của sông hồ và đại dương. Thật vậy, người ta nhận thấy túi nilon khi thải ra biển đã trôi nổi kéo dài từ Thái Bình Dương đến hai cực của trái đất [3]. Chúng trở thành mối đe dọa đối với nhiều sinh vật biển khi ăn túi nilon hoặc vướng phải chúng [4,5]. Chính vì những lý do trên, ngày càng có nhiều nước cấm sử dụng túi nilon hoặc tổ chức thu phí sử dụng [6].

Xử lý hiệu quả các túi nilon sau sử dụng với thành phần polyethylene mật độ thấp, bền trong môi trường luôn là thách thức lớn đối với các nhà khoa học trên thế giới. Gần đây, nhà nghiên cứu Achyut Kumar Panda cùng các cộng sự thuộc Đại học Centurion (Ấn Độ) đã sử dụng xúc tác kaolin thúc đẩy phản ứng nhiệt phân để chuyển hóa thành công polyethylene mật độ thấp thành nhiên liệu lỏng, với thành phần tương tự các loại nhiên liệu trên thị trường. Nghiên cứu này đã mở ra hy vọng mới cho nhu cầu xử lý các sản phẩm polymer tổng hợp, cho phép đồng thời giải quyết hai bài toán môi trường và năng lượng.

Xử lý túi nilon sau sử dụng bằng phương pháp nhiệt phân

Hầu hết các túi nilon được sản xuất với thành phần là polyethylene (PE) vốn được điều chế từ phản ứng trùng hợp ethylene. PE thường được chia thành nhiều nhóm, phụ thuộc vào mật độ và tần số nhánh phân tử, trong đó hai nhóm quan trọng nhất để sản xuất túi nilon là polyethylene mật độ thấp (LDPE) và polyethylene mật độ cao (HDPE). HDPE là một copolymer với thành phần chứa khoảng 1% 1-butene, được tổng hợp với xúc tác Cr hoặc Ziegler ở áp suất từ 1 đến 16 MPa và nhiệt độ 60°C. Ngược lại, LDPE thường được sản xuất ở nhiệt độ cao hơn (200-300°C) và ở áp suất tối hạn của ethylene (130-260 MPa), kết hợp sử dụng chất khơi mào theo cơ chế gốc tự do. HDPE là một polymer mạch thẳng với khối lượng riêng dao động từ 0,945-0,965 g/cm³, trong khi LDPE bị phân nhánh với khối lượng riêng

trong khoảng 0,915-0,925 g/cm³ [7]. Do những khác biệt về cấu trúc này, điểm nóng chảy tinh thể, điểm mềm hóa và độ bền cơ lý của LDPE thấp hơn HDPE [7]. Tuy nhiên, LDPE thể hiện khả năng kéo dài và độ dẻo cao hơn nhiều so với HDPE [7]. Ngoài ra, các túi nilon LDPE có thể trong suốt chứ không đục như HDPE. Chính sự phong phú về tính chất của hai loại polyethylene này đã khiến cho việc sản xuất túi nilon trở nên vô cùng đa dạng, từ đó việc tìm ra phương pháp xử lý túi nilon sau sử dụng một cách hiệu quả và kinh tế, mà cụ thể là phân hủy một khối lượng lớn LDPE và HDPE để chuyển hóa thành các sản phẩm có ích khác, vẫn luôn là thách thức đối với các nhà khoa học trên thế giới.

Hiện nay, nhiệt phân (pyrolysis) đang là phương pháp khả thi nhất cho mục đích chuyển hóa PE sau sử dụng. Đây là quá trình phân hủy nhiệt hóa học bất thuận nghịch trong môi trường yếm khí của vật

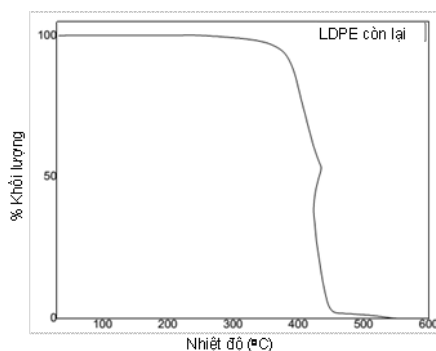
liệu ở nhiệt độ cao (trên 300°C), vốn đã được ứng dụng từ hàng nghìn năm trước trong sản xuất than và than đá. Gần đây hơn, phương pháp nhiệt phân còn được sử dụng để sản xuất than củi, than hoạt tính, than cốc, sợi cacbon và methanol. Lợi ích chính của phương pháp này là khả năng chuyển hóa các chất nền có mật độ năng lượng thấp thành các chất lỏng (dầu sinh học) hoặc chất rắn (than sinh học) có mật độ cao. Ngoài ra, một lượng nhỏ khí dễ bay hơi (syngas) cũng được sinh ra. Sự phân bố thành phần các sản phẩm này (dầu sinh học, than sinh học và syngas) phụ thuộc vào loại nhiệt phân được sử dụng, điều kiện phản ứng và nguyên liệu đầu vào. Nhiệt phân có thể chia ra làm 4 loại: chậm, nhanh, rất nhanh (flash) và khí hóa. Trong đó, nhiệt phân nhanh và rất nhanh thường cho ra tối đa lượng dầu sinh học, nhiệt phân chậm thì tăng năng suất sản xuất than sinh học, còn nhiệt phân khí hóa lại cho ra tối đa lượng syngas. Tuy nhiên, hầu như các nghiên cứu hiện nay chỉ quan tâm xử lý HDPE, rất ít nghiên cứu tiến hành trên LDPE

Vì vậy, với mục đích sản xuất nhiên liệu dạng lỏng từ LDPE, Shah và các cộng sự [8] đã nghiên cứu quá trình nhiệt phân nhanh LDPE với sự hỗ trợ của nhiều loại xúc tác khác nhau, từ xúc tác acid đến xúc tác bazơ như SiO_2 , CaC_2 , Al_2O_3 , MgO , ZnO và các hỗn hợp dị thể của SiO_2 và Al_2O_3 trong bể phản ứng dưới áp suất khí quyển. Trước đó, Shah [9] cũng đã tiến hành nhiệt phân LDPE với xúc tác chì sulphur và khảo sát quá trình phân hủy theo nhiệt độ, thời gian, lượng xúc tác sử dụng. LDPE còn được phân hủy xúc tác trong hệ phản ứng pyrex liên tục có môi trường oxi hóa ở nhiệt độ 400-500°C với tốc độ cấp nguyên liệu là 0,7 g/phút [10]. Kết quả cho thấy, tăng tốc độ dòng khí và nhiệt độ sẽ làm tăng hiệu suất

sản phẩm. Tuy nhiên số lượng các nghiên cứu phân hủy LDPE vẫn còn hạn chế và chưa có nghiên cứu nào tiến hành trên xúc tác là kaolin. Do đó, nhóm nghiên cứu của Achyut Kumar Panda (Khoa Hóa, Trường Bách khoa công nghệ thuộc Đại học Centurion, Ấn Độ) đã khảo sát sự phân hủy nhiệt của LDPE với xúc tác kaolin, vật liệu đất sét bền nhiệt và có giá thành thấp nhằm tạo ra sản phẩm dầu sinh học với hiệu suất cao [11].

Quá trình xử lý LDPE với kaolin

Trước khi thiết kế và sử dụng hệ xử lý LDPE, nhóm nghiên cứu đã khảo sát giản đồ thay đổi khối lượng của LDPE theo nhiệt độ (hình 1). Polymer này phân hủy từ nhiệt độ 380-450°C, trong đó, nhiệt độ tương ứng với quá trình mất 50% khối lượng của polymer là 540°C. Vì vậy nhiệt độ chọn lựa để phân hủy nhiệt LDPE nên nằm trong khoảng 400-500°C.



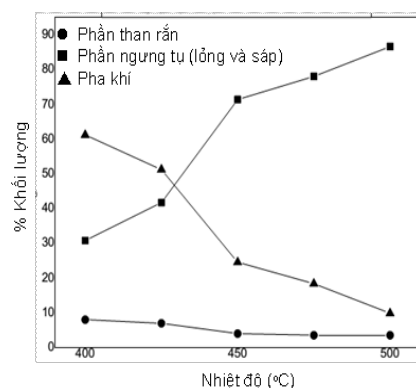
Hình 1: giản đồ thay đổi khối lượng LDPE theo nhiệt độ

Quá trình phân hủy LDPE được thực hiện trong hệ phản ứng ống theo mẻ, trong đó 20 g LDPE được cho vào cùng với xúc tác kaolin theo tỷ lệ xúc tác/LDPE lần lượt là 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:6, 1:10, 1:20. Nhiệt độ của hệ được nâng từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ mong muốn với tốc độ gia nhiệt 20°C/phút. Sản phẩm pha lỏng được cho bay hơi và ngưng tụ để tách ra khỏi sản

phẩm pha rắn và pha khí sinh ra. Thành phần pha lỏng này sẽ được phân tích bằng kỹ thuật sắc ký kết hợp khối phổ trên máy GC-MS-QP 2010 SHIMADZU sử dụng đầu dò ngọn lửa ion hóa.

Ảnh hưởng của nhiệt độ và hàm lượng xúc tác kaolin

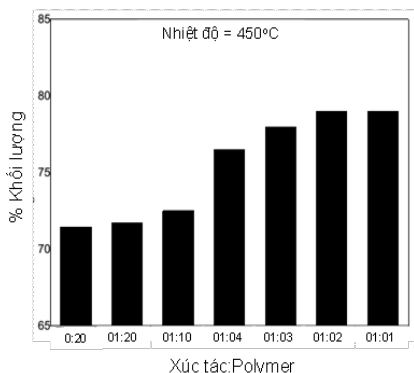
Hai yếu tố được nhóm tác giả quan tâm là ảnh hưởng của nhiệt độ nhiệt phân LDPE và hàm lượng xúc tác kaolin lên thành phần sản phẩm tạo ra. Hình 2 trình bày sự thay đổi thành phần của sản phẩm nhiệt phân LDPE theo nhiệt độ. Khi nhiệt độ phản ứng tăng, tỷ lệ thành phần ngưng tụ cũng tăng. Cụ thể, sản phẩm ngưng tụ chiếm 30,8% khối lượng sản phẩm ở 400°C; 71,45% ở 450°C; 78,1% ở 475°C và đạt giá trị cao nhất 86,65% ở 500°C. Thành phần của sản phẩm ngưng tụ cũng phụ thuộc vào nhiệt độ nhiệt phân, từ 400-450°C, thành phần chính là chất dầu lỏng có độ nhớt thấp. Ngược lại, khi nhiệt độ dao động từ 475-500°C, chất lỏng sẽ ngày càng nhớt và có hiện tượng sập hóa.



Hình 2: biến thiên thành phần sản phẩm nhiệt phân LDPE theo nhiệt độ

Đối với sự ảnh hưởng của xúc tác kaolin, nhóm tác giả đã khảo sát quá trình phân hủy LDPE với nhiều tỷ lệ xúc tác kaolin/tác chất khác nhau (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:6, 1:10, 1:20). Với sự hiện diện của xúc tác, ở nhiệt độ bất kỳ (từ 400-

500°C), tốc độ phản ứng và thành phần ngưng tụ trong sản phẩm đều tăng. Kaolin là một vật liệu có bề mặt xốp với tính acid, có khả năng thúc đẩy phản ứng cracking. Do đó, với sự hiện diện của kaolin, sự phân hủy PE sẽ diễn ra qua các quá trình sau: polymer → oligomer phân hủy nhiệt → thành phần phân tử lượng thấp (thành phần lỏng, tiền chất khí) → khí [12]. Tuy nhiên, khi nhiệt độ vượt quá 475°C, hàm lượng sáp trong sản phẩm sẽ chiếm một phần đáng kể. Vì vậy, với mục đích sản xuất dầu lỏng sinh học từ LDPE, nhóm tác giả đã cố định nhiệt độ phản ứng ở 450°C.



Hình 3: biến thiên hàm lượng sản phẩm pha lỏng theo tỷ lệ xúc tác kaolin: polymer khi nhiệt phân LDPE ở 450°C

Hình 3 trình bày ảnh hưởng của tỷ lệ xúc tác/tác chất lên hàm lượng pha ngưng tụ trong sản phẩm. Kaolin cho thấy là một loại xúc tác không chỉ làm tăng tốc độ phản ứng mà còn ảnh hưởng đến độ chọn lọc của phản ứng. Hiệu suất tạo pha ngưng tụ cao nhất (79,5% khối lượng) được nhận thấy ở tỷ lệ kaolin/LDPE = 1/2. Thành phần pha lỏng tạo thành được khảo sát bằng phương pháp sắc ký khối phổ (bảng 1) cho thấy, dầu thu được chứa phần lớn các ankan và anken với mạch cacbon dao động từ C₁₀ đến C₁₄.

Thành phần này có sự tương đồng với nhiều loại dầu thương mại trên thị trường, thích hợp để ứng dụng cho nhiều nhu cầu năng lượng

Bảng 1: thành phần các hợp chất có trong pha lỏng sản phẩm nhiệt phân LDPE

Mũi	Thời gian lưu (phút)	%	Tên thành phần	Công thức
1	3,898	20,97	(3E)-3-Decene	C ₁₀ H ₂₀
2	3,976	19,42	(3E)-3-Dodecene	C ₁₂ H ₂₄
3	5,324	5,82	(4E)-7-Methyl-4-undecene	C ₁₂ H ₂₄
4	5,368	2,56	5-Methyl-4-decene	C ₁₁ H ₂₂
5	6,815	12,2	2,5-Dimethyl-2-undecene	C ₁₃ H ₂₆
6	6,923	7,18	CIS-2-Dodecene	C ₁₂ H ₂₄
7	7,007	6,70	2-Methyl-3-undecene	C ₁₂ H ₂₄
8	9,081	4,92	TRANS-2,2-Dimethyl-3-decene	C ₁₃ H ₂₆
9	9,136	3,06	1-Pentyl-2-propylcyclopentane	C ₁₃ H ₂₆
10	9,267	1,86	(3E)-3-Tetradecene	C ₁₄ H ₂₈
11	11,874	0,89	2-Methyldecan-1-ol	C ₁₁ H ₂₄ O
12	20,693	1,66	n-Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄
13	21,496	2,09	n-Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄
14	21,925	1,97	Hexadecene	C ₁₆ H ₃₂
15	22,266	2,90	n-Hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄
Tổng cộng	100			

thực tế. Nghiên cứu này, vì vậy đã đề nghị một phương pháp rất hấp dẫn nhằm mục tiêu chuyển hóa túi nilon thành nhiên liệu lỏng với xúc tác kaolin vừa kinh tế, vừa có hiệu suất chuyển hóa cao

LTK (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

- [1] U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Municipal solid waste in the United States, 2009 facts and figures, EPA530-R-10-012, December 2010.
- [2] M. Hakkarainen, A.C. Albertsson, Environmental degradation of polyethylene, Advances in Polymer Science 169 (2004) 177-199.
- [3] E.A. Howell, S.J. Bograd, C. Morishige, M.P. Seki, J.J. Polovina, On North Pacific circulation and associated marine debris concentration, Marine Pollution Bulletin 65 (2012) 16-22.
- [4] B. Lazar, R. Gracan, Ingestion of marine debris by loggerhead sea turtles, Caretta caretta, in the Adriatic Sea, Marine Pollution Bulletin 62 (2011) 43-47.
- [5] C. Muller, K. Townsend, J. Matschullat, Experimental degradation of polymer shopping bags (standard and degradable plastic, and biodegradable) in the gastrointestinal fluids of sea turtles, Science of the Total environment 416

(2012) 464-467.

[6] J. Dikgang, A. Leiman, M. Visser, Elasticity of demand, price and time: lessons from South Africa's plastic-bag levy, Applied Economics 44 (2012) 3339-3342.

[7] H.A. Wittcoff, B.G. Reuben, J.S. Plotkin, Industrial Organic Chemicals, 2nd ed. Wiley-Interscience, Hoboken, 2004.

[8] J. Shah, M.R. Jan, F. Mabood, F. Jabeen, Catalytic pyrolysis of LDPE leads to valuable resource recovery and reduction of waste problems, Energy Conversion and Management 51 (2010) 2791-2801.

[9] J. Shah, M.R. Jan, Z. Hussain, Catalytic pyrolysis of low-density polyethylene with lead sulfide into fuel oil, Polymer Degradation and Stability 87 (2005) 329-333.

[10] A. Koc, A.Y. Bilgesu, Catalytic and thermal oxidative pyrolysis of LDPE in a continuous reactor system, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 78 (2007) 7-13.

[11] A.K. Panda, R.K. Singh, Thermo-catalytic degradation of low density polyethylene to liquid fuel over kaolin catalyst, International Journal of Environment and Waste Management, 13 (2014) 104-114.

[12] Y. Ishihara, H. Nanbu, T. Ikemura, T. Takesue, Catalytic decomposition of polyethylene using a tubular flow reactor system, Fuel, Vol. 69 (1990) 120-128.