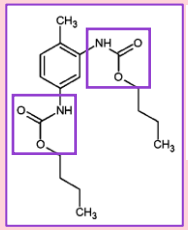
Katalitikus uretán degradáció kísérleti vizsgálata

Divinyi Gréta Ágnes[1,2], Tokaji György Marcell[1,2], Tóth Péter[2], Fiser Béla[1]

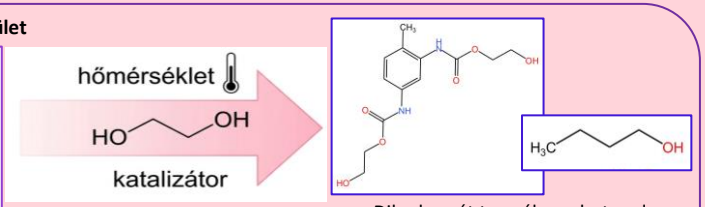
1 Miskolci Egyetem, Kémiai Intézet, 3515, Miskolc-Egyetemváros
2 BorsodChem-Wanhua, Bolyai tér 1., 3700 Kazincbarcika

Absztrakt: A poliuretánokból kialakuló hulladékok napjainkra hatalmas mennyiségben vannak jelen a környezetünkben, amelyek semlegesítésére egy hatékony eljárás lehet a glikolízissel történő lebontás. Jelen kutatásban két különböző katalizátor glikolízisre tett hatását vizsgáltam, ahol egy modellvegyület, a dibutil-diuretán reprezentálta a PUR-hulladékokat.

Használt modellvegyület



Dibutil-diuretán



Dikarbamát termék + n-butanol

Kémiai lebontás ⇒ **glikolízis**

Modellvegyület ⇒ egyszerűbb vizsgálati körülmények

Lebontó reagens és reakcióközeg: **etilénglikol**

Reakció körülményei:

Bemérési arány:

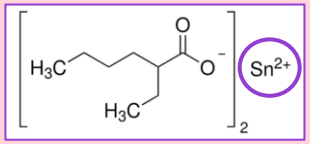
- A teljes oldathoz képest a diuretán: 0,5 m/m%,
- Diuretánhoz képest a katalizátor: 3 n/n%

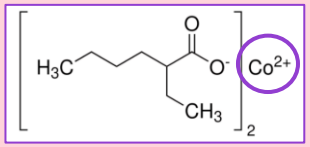
- Két vizsgált katalizátor:
  - ✓ Sn(II)-2-etilhexanoát
  - ✓ Co(II)-2-etilhexanoát
- Négy különböző hőmérséklet: 160 °C , 170 °C , 180 °C , 190 °C



Kísérleti berendezés

Sn(II)-2-etilhexanoát és Co(II)-2-etilhexanoát





Egymáshoz hasonló szerkezet, csak a központi atom tér el ⇒ meghatározható ezen eltérés hatása

Mintavizsgálat



Alkalmazott HPLC-készülék

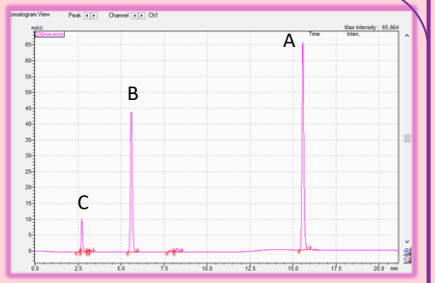
Eluens: acetonitril–víz

Gradiens elúció

UV detektálás: 230 nm

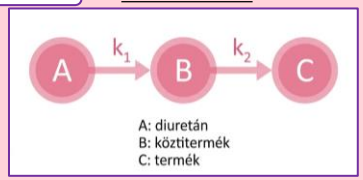
Mérési idő: 20 perc

Komponensek csúcsainak megfelelő elválása



180°C-on, Co(II)-2-etilhexanoát katalizátorral végzett reakció 60. percében vett minta kromatogramja

Reakciómodell



Koncentrációváltozások alapján ⇒

kétlépéses, konszekutív pszeudoelsőrendű reakció

- **Diuretán [A] koncentráció:**

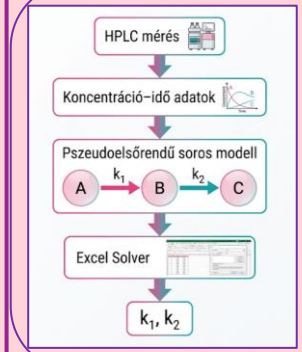
$$[A] = [A]_{0,m} \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

- **Intermedier [B] koncentráció:**

$$[B] = \frac{[A]_{0,m} \cdot k_1}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}\right) + \left([B]_{0,m} \cdot e^{-k_2 \cdot t}\right)$$

- **Dikarbamát [C] koncentráció:**

$$[C] = [A]_{0,m} \cdot \left(1 + \frac{(k_1 \cdot e^{-k_2 \cdot t} - k_2 \cdot e^{-k_1 \cdot t})}{k_2 - k_1}\right) + [C]_{0,m} + \left([B]_{0,m} \cdot \left(1 - e^{-k_2 \cdot t}\right)\right)$$



Három komponens koncentrációja: diuretán kalibrálóegyenes felhasználásából

Koncentrációk időbeli változása ⇒ információ a reakció sebességéről: k_1, k_2 reakciómodellből

k_1: Solver ⇒ diuretánkoncentrációk eltérésének minimalizálása

k_2: Solver ⇒ termékkoncentrációk eltérésének minimalizálása

	Co		Sn	
Hőmérséklet [°C]	k_1 [s^{-1}]	k_2 [s^{-1}]	k_1 [s^{-1}]	k_2 [s^{-1}]
160	$3{,}37 \cdot 10^{-5}$	$1{,}62 \cdot 10^{-5}$	$2{,}80 \cdot 10^{-5}$	$2{,}13 \cdot 10^{-5}$
170	$9{,}73 \cdot 10^{-5}$	$2{,}51 \cdot 10^{-5}$	$6{,}09 \cdot 10^{-5}$	$7{,}25 \cdot 10^{-5}$
180	$1{,}40 \cdot 10^{-4}$	$6{,}72 \cdot 10^{-5}$	$8{,}84 \cdot 10^{-5}$	$9{,}72 \cdot 10^{-5}$
190	$2{,}53 \cdot 10^{-4}$	$9{,}78 \cdot 10^{-5}$	$2{,}35 \cdot 10^{-4}$	$3{,}65 \cdot 10^{-4}$

Eredmények

$f\left(\frac{1}{T}\right) = \ln k$ függvény ábrázolása ⇒ lineáris

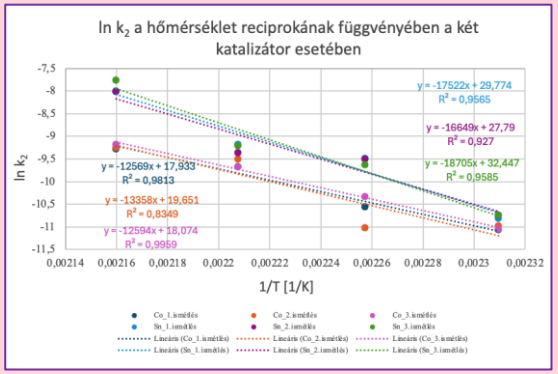
ln k_1 értékeket ábrázolva:

Egyenesek közeliek ⇒ katalizátorok k_1 értékei között kicsi az eltérés

Co-katalizátor: magasabban fekvő egyenesek ⇒ kissé nagyobb k_1 értékek

ln k_2 értékeket ábrázolva:

Nagyobb eltérés az ln k_2, mint az lnk_1 értékek között



Aktiválási energiák

Arrhenius-egyenlet alapján: $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T}$

Ea_1 (Co) ≈ Ea_1 (Sn)

Ea_2 (Co) < Ea_2 (Sn)

	Co	Sn
Ea_1 [kJ/mol]	107,31	118,72
Ea_2 [kJ/mol]	106,75	146,54

Összegzés:

A Co(II) - és Sn(II) - 2 – etilhexanoát eltérően befolyásolta a reakció két lépésének kinetikáját, amit a reakciósebességi állandók és az aktiválási energiaértékek is alátámasztottak. A Sn-katalizátor második reakciólépéshez tartozó aktiválási energiája nagyobbnak ígérkezik, mint a Co-katalizátorhoz tartozó ugyanezen érték. Ez alapján megállapítható, hogy az Sn-katalizátorral végbemenő reakció második lépésének nagyobb a hőmérsékletfüggése. További katalizátorok vizsgálatával pedig még hatékonyabb lebontás érhető el a jövőben.

***Köszönetnyilvánítás*: Köszönettel tartozom témavezetőimnek, Tokaji György Marcellnek, Tóth Péternek és Dr. Fiser Bélának a kutatás során nyújtott szakmai útmutatásért és támogatásért.**