

Nghiên cứu công nghệ chế tạo polyol tái sinh từ xốp polyurethane phế thải theo phương pháp glycol phân

Mai Ngọc Tâm¹, Đàm Thị Mỹ Lương^{1*}, Mai Trọng Nguyên¹, Đỗ Minh Thới¹

¹ Phân viện Vật liệu xây dựng miền Nam – Viện Vật liệu xây dựng, Lô I-3b-5 đường N6, phường Tân Phú, khu Công nghệ cao, Tp. Thủ Đức, Tp. Hồ Chí Minh

TỪ KHOÁ

Xốp polyurethane phế thải
Glycolysis
Polyol
Tái chế xốp polyurethane

TÓM TẮT

Đứng trước nhu cầu sử dụng xốp polyurethane (PU) làm vật liệu cách nhiệt ngày càng tăng, nhu cầu tái chế và xử lý xốp phế thải một cách hợp lý, không ảnh hưởng môi trường cũng trở nên cần thiết và cấp bách. Trong đó, tái chế theo phương pháp glycol phân (glycolysis, nhằm phân hủy chuỗi polyurethane có cấu trúc polyme thành các polyol tái sinh nhờ sử dụng tác nhân glycol, đã thương mại hóa nhưng vẫn chưa được triển khai tại Việt Nam, cả ở quy mô phòng thí nghiệm. Trên cơ sở đó, trong bài báo này sẽ đề cập tới công nghệ chế tạo polyol tái sinh từ xốp PU cứng phế thải theo con đường glycol phân thông qua việc khảo sát lựa chọn tác nhân glycol, xúc tác và các yếu tố khác ảnh hưởng đến quá trình. Qua phân tích đánh giá kết quả thu được đã xác định được ethylene glycol (EG) và NaOH với hàm lượng 100 % & 2 % (% khối lượng so với xốp phế thải) là tác nhân, xúc tác phù hợp và quá trình glycolysis hiệu quả khi thực hiện ở 198 °C trong 2 h.

KEYWORDS

Polyurethane foam waste
Glycolysis
Polyol
Polyurethane foam recycling

ABSTRACT

Faced with the increasing demand on polyurethane (PU) foam as an insulation material, the need to treat or recycle foam waste reasonably without the environmental problem becomes necessary and urgent. Among them glycolysis has been commercialized but has not yet been implemented in Vietnam, even at lab scale. In this paper, technology for producing recycling polyol from rigid PU foam waste via glycolysis will be studied; it is made through the investigation and selection of suitable glycol agents, catalysts and other factors. Through analysis and evaluation of the obtained results, ethylene glycol (EG) and NaOH catalyst with 100% & 2% (% mass compared to foam waste) were found suitable, and efficient glycolysis performed at 198 °C for 2 h.

1. Giới thiệu

1.1. Tổng quan

PU là một trong số các vật liệu polymer đa năng nhất bởi khả năng sử dụng trong nhiều lĩnh vực, từ dạng xốp, sơn phủ, keo dán cho tới vật liệu bít nhét (sealant). Trong đó, xốp PU chiếm sản lượng tiêu thụ lớn nhất, vào khoảng 80 % [1]. Về cơ bản, xốp PU thường được phân làm 02 loại xốp cứng và xốp mềm. Xốp cứng có cấu trúc dạng closed cell, hệ số dẫn nhiệt thấp (khoảng 0,035 W/m.K), và được dùng chủ yếu làm vật liệu cách nhiệt [2], [3], [4].

Việt Nam có đầy đủ các loại sản phẩm PU dùng cho mọi lĩnh vực trong đời sống xã hội mà PU có thể áp dụng. Để sản xuất xốp PU, Việt Nam phải nhập hoàn toàn 02 loại nguyên liệu chính diisocyanate (MDI và TDI) và polyol (số liệu Hải quan).

Xốp PU phế thải chủ yếu từ quá trình sản xuất vật liệu còn sót lại và phế liệu sản phẩm. Lúc đầu, xốp PU phế thải được xử lý trực tiếp bằng cách chôn lấp hoặc đốt. Nhưng do khối lượng riêng thấp nên chôn lấp sẽ gây lãng phí nghiêm trọng tài nguyên đất. Đồng thời

chất thải PU rất khó phân hủy trong điều kiện tự nhiên và ở một số nước châu Âu đã ban hành các quy định cấm xử lý theo phương pháp này. Thiêu đốt từng là cách tái chế PU phế thải chiếm một vị trí quan trọng, nhưng cũng đang dần bị loại bỏ [5].

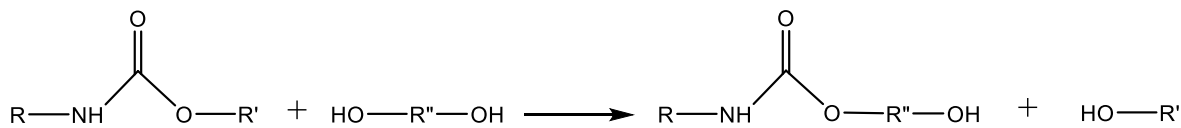
Có một số phương pháp hóa dùng để tái chế xốp PU phế thải. Lý thuyết về các phương pháp này được nhiều nhóm nghiên cứu đề cập [6], [2]. Theo họ, phương pháp hydrolysis yêu cầu điều kiện phản ứng tương đối khắc nghiệt; phương pháp glycolysis: quá trình PU phản ứng với diol ở nhiệt độ khoảng 200 °C; phương pháp alcoholysis gặp khó khăn khi áp dụng ở quy mô công nghiệp; phương pháp aminolysis vẫn đang trong giai đoạn nghiên cứu. Như vậy, glycolysis có ưu thế hơn các phương pháp hóa khác. Thực tế, nó cũng là phương pháp được áp dụng rộng rãi nhất trên thế giới. Công nghệ này đã được phát triển từ những năm 1980, đã thương mại hóa và có chi phí sản xuất không cao [2], [6].

Trong quá trình glycolysis, luôn xảy ra phản ứng chính và kèm theo các phản ứng phụ. Phản ứng chính trong quá trình glycolysis giữa tác nhân glycol và PU như sau [7]:

*Liên hệ tác giả: luong.dtm@gmail.com

Nhận ngày 01/05/2023, sửa xong ngày 27/06/2023, chấp nhận đăng 05/07/2023

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.05.2023.600>



Theo kết quả nghiên cứu của một số nhóm như Chao-Hsiung Wu [8], Patrycja Jutrzenka Trzebiatowska [9] và Andrew Shinko [10] thì sản phẩm của quá trình gồm: polyol, sản phẩm phụ (di/mono carbamate, amine), tác nhân glycol dư. Sản phẩm quá trình tái chế xốp PU phế thải theo con đường glycolysis có thể sử dụng làm nguyên liệu thay thế một phần nguyên liệu chính polyol nguyên sinh để tổng hợp xốp PU tái sinh. Theo H& S Anlagentechnik GmbH thì chi phí sản xuất repolyol thấp hơn 35 % so với giá bán polyol nguyên sinh [11]. Theo một số tài liệu, tỷ lệ sử dụng repolyol trong hỗn hợp với polyol thương mại có thể lên đến trên 40 % [11], [12].

Về tình hình xử lý xốp PU phế thải tại Việt Nam, theo khảo sát của nhóm (cuối năm 2019), chỉ tính riêng tại TP.HCM và các tỉnh phụ cận như Đồng Nai, Cần Thơ thì chưa thấy tách biệt xốp PU phế thải ra khỏi các loại rác thải rắn khác. Hiện tại, xốp này vẫn đang nằm rải rác tại các bãi rác tự phát, hoặc được đổ bỏ chung với rác thải sinh hoạt ở bãi tập kết theo quy định. Sau đó, chúng sẽ được chôn lấp hoặc thiêu đốt cùng với rác thải rắn sinh hoạt. Riêng tại Cần Thơ, theo Chi cục Bảo vệ Môi trường tỉnh Cần Thơ, xốp PU phế thải nằm chung với rác thải sinh hoạt. Tại tỉnh này, hầu như tất cả rác thải được tập kết về Nhà máy đốt rác phát điện Cần Thơ của Công ty Trách nhiệm hữu hạn Năng lượng Môi trường EB Cần Thơ, sau đó sẽ được đốt, sinh ra năng lượng dưới dạng điện [15]. Và tính tới nay, công nghệ tái chế xốp PU phế thải vẫn chưa phát triển tại Việt Nam, chưa có công trình nghiên cứu nào về tái chế xốp PU theo con đường hóa học. Xốp phế thải được thải bỏ hoặc được tập kết chung với rác thải rắn sinh hoạt và sau đó được xử lý như các phương án vừa nêu như đốt bỏ hoặc chôn lấp.

1.2. Mục đích của nghiên cứu

Thực hiện thành công quá trình tái chế xốp PU theo con đường glycolysis ở quy mô phòng thí nghiệm, tạo tiền đề để hướng tới các bước tiếp theo trong quá trình tái chế xốp PU phục vụ cho sản xuất xốp tái sinh ở quy mô phòng thí nghiệm và quy mô công nghiệp. Muốn vậy, nhóm tác giả sẽ phải đánh giá các điều kiện ảnh hưởng quá trình glycolysis, qua đó tối ưu hóa điều kiện.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên vật liệu

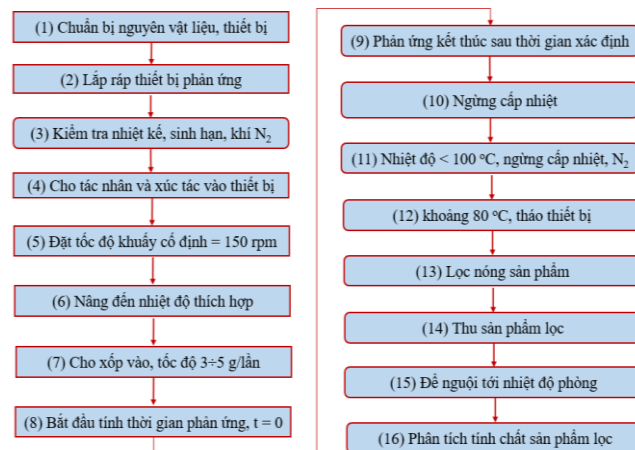
Một số thiết bị và nguyên vật liệu chính được sử dụng như Bảng 1.

2.2. Quy trình thực hiện phản ứng glycolysis

Quy trình thực hiện phản ứng glycolysis trên thiết bị dung tích 1 lít như Hình 1.

Bảng 1. Các thiết bị và nguyên vật liệu chính.

TT	Thiết bị/nguyên vật liệu	Thông số kỹ thuật
1	Máy nghiền xốp PU	Xuất xứ Việt Nam;
2	Nồi phản ứng dung tích 1 lít và các thiết bị đi kèm	Chất liệu thủy tinh, có thể gia nhiệt trên 300 °C; xuất xứ Hàn Quốc
3	Xốp PU phế thải	Từ tủ lạnh cũ, container lạnh cũ (TP.HCM)
4	Ethylene glycol	Tỷ trọng 1,111; xuất xứ Trung Quốc
5	Diethylene glycol DEG	Độ tinh khiết ≥ 99 %; xuất xứ Trung Quốc
6	NaOH dạng rắn	Độ tinh khiết ≥ 99%; xuất xứ Trung Quốc
7	Bình khí nito	Độ tinh khiết ≥ 99,38%; xuất xứ Việt Nam
8	Acetic Anhydride	Độ tinh khiết ≥ 93%; xuất xứ Hàn Quốc
9	Pyridine	Độ tinh khiết ≥ 99,5%; xuất xứ Trung Quốc
10	Dung dịch chuẩn NaOH 1N	Xuất xứ Duksan, Hàn Quốc



Hình 1. Quy trình thực hiện phản ứng glycol phân.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Trong nghiên cứu đã áp dụng một số tiêu chuẩn để phân tích đánh giá chất lượng của nguyên liệu và sản phẩm. Cụ thể như sau:

- Chi số hydroxyl (HV) của mẫu thử được xác định theo Tiêu chuẩn ASTM D 4274-A, trên cơ sở phản ứng giữa alcohol và anhydride với sự có mặt của pyridine, lượng acetic acid được hình thành sau phản ứng sẽ được chuẩn độ nhờ dung dịch chuẩn NaOH 0,5 N.

- Tỷ trọng được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D4669-07-A, sử dụng bình tỷ trọng Simax loại 100 ml của CH Séc.

- Độ nhớt được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D4878-15-A, sử dụng thiết bị đo nhớt Brookfield loại LVT.

- Phổ FTIR_cho phép phân tích các nhóm chức của mẫu, đặc biệt là nhóm urethane -NCOO- của xốp polyurethane và nhóm -CH của hợp chất thơm/nhân thơm. Ngoài ra, có thể dựa vào phổ IR của sản phẩm để đánh giá mức độ chuyển hóa nhóm chức urethane - NCOO-.

Theo P.Zhu [16], mức độ chuyển hóa - NCOO- như sau:

$$X = 1 - \frac{\text{Cường độ hấp thụ - NCOO (trong sản phẩm)}}{\text{Cường độ hấp thụ - CH (trong nhân thơm ở sản phẩm)}} - \frac{\text{Cường độ hấp thụ - NCOO (trong xốp)}}{\text{Cường độ hấp thụ - CH (trong nhân thơm ở xốp)}}$$

Xốp PU cứng tái sinh được chế tạo với tỷ lệ polyol thương mại/polyol tái sinh là 9/1, tổng lượng polyol dùng là 10 g; lượng

diisocyanate sử dụng là 10 g và tiến hành tạo xốp trong các cốc nhựa, sau đó xác định khối lượng riêng của xốp tạo thành. Polyol thương mại là loại đã được trộn sẵn với các phụ gia.

3. Kết quả và thảo luận

Bất kỳ phản ứng hóa học nào cũng đều chịu ảnh hưởng bởi một số yếu tố nhất định, quá trình glycolysis cũng vậy. Các yếu tố sẽ ảnh hưởng rất lớn tới tính chất của sản phẩm thu được (repolyol) [5]... Trong phạm vi nghiên cứu này, chúng tôi sẽ khảo sát ảnh hưởng của 04 yếu tố: tác nhân glycol, nhiệt độ, xúc tác và thời gian đến phản ứng glycol phân. Cố định điều kiện phản ứng khi khảo sát từng yếu tố trong Bảng 2.

Trong đó, hàm lượng tác nhân được tính theo tỷ lệ khối lượng tác nhân/xốp PU phế thải, hàm lượng xúc tác thì được tính theo % khối lượng của xúc tác so với lượng phế thải sử dụng.

Bảng 2. Điều kiện thực hiện phản ứng khi khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố.

TT	Yếu tố khảo sát	Tác nhân	Tỷ lệ tác nhân/xốp PU thải	Nhiệt độ, °C	Loại xúc tác	Hàm lượng xúc tác,%	Thời gian phản ứng, giờ
1	Loại tác nhân	-	3/1	186	NaOH	5	5
2	Hàm lượng tác nhân	EG	-	198	NaOH	5	5
3	Loại xúc tác	EG	1/1	198	-	5	5
4	Hàm lượng xúc tác	EG	1/1	198	NaOH	-	5
5	Thời gian phản ứng	EG	1/1	198	NaOH	2	0 ÷ 5

3.1. Nghiên cứu lựa chọn tác nhân glycol phù hợp

Nhóm tác giả đã chọn một số diol và triol thấp phân tử và có nhiệt độ sôi quanh khoảng 180 đến 220 °C như EG, PG, DEG và Glycerin để khảo sát dựa vào bản chất quá trình glycolysis và các kết quả nghiên cứu [2], [7], [16]. Điều kiện thực hiện phản ứng được đề cập trong Bảng 2. Một số nghiên cứu chỉ ra rằng dưới 180 °C thì xúc tác không phát huy hiệu quả, trên 220 °C thì gần tiến tới nhiệt độ bắt đầu phân hủy của hợp chất urethane (245 °C [16]) [2], [6] và khuyến cáo nên tiến hành phản ứng tại nhiệt độ sôi của tác nhân. Tuy nhiên, nếu lựa chọn tác nhân bằng cách tiến hành phản ứng tại các nhiệt độ sôi khác nhau của tác nhân thì việc đánh giá lại không trên cùng 1 nền. Do vậy, sẽ cố định nhiệt độ của tất cả các phản ứng là 186 °C, là nhiệt độ sôi thấp nhất trong số các tác nhân.

Việc đánh giá lựa chọn tác nhân glycol phù hợp được thực hiện bằng cách lập bảng tính điểm theo thang 100 điểm, dựa vào các tiêu chí:

- Giá nguyên liệu (tác nhân glycol), chiếm 20/100;
- Khả năng hòa tan xốp PU phế thải, qua thử nghiệm nhận thấy tỷ lệ thuận với nhiệt độ sôi của tác nhân, chiếm 16/100;
- Tính chất của sản phẩm thu được, trong đó quan trọng nhất là độ chuyển hóa và chỉ số hydroxyl HV, chiếm 50/100;
- Khả năng tạo thành xốp mới, đánh giá thông qua thể tích xốp tạo thành, chiếm 14/100.

Xốp PU cứng tái sinh được chế tạo từ polyol tái sinh có màu sắc, độ mịn, độ cứng và xốp khá giống so với xốp tạo từ 100% polyol thương mại (Hình 2).



Hình 2. Từ xốp PU phế thải cho đến xốp PU tái sinh (từ polyol tái sinh thu được nhờ quá trình glycolysis).

Bảng 3. Tính chất của nguyên liệu, sản phẩm với các tác nhân glycol khác nhau.

TT	Mẫu	Tính chất sản phẩm				Giá tác nhân, đồng/L	Nhiệt độ sôi của tác nhân, °C	V xốp tái sinh mL
		Tỷ trọng	Độ nhớt mPa.s	HV mgKOH/g	X %			
1	TN6-PG	1,0669	98	1080,35	93,68	500.000	186	332,1
2	TN7-EG	1,1337	46	1325,11	91,37	150.000	198	347,7
3	TN8-DEG	1,1411	87	747,70	29,88	197.400	245	323,5
4	TN9-Glycerin	1,2453	2320	1264,19	89,01	120.000	290	334,8
5	Po T	1,1119	5700	322,61	-	-	-	361,7

Từ đó, lập bảng đánh giá lựa chọn tác nhân glycol cho quá trình glycol phân theo các tiêu chí đã đề cập:

Bảng 4. Bảng điểm đánh giá xếp hạng lựa chọn tác nhân glycol.

TT	Mẫu	Tính chất sản phẩm (điểm)				Giá 1 lít tác nhân (điểm)	Nhiệt độ sôi (điểm)	Thể tích xốp tái sinh (điểm)	Tổng điểm
		Tỷ trọng	Độ nhớt	HV	X				
	Thang điểm	10	10	14	16	20	16	14	100
1	TN6-PG	10	5	10,5	16	5	16	7	69,5
2	TN7-EG	7,5	10	3,5	12	15	12	14	74,0
3	TN8-DEG	5	7,5	14	4	10	8	3,5	52,0
4	TN9-Glycerin	2,5	2,5	7	8	20	4	10,5	54,5

Như vậy, thông qua kết quả phân tích đánh giá sản phẩm, nguyên liệu đầu vào về tính chất, giá, khả năng hòa tan xốp và được mô tả trong Bảng 3; nhóm tác giả đã thiết lập được bảng đánh giá xếp hạng (Bảng 4. Bảng điểm đánh giá xếp hạng lựa chọn tác nhân glycol.). Theo đó, Ethylene glycol (EG) là tác nhân glycol có xếp hạng số 1. Kết quả này phù hợp với một số nghiên cứu trước đó, cho rằng EG là tác nhân phù hợp cho quá trình glycolysis đối với xốp PU cứng.

3.2. Nghiên cứu đánh giá hàm lượng tác nhân EG tối ưu

Khi tiến hành thí nghiệm lựa chọn tác nhân glycol ở Mục 0 nhận thấy phản ứng ở nhiệt độ sôi của tác nhân sẽ tăng khả năng hòa

tan xốp PU phế thải. Vì vậy, nhóm tác giả cố định nhiệt độ phản ứng tại 198 °C, đúng bằng nhiệt độ sôi của tác nhân EG. Nhóm tác giả chọn thời gian 5 h để đảm bảo phản ứng xảy ra hoàn toàn (một số nghiên cứu cho rằng thời gian hoàn thành phản ứng glycolysis vào khoảng 2 h [2]).

Về tỉ lệ sử dụng tác nhân EG: xốp phế thải, theo một số tài liệu đề cập, tỉ lệ tối ưu là 1:1 ([7]) hoặc 1,5:1 ([2], [3], [6]), hoặc 3:1 ([2])... Do đó, nhóm tác giả khảo sát quanh tỉ lệ tham khảo như sau: tác nhân/xốp phế thải = 0,8; 1; 1,5; 2; 3 về khối lượng. Tính chất của sản phẩm cũng như tỉ lệ giữa EG ngưng tụ sau chưng cất sản phẩm glycolysis và EG đầu vào được trình bày trong Bảng 5.

Bảng 5. Tính chất của sản phẩm phản ứng glycolysis khi thay đổi tỷ lệ tác nhân/xốp.

TT	Sản phẩm	Tỷ lệ EG: xốp	Tính chất sản phẩm			Tỷ lệ EG chưng/EG đầu vào, %
			Tỷ trọng	Độ nhớt, mPa.s	HV, mg KOH/g	
1	TN10-0.8	0,8:1	1,1504	400	885,1	
2	TN11-1	1:01	1,1492	250	997,3	0,75
3	TN12-1.5	1,5:1	1,1419	90	1048,8	1,08
4	TN13-2	2:1	1,1392	53	1084,6	
5	TN14-3	3:1	1,1324	39	1346,4	
6	Polyol thương phẩm (đã trộn)		1,1119	5700	322,6	
7	EG thương mại		1,111	22,1	1807,6	

Như đã nêu, sản phẩm phản ứng gồm có repolyol, oligomer (carbamate, cũng chính là các urethane thấp phân tử mới), tác nhân EG dư... Trong hỗn hợp có các hợp chất phân tử lớn do đó sản phẩm sẽ có tỷ trọng và độ nhớt lớn hơn EG. Ngoài ra, EG có vai trò phân hủy liên kết urethane và tạo ra repolyol thấp phân tử, nên càng tăng sử dụng EG thì lượng repolyol tạo ra càng nhiều. Do đó xu hướng tỷ trọng và độ nhớt của sản phẩm phản ứng giảm khi hàm lượng EG sử dụng tăng là hợp lý. Polyol thương mại đã trộn sẵn với một số phụ gia và là 1 polymer do đó có tỷ trọng và độ nhớt lớn hơn EG thương mại.

Khi tăng EG, khả năng phân hủy xốp PU phế thải sẽ tăng, tức là quá trình chuyển vị ester diễn ra càng mạnh làm hàm lượng urethane giảm, hàm lượng repolyol tăng & cộng thêm lượng EG dư chưa phản ứng xong và có chỉ số HV lớn, làm tăng giá trị HV.

Như vậy việc đánh giá lựa chọn hàm lượng tác nhân phù hợp thật khó. Tuy nhiên nhìn vào xu hướng độ nhớt giảm, tham khảo thêm cách làm của các nhóm nghiên cứu [16], [7], [2], [3], [6], nhận thấy lượng tác nhân sử dụng không lớn so với xốp PU phế thải. Nhóm đã tiến hành thử nghiệm chưng cất thu hồi EG dư, kết quả cho thấy phản ứng với các tỷ lệ sử dụng tác nhân/xốp bằng 1,5/1 và 1/1 thì lượng EG dư thu hồi được so với lượng EG đầu vào là 1,08 %; 0,75 %. Con số 0,75 % là có thể chấp nhận được, nghĩa là tỷ lệ sử dụng tác nhân: xốp tối ưu là 1:1.

3.3. Nghiên cứu lựa chọn nhiệt độ phản ứng thích hợp

Tham khảo kết quả nghiên cứu của một số nhóm nhận thấy, nhóm nghiên cứu D.Simon [7] đưa ra khoảng tối ưu là 160 ÷ 240 °C, thấp hơn thì quá trình xảy ra chậm, hàm lượng repolyol thu được thấp; trong khi đó nhiệt độ cao hơn thì có thể xảy ra bay hơi phần tác nhân glycol còn dư và phản ứng thứ cấp xảy ra nhiều hơn. Nhóm Mir Mohammad [2] và nhóm Khalid Mahmood Zia [6] cho rằng nếu dưới

180 °C thì hoạt tính xúc tác sẽ thấp, nếu trên 220 °C sẽ xảy ra phản ứng phụ không mong muốn với amine.

Căn cứ để lựa chọn nhiệt độ khảo sát như sau:

- Quá trình glycolysis trên xốp PU là phản ứng xảy ra ở 180 °C ÷ 220 °C;
- Tác nhân EG được sử dụng có nhiệt độ sôi là 198 °C và xốp PU phế thải có thể bắt đầu phân hủy nhiệt ở 245 °C;
- Kết quả từ một số nghiên cứu: Nhóm Murai thực hiện glycolysis xốp PU cứng ở 170 ÷ 220 °C với tác nhân DEG; nhóm của Modesti tiến hành với xốp PU mềm ở 190 °C sử dụng tác nhân EG; P.Zhu triển khai trên xốp PU cứng ở 198 °C và tác nhân EG [17].

Như vậy, nhờ tham khảo các kết quả nghiên cứu, bản chất quá trình glycolysis, nhóm tác giả chọn nhiệt độ thích hợp cho quá trình glycolysis đúng bằng nhiệt độ sôi của tác nhân EG là 198 °C; vừa đảm bảo nằm trong khoảng nhiệt độ của phản ứng glycolysis theo lý thuyết và không làm phân hủy nhiệt nhóm urethane; vừa phù hợp với kết quả nghiên cứu đánh giá của các nhóm nghiên cứu như Murai; Modesty; P.Zhu...

3.4. Nghiên cứu lựa chọn xúc tác phù hợp

Đối với các phản ứng hóa học, đặc biệt là trong hóa hữu cơ thì xúc tác chiếm tỷ lệ sử dụng rất ít nhưng luôn cần. Theo một số nghiên cứu về quá trình glycolysis đối với xốp PU thì xúc tác có thể là: BaO ([7], [3]); KOH (theo Murai [18]); Kali acetate (theo Wu [7], [3]); NaOH, natri acetate và triethanol amine TEA (theo P.Zhu [16]); Mono ethanol amine EA (theo Xue;) và theo D.Simon [7] thì xúc tác gồm nhiều loại: EA, DEA, BaO, KOH, NaOH, Natri acetate NaAc, kẽm acetate, diethanol amine, muối octoate...Trên cơ sở đó, nhóm nghiên cứu chọn một số xúc tác phổ biến và có tính đại diện để khảo sát cho quá trình glycolysis sử dụng tác nhân EG.

Bảng 6. Tính chất của sản phẩm phản ứng glycolysis khi thay đổi các loại xúc tác.

TT	Mẫu	Loại xúc tác	Thời gian hòa tan xốp (phút)	Thời gian tan lượng xốp cuối (phút)	HV (mgKOH/g)	Tỷ trọng	Độ nhớt (mPa.s)
1	TN 20	NaOH	104	5	997,3	1,1492	250
2	TN 21	KOH	122	10	1009,2	1,1509	270
3	TN 22	NaAc	138	13	1225,0	1,1520	450
4	TN 24	TEA	240	41	1351,2	-	-

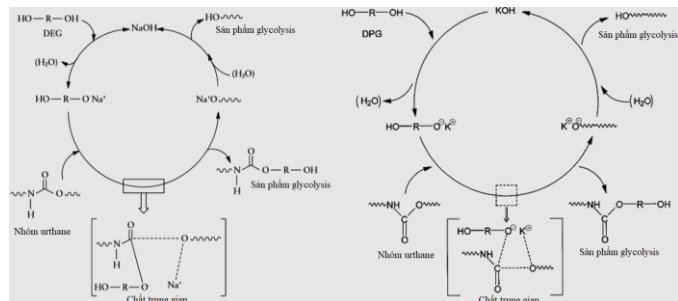
Kết quả đánh giá chất lượng sản phẩm cùng với quan sát hiện tượng khi cho xốp được trình bày trong Bảng 6. Tính chất của sản phẩm phản ứng glycolysis khi thay đổi các loại xúc tác cho thấy: **Error! Reference source not found.**khi sử dụng xúc tác NaOH thì sản phẩm thu được đều có giá trị HV, tỷ trọng và độ nhớt thấp nhất, thời gian hòa tan xốp ngắn nhất.

Cơ chế phản ứng khi sử dụng các loại xúc tác nêu trên khá giống nhau. Trước tiên xúc tác sẽ tấn công tác nhân glycol tạo hợp

chất glycolate, hợp chất này sau đó mới tấn công liên kết urethane tạo sản phẩm trung gian, rồi tạo thành sản phẩm cuối [5], [3], [19].

Natri acetate NaAc và Triethylamine TEA đều có khả năng tạo phức với EG, nhóm urethane vì là hợp chất hữu cơ [16]. Nó có hoạt tính không mạnh bằng bazo của kim loại kiềm, đồng thời lại gây ra hiệu ứng không gian mạnh, nhất là TEA, do đó hiệu quả xúc tác sẽ không bằng 2 bazo. Kết quả thu được cho thấy tất cả các thông số của sản phẩm sử dụng 2 xúc tác này đều không tốt bằng sử dụng 2 bazo.

Hiệu ứng không gian đã làm giảm hiệu quả phân hủy xốp PU phế thải, hiện tượng tạo repolyol giảm; hiện tượng urethane chưa chuyển hóa tăng, làm hàm lượng nhóm OH giảm, cộng với sự tồn tại của nhiều hợp chất khác nhau có xu hướng tăng. Do đó HV, độ nhớt và tỷ trọng khi sử dụng NaAc và TEA tăng hơn so với sử dụng 2 bazo.



(a) Tác nhân DEG, xúc tác NaOH (b) Tác nhân DPG, xúc tác KOH

Hình 3. Cơ chế phản ứng glycolysis sử dụng các loại xúc tác và tácnhan khác nhau.

Riêng đối với TEA, phản ứng không thể xảy ra đến hết. Trong quá trình thí nghiệm: không thể nâng nhiệt lên 198 °C vì mỗi lần nhiệt lên cao thì dung dịch sôi mạnh và bốc lên nắp thiết bị rồi rơi xuống lại, gây thất thoát và cạn dung dịch ở đáy, không đủ cho phản ứng; xốp phế thải gần như không thể tan, trong vòng 2 h chỉ cho được trên 30 % lượng xốp.

Như vậy, 2 yếu tố hoạt tính và hiệu ứng không gian ảnh hưởng tới hiệu quả xúc tác. Đối với cặp NaOH và KOH, hoạt tính NaOH mạnh hơn KOH nhưng không đáng kể, trong khi đó khối lượng phân tử của KOH gấp 1,5 lần của NaOH. Do vậy, có thể thấy KOH hạn chế đáng kể về hiệu ứng không gian. Đây là nguyên nhân là giảm hiệu quả

xúc tác của KOH so với NaOH, nhưng không đáng kể. Tương tự như giải thích bên trên, sự hình thành hợp chất trung gian trước khi tạo thành repolyol ở KOH sẽ lâu hơn so với NaOH, do đó tỷ trọng và độ nhớt của sản phẩm phản ứng sử dụng xúc tác KOH cao hơn khi sử dụng NaOH. Có lẽ do trạng thái tồn tại các sản phẩm trung gian khi sử dụng KOH lâu hơn so với NaOH, tức là các loại hợp chất tồn tại lâu hơn nên giá trị của HV của sản phẩm phản ứng sử dụng xúc tác KOH cũng sẽ cao hơn khi sử dụng NaOH và cũng không đáng kể.

Về khả năng hòa tan xốp PU, xúc tác NaOH tỏ ra là loại xúc tác thích hợp cho quá trình glycolysis khi thời gian hòa tan hết xốp ngắn nhất, kết quả này cũng tương tự như kết quả nghiên cứu của nhóm Mir Mohammada Alavl Nikje [3]. Như vậy, hiệu quả xúc tác và khả năng hòa tan khi sử dụng NaOH là tốt nhất trong số các xúc tác đánh giá.

3.5. Nghiên cứu đánh giá hàm lượng xúc tác NaOH phù hợp

Tham khảo một số nghiên cứu như sau:

- Nhóm nghiên cứu P.Zhu [16] đã khảo sát khoảng hàm lượng xúc tác từ 0,5 đến 15 % khối lượng so với lượng xốp phế thải sử dụng;
- Nhóm của Mir Mohammad cho rằng hàm lượng xúc tác phù hợp vào khoảng 1 %;
- Theo Diego Simon của Công ty Lymtal International Inc, Mỹ thì có thể sử dụng các xúc tác NaOH, KOH hoặc Natri acetate với hàm lượng 9 %;

Do đó, nhóm đã khảo sát khoảng hàm lượng xúc tác NaOH là 0,5 – 1 – 2 – 5 – 10 – 15 % khối lượng xốp phế thải. Kết quả phân tích tính chất sản phẩm cũng như khả năng hòa tan xốp phế thải như trong Bảng 7. Tính chất của sản phẩm phản ứng glycolysis khi thay đổi lượng xúc tác NaOH .

Bảng 7. Tính chất của sản phẩm phản ứng glycolysis khi thay đổi lượng xúc tác NaOH.

TT	Mẫu	Lượng xúc tác, %	Khả năng hòa tan xốp		Độ nhớt, mPa.s	HV, mg KOH/g	Tỷ trọng
			Thời gian xốp tan hết, phút	Thời gian hòa tan xốp cho lần cuối, phút			
1	TN 26	0,5	194	13	3000	1363,7	1,1678
2	TN 27	1	123	13	1500	950,6	1,1669
3	TN 28	2	110	10	648	907,6	1,1626
4	TN 29	5	104	5	250	997,3	1,1492

Kết quả cho thấy thời gian để xốp tan hết, độ nhớt, tỷ trọng, HV đều giảm dần khi tăng hàm lượng xúc tác NaOH từ 0,5 đến 5 % . Riêng giá trị HV thì vẫn xu hướng giảm tới 2 % xúc tác sử dụng, sau đó khi xúc tác đạt 5 % thì HV tăng lại nhưng vẫn nhỏ hơn khi sử dụng 0,5 % NaOH.

Khi NaOH 0,5 %, chưa thấy rõ hiệu quả của xúc tác. Do vậy, khả năng hòa tan xốp chưa tốt. Trong sản phẩm phản ứng gần như bao gồm rất nhiều thành phần và ở nhiều trạng thái, đó là xốp chưa

phản ứng dạng rắn, EG lỏng chưa phản ứng & có HV lớn. Do đó độ nhớt và tỷ trọng của sản phẩm cao, HV thì đóng góp bởi EG nhiều nên cao.

Khi NaOH càng lớn thì hiệu quả xúc tác càng cao, nên khả năng hòa tan xốp nhanh hơn, xốp tan nhanh và mạnh hơn nên sản phẩm trở nên loãng và mức độ loãng cũng tăng, tức là chuyển hóa nhóm urethane nhanh dần, phản ứng xảy ra hoàn toàn hơn – nghĩa là hàm lượng repolyol tăng lên và dần không đổi, cộng với việc xuất

hiện ít loại tạp và hợp chất khác nhau trong hỗn hợp sản phẩm. Do vậy, độ nhớt và tỷ trọng của sản phẩm giảm khi hàm lượng xúc tác sử dụng tăng.

Tuy nhiên, khi NaOH đạt 2 % thì HV đạt giá trị nhỏ nhất, sau đó khi tăng tiếp lượng NaOH thì HV của sản phẩm phản ứng tăng trở lại. Chứng tỏ lượng NaOH 2 % đã đủ, khi cao hơn thì trở nên dư, HV của sản phẩm có đóng góp thêm của NaOH dư nên tăng trở lại. HV là giá trị quan trọng, đặc trưng cho sản phẩm polyol, do vậy nhóm dựa vào đặc trưng này, dừng khảo sát tăng hàm lượng NaOH. Như vậy NaOH với hàm lượng đạt hiệu quả là 2% khối lượng so với xốp PU phế thải.

3.6. Nghiên cứu lựa chọn thời gian thích hợp

Một số nghiên cứu về quá trình glycolysis đối với xốp PU cứng phế thải đều cho rằng thời gian tối ưu khoảng từ 1 ÷ 2 h. Thực tế khi tiến hành một số thử nghiệm, nhóm tác giả nhận thấy nhiều yếu tố ảnh hưởng tới quá trình glycolysis đạt hiệu quả trong khoảng thời gian này. Như vậy, qua tham khảo các bài báo quốc tế, nhóm tác giả sẽ khảo sát ảnh hưởng của thời gian trong khoảng từ 0 đến 5 h. Kết quả phân tích các chỉ tiêu đối với sản phẩm phản ứng theo thời gian như trình bày tại Bảng 8. Tính chất của sản phẩm quá trình glycolysis khi thay đổi thời gian phản ứng.

Nhận thấy, theo thời gian thì các thông số HV, độ nhớt và tỷ trọng đều giảm. Duy nhất HV đạt giá trị min tại 2 h, sau đó tăng trở lại.

Tại 0 h, txhực tế là phản ứng đã xảy ra trước đó, xong chưa đáng kể. Do đó có cả xốp PU phế thải dạng rắn, EG lỏng chưa phản ứng tồn tại trong hỗn hợp sản phẩm, làm giá trị HV, độ nhớt và tỷ trọng của sản phẩm khá lớn.

Theo thời gian, phản ứng xảy ra mãnh liệt hơn, xốp PU tan dần, chứng tỏ việc hình thành carbamate và repolyol tăng dần, lượng EG dư giảm dần đến hết hoàn toàn, trạng thái hỗn hợp sản phẩm dần trở nên lỏng nhớt rồi đồng nhất. Do vậy, các giá trị độ nhớt, tỷ trọng và HV của sản phẩm giảm dần.

Đặc biệt khi phản ứng được 2 h thì HV của sản phẩm đạt giá trị min, sau đó khi vượt qua 2 h thì HV của sản phẩm quay đầu tăng trở lại. Giải thích là do khi thời gian đến 2 h thì có thể phản ứng đã xảy ra hoàn toàn, lượng xốp PU phế thải và EG tham gia phản ứng đã hết. Tuy nhiên việc vẫn tiếp tục duy trì phản ứng ở nhiệt độ khá cao (198 °C), gần tới nhiệt độ bắt đầu phân hủy xốp (245 °C, [16]) đã làm các phân tử carbamate bắt đầu bị phân hủy 1 phần thành các sản phẩm phụ. Bản thân các sản phẩm phụ tạo thành từ trước 2 h cũng sẽ tiếp tục tham gia các phản ứng phụ và sinh ra các sản phẩm phụ khác. Lúc này, HV của sản phẩm lại chịu ảnh hưởng của sự tồn tại nhiều loại hợp chất và tạp chất do xảy ra các phản ứng phụ, nên khi thời gian phản ứng vượt 2 h thì giá trị HV của sản phẩm phản ứng tăng trở lại. Như vậy, qua khảo sát, nhận thấy thời gian phản ứng tối ưu là 2 h.

Bảng 8. Tính chất của sản phẩm quá trình glycolysis khi thay đổi thời gian phản ứng.

TT	Mẫu	Thời gian phản ứng, h	HV, mg KOH/g	Độ nhớt, mPa.s	Tỷ trọng
1	TN 32-0	0	1091,5	1350	1,1701
2	TN 32-0.5	0,5	1016,7	1105	1,1692
3	TN 32-1	1	959,8	980	1,168
4	TN 32-2	2	935,2	740	1,1661
5	TN 32-3	3	1103,4	692	1,1642
6	TN 32-4	4	1144,0	651	1,1634
7	TN 32-5	5	950	648	1,1626

4. Kết luận

Về tình hình xử lý, tái chế xốp PU phế thải: Việt Nam chưa có nghiên cứu nào về tái chế xốp PU theo con đường hóa học. Ngược lại, trên thế giới, các công nghệ tái chế xốp PU theo phương pháp hóa học đã phát triển tương đối hoàn thiện, một số đã thương mại hóa, nhưng thực tế phế thải này vẫn được xử lý bằng các phương pháp chôn lấp và đốt bỏ. Phương pháp hóa học dùng để tái chế xốp PU phế thải có ý nghĩa về mặt môi trường & kinh tế và có thể thực hiện bằng các quá trình: glycolysis, hydrolysis, aminolysis... Trong số này thì glycolysis phát triển hoàn thiện nhất, áp dụng phổ biến nhất trên thế giới.

Sản phẩm chính của quá trình tái chế xốp PU phế thải theo con đường glycolysis là polyol tái sinh. Hiệu suất quá trình, tính chất của repolyol nói riêng và sản phẩm phản ứng nói chung phụ thuộc vào 04 yếu tố bao gồm tác nhân glycol, nhiệt độ phản ứng, xúc tác và thời gian phản ứng. Nghiên cứu này của chúng tôi đã chọn được tác nhân glycol, xúc tác phù hợp với hàm lượng tối ưu tại nhiệt độ và thời gian thích hợp cho quá trình tái chế xốp PU phế thải qua con đường glycolysis. Cụ thể như sau:

Loại tác nhân	Tỷ lệ EG/xốp phế thải	Nhiệt độ phản ứng, °C	Loại xúc tác	Tỷ lệ xúc tác/xốp phế thải	Thời gian phản ứng, h
EG	1:1 (tỷ lệ khối lượng)	198	NaOH	2 % (khối lượng)	2

Nghiên cứu đã sơ bộ đánh giá tính chất của sản phẩm từ quá trình glycolysis được thực hiện trong điều kiện tối ưu vừa nêu như sau:

Tỷ trọng	Độ nhớt, mPa.s	Chỉ số HV, mg KOH/g
1,1661	740	935,2

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ tài chính của Bộ Khoa học và Công nghệ cho đề tài “Nghiên cứu tái chế Polyurethane phế thải làm nguyên liệu để chế tạo vật liệu cách nhiệt”, mã số NĐT.53.KR/19.

Tài liệu tham khảo

- [1]. S.-R. s. H.-N. K. D.-S. L. "Sustainable rigid PU foams based on recycled polyols from chemical recycling of waste PU foams (DOI: 10.1002/app.47916)," *Journal of Applied Polymer Science*, 2019.
- [2]. M. M. A. N. A. B. G. v. A. B. "PU waste reduction and recycling: from bench to pilot scales," *Designed monomers and polymers 14 (P.395-421)* (<https://doi.org/10.1163/138577211X587618>), 2011.
- [3]. M. M. A. N. (. R. T. L. "Recycling of PU wastes," 2016.
- [4]. R. Z. (. U. o. T. "Treatment and disposal of polyurethane wastes: options for recovery and recycling," 2004.
- [5]. W. Y. e. a. "Recycling and disposal methods for PU foam wastes," *Procedia Environmental Sciences 16- p.167-175*, 2012.
- [6]. K. M. Z. H. N. B. "Methods for PU and PU composites, recycling and recovery: A review," *Reactive and Fuctional Polymers 67 (P.675 - 692)*, 2007.
- [7]. D. A. B. "Sustainable PU: Chemical recycling to get it (https://doi.org/10.1007/698_2014_275)," *The Handbook of Environmental Chemistry (229-260)*, 2014.
- [8]. C.-H. W. e. a. "Glycolysis of rigid polyurethane from waste refrigerators," *Polymer degradation and stability 75*, 2002.
- [9]. P. J. T. e. a. "Evaluation of the glycerolysis process and valorisation of recovered polyol in polyurethane synthesis," *Reactive and functional polymers*, 2019.
- [10]. A. S. "Introduction to mechanical recycling and chemical depolymerization (DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51133-9.00004-8>)," *Recycling of polyurethane foams*, 2018.
- [11]. H. S. A. G. "Latest development for recycling of PU foam out of end-of-life mattresses into polyol for rigid PU foam application".
- [12]. M. S. K. P. a. e. a. "Conversion of polyurethane technological foam waste and post-consumer polyurethane mattresses into polyols – industrial applications" (DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.3.8](https://doi.org/10.14314/polimery.2018.3.8)). *Polimery 2018,63*.
- [13]. J. B.-G. "Polyurethane Recycling Technology (<https://k-erc.eu/korea-rd-research-trends-and-results/polyurethane-recycling-technology/>)," 09-2018.
- [14]. M. N. T. v. N. T. N. "Khảo sát tại Đại học Quốc gia Cheonbuk và Công ty JungWoo Fine Chem Co., ltd, thực hiện nhiệm vụ “Nghiên cứu tái chế Polyurethane phế thải làm nguyên liệu để chế tạo vật liệu cách nhiệt”,” 12-2019.
- [15]. "Biến rác thành điện, Cần Thơ nhẹ nỗi lo rác thải sinh hoạt," <http://tapchitaichinh.vn/nguyen-cuu-trao-doi/bien-rac-thanh-dien-can-tho-nhe-noi-lo-rac-thai-sinh-hoat-315447.html>, 11/2019.
- [16]. P. e. a. "Glycolysis recycling of rigid waste polyurethane foam from refrigerators," *Environmental Technology 2014-Vol 35, No. 21*, 2014.
- [17]. A. S. a. D. P. "Chemical depolymerization of Polyurethane foams via glycolysis and hydrolysis (DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51133-9.00006-1>)," *Recycling of PU foam*, 2018.
- [18]. M. e. a. "Glycolysis of rigid polyurethane foam under various reactioin conditions".
- [19]. M. I. "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes," 2005.