**UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE ”POLITEHNICA” BUCUREȘTI**
**ȘCOALA DOCTORALĂ DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII**
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII
DEPARTAMENTUL BIORESURSE ȘI ȘTIINȚA POLIMERILOR

# TEZĂ DE DOCTORAT

# PIROLIZA DEŞEURILOR DE BIOMASA SAU DE PLASTIC

# PYROLYSIS OF BIOMASS OR PLASTIC WASTE

***Rezumatul tezei***

**Autor: ing. Grigore PȘENOVSCHI**

**Conducător de doctorat: Prof. dr. ing. Ioan CĂLINESCU**

**BUCUREȘTI 2025**

**CUPRINS TEZA**

CAPITOLUL I ..... **Error! Bookmark not defined.**
TIPURI DE MASE PLASTICE ..... **Error! Bookmark not defined.**
1.1. Mase plastice de sinteză obţinute din monomeri petrochimici **Error! Bookmark not defined.**
1.1.1. Polietilentereftalat (PET) ..... **Error! Bookmark not defined.**
1.1.2. Polietilena de înaltă densitate (HDPE) ..... **Error! Bookmark not defined.**
1.1.3. Policlorura de vinil (PVC) ..... **Error! Bookmark not defined.**
1.1.4. Polietilena de joasă densitate (LDPE)..... **Error! Bookmark not defined.**
1.1.5. Polipropilena (PP)..... **Error! Bookmark not defined.**
1.1.6. Polistiren (PS) ..... **Error! Bookmark not defined.**
1.2. Bioplastice..... **Error! Bookmark not defined.**
1.3. Gestionarea deșeurilor de mase plastice ..... **Error! Bookmark not defined.**
1.3.1. Tehnologii și inovații în gestionarea deșeurilor de plastic **Error! Bookmark not defined.**
1.3.2. Provocări și perspective de viitor..... **Error! Bookmark not defined.**
1.4. Cercetări și studii de caz ..... **Error! Bookmark not defined.**
1.4.1. Metode de reciclare a deseurilor de mase plastice **Error! Bookmark not defined.**
1.4.2. Piroliza catalitică a deșeurilor de polietilenă de joasă densitate **Error! Bookmark not defined.**
1.4.3. Piroliza asistată cu microunde ..... **Error! Bookmark not defined.**
1.4.4. Piroliza asistată cu microunde a polietilenei și polipropilenei provenite de la vehiculele scoase din uz. ..... **Error! Bookmark not defined.**
1.5. Mecanismul de piroliză pentru PE și produsele rezultate **Error! Bookmark not defined.**
1.5.1. Reacții primare în lanț..... **Error! Bookmark not defined.**
1.5.2. Reacții secundare a mecanismului de piroliză . **Error! Bookmark not defined.**
1.5.3. Mecanismul pirolizei PE în prezența catalizatorului **Error! Bookmark not defined.**
1.5.4. Distributia produșilor la piroliza polietilenei ... **Error! Bookmark not defined.**
1.6. Mecanismul pirolizei Polipropilenei..... **Error! Bookmark not defined.**
1.6.1. Distribuția produșilor la piroliza PP necatalitică și catalitică **Error! Bookmark not defined.**
1.7. Reactoare de piroliza..... **Error! Bookmark not defined.**
1.7.1. Reactoare catalitice care trateaza vaporii rezultati din procesul de piroliza **Error! Bookmark not defined.**
1.7.2. Reactoare de piroliză cu catalizator în topitură **Error! Bookmark not defined.**
CAPITOLUL II ..... **Error! Bookmark not defined.**
OBIECTIVELE CERCETĂRII ..... **Error! Bookmark not defined.**
CAPITOLUL III ..... **Error! Bookmark not defined.**
PIROLIZA DEȘEURILOR DE MASE PLASTICE ÎN INSTALAȚIE PROTOTIP DE LABORATOR..... **Error! Bookmark not defined.**
3.1. Materiale și metode..... **Error! Bookmark not defined.**
3.1.1. Materia primă LDPE și catalizatorii ..... **Error! Bookmark not defined.**
3.1.2. Materia primă PP și catalizatorii ..... **Error! Bookmark not defined.**
3.1.3. Instalația de piroliză..... **Error! Bookmark not defined.**
3.1.4. Procesul de piroliză..... **Error! Bookmark not defined.**
3.1.5. Analiza probelor de gaze și lichide..... **Error! Bookmark not defined.**
3.1.6. Valoarea energetică a gazelor..... **Error! Bookmark not defined.**
3.2. REZULTATE ȘI DISCUȚII..... **Error! Bookmark not defined.**
3.2.1. Piroliza granulelor de LDPE..... **Error! Bookmark not defined.**
3.2.1.1. Randamentul producției de piroliză..... **Error! Bookmark not defined.**

3.2.1.2. Distribuția produselor în fracția lichidă ..... **Error! Bookmark not defined.**
Compoziția pe clase de compuși în fracția lichidă ..... **Error! Bookmark not defined.**
3.3. Piroliza deșeurilor de LDPE ..... **Error! Bookmark not defined.**
3.3.1. Distribuţia produselor de piroliză (lichid, gaz, solid)**Error! Bookmark not defined.**
3.3.2. Distribuția produșilor în faza lichidă ..... **Error! Bookmark not defined.**
3.3.3. Compararea eficienței catalizatorului în piroliza granulelor de plastic și a deșeurilor de plastic **Error! Bookmark not defined.**
3.3.4. Compoziția gazului ..... **Error! Bookmark not defined.**
3.3.5. Puterea calorifică ..... **Error! Bookmark not defined.**
3.4. Piroliza deșeurilor de polipropilenă ..... **Error! Bookmark not defined.**
3.4.1. Distribuţia produselor la piroliza polipropilenei**Error! Bookmark not defined.**
3.4.2. Compoziția gazului ..... **Error! Bookmark not defined.**
3.4.3. Compoziția fracţiei lichide..... **Error! Bookmark not defined.**
3.4.4. Puterea calorifică a produselor gazoase din piroliza polipropilenei**Error! Bookmark not defined.**
3.5. Concluzii parțiale privind piroliza LDPE și PP: ..... **Error! Bookmark not defined.**
CAPITOLUL IV .....**Error! Bookmark not defined.**
PIROLIZA ASISTATĂ DE MICROUNDE A DEȘEURILOR DE PLASTIC CU CONȚINUT DE PE ȘI PP, REZULTATE LA DEZMEMBRAREA AUTOVEHICUELELOR: PRODUCȚIA DE HIDROGEN ȘI VALORIFICAREA ENERGIEI ..... **Error! Bookmark not defined.**
4.1. Materiale și metode..... **Error! Bookmark not defined.**
4.1.1. Materie primă..... **Error! Bookmark not defined.**
4.1.2. Pregătirea catalizatorului ..... **Error! Bookmark not defined.**
4.2. Metode de caracterizare ..... **Error! Bookmark not defined.**
4.2.1. Analiza materiilor prime (FTIR / DSC / XRD / TGA-DTG)**Error! Bookmark not defined.**
4.2.2. Analiza cărbunelui activ ..... **Error! Bookmark not defined.**
4.2.3. Analiza GC a produselor lichide și gazoase obținute**Error! Bookmark not defined.**
4.3. Configurarea instalaţiei de piroliză asistata de microunde**Error! Bookmark not defined.**
4.4. Randamentul produșilor..... **Error! Bookmark not defined.**
4.5. Puterea calorifică a gazelor..... **Error! Bookmark not defined.**
4.6. Rezultate și discuții ..... **Error! Bookmark not defined.**
4.6.1. Analiza FTIR / DSC / XRD / TGA a materiilor prime**Error! Bookmark not defined.**
4.6.2. Configurații experimentale și randamente ale produșilor de piroliză**Error! Bookmark not defined.**
4.6.3. Influența tipului de plastic ..... **Error! Bookmark not defined.**
4.6.4. Compoziția gazelor..... **Error! Bookmark not defined.**
4.6.5. Influența încălzirii MW și a cărbunelui activ... **Error! Bookmark not defined.**
4.6.6. Reutilizarea catalizatorlui CA în piroliză..... **Error! Bookmark not defined.**
4.6.7. Puterea calorifică a gazelor..... **Error! Bookmark not defined.**
4.6.7.1. Analiza amestecului gazos (vol.%)..... **Error! Bookmark not defined.**
4.6.7.2. Analiza amestecului gazos (în greutate %)..... **Error! Bookmark not defined.**
4.6.8. Fracția lichidă..... **Error! Bookmark not defined.**
4.6.9. Distribuția energiei: fracții de gaz și lichide .... **Error! Bookmark not defined.**
4.6.10. Modificări morfologice și texturale ale cărbunelui activ și carburii de siliciu**Error! Bookmark not defined.**
4.7. Limitări și perspective..... **Error! Bookmark not defined.**
4.8. CONCLUZII ..... **Error! Bookmark not defined.**
CAPITOLUL V..... **Error! Bookmark not defined.**

PIROLIZA TERMOCATALITICA A LIGNOSULFONATULUI ..... 16
5.1. PARTEA EXPERIMENTALĂ ..... 16
5.1.1. Caracterizarea lignosulfonatului ..... **Error! Bookmark not defined.**
5.1.2. Condiționarea lignosulfonatului ..... **Error! Bookmark not defined.**
5.1.3. Pregătirea și caracterizarea catalizatorului ..... **Error! Bookmark not defined.**
5.1.4. Procesul de piroliză ..... **Error! Bookmark not defined.**
5.1.5. Caracterizarea bio-uleiului ..... **Error! Bookmark not defined.**
5.2. Rezultate și discuții ..... **Error! Bookmark not defined.**
5.2.1. Caracterizarea lignosulfonatului ..... **Error! Bookmark not defined.**
5.2.2. Condiționarea probelor de lignosulfonat ..... **Error! Bookmark not defined.**
5.2.3. Caracterizarea catalizatorului ..... **Error! Bookmark not defined.**
5.2.4. Piroliza termică a lignosulfonatului ..... **Error! Bookmark not defined.**
5.2.5. Piroliza catalitică a lignosulfonatului ..... **Error! Bookmark not defined.**
5.3. CONCLUZII ..... 20
CONCLUZII GENERALE ..... 21
CONTRIBUȚII PERSONALE ..... **Error! Bookmark not defined.**
PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ..... 23
DISEMINAREA REZULTATELOR ..... 25
LISTA FIGURILOR ..... **Error! Bookmark not defined.**
LISTA TABELELOR ..... **Error! Bookmark not defined.**
ABREVIERI ..... **Error! Bookmark not defined.**
BIBLIOGRAFIE ..... **Error! Bookmark not defined.**

# CAPITOLUL II

## OBIECTIVELE CERCETĂRII

Obiectivul general al acestei teze de doctorat îl reprezinta investigarea procesului de piroliză catalitică a poliolefinelor (polipropilenă și polietilenă de joasă densitate), provenite atât din surse comerciale (granule), deșeuri reale (componente auto scoase din uz, deșeuri de folii de polietilenă), precum și reziduu lignocelulozic reprezentativ – lignosulfonat, derivat din industria celulozei. Cercetarea urmărește obținerea de produse energetice și chimice valoroase, în scopul reducerii volumului deșeurilor nereciclabile și al promovării unor soluții sustenabile și circulare pentru recuperarea materialelor și energiei. În acest context, lucrarea îmbină o abordare experimentală complexă cu o analiză comparativă între tehnologii de piroliză bazate pe încălzire convențională și încălzire asistată cu microunde, urmărind influența catalizatorilor şi a condiţiilor de lucru asupra randamentului și compoziției produselor rezultate.

O direcție complementară a cercetării vizează aplicarea pirolizei catalitice asupra biomasei, prin studierea comportamentului lignosulfonatului ca materie primă regenerabilă. Această extindere aduce un plus de relevanță lucrării, permițând compararea performanțelor și mecanismelor de degradare termică între surse fosile și biogenice.

Pentru îndeplinirea obiectivului general, au fost definite următoarele direcții de cercetare:

- ✓ Analiza produselor rezultate din piroliză se va realiza prin separarea fracțiilor lichide în cadrul unei instalații pilot prevazuta cu coloană de distilare cu funcționare adiabatică, obținându-se fracții ușoare (tip benzină), medii (tip diesel) și grele. Compoziția acestora, alături de cea a gazelor, a fost determinată utilizând tehnici precum GC-FID și GC-MS, iar pentru faza gazoasă s-au calculat valorile calorice brute, în scopul evaluării potențialului energetic.
- ✓ Deseurile de plastic rezultate din dezmembrarea auto vor fi caracterizate prin metode fizico-chimice;
- ✓ Comparația între performanțele instalațiilor de piroliză cu încălzire convențională (rezistență electrică) și a celor asistate cu microunde, utilizând o cavitate monomod reglabilă. Se vor urmări parametri precum eficiența energetică, timpul de reacție și controlul procesului, evidențiind avantajele și limitările fiecărei metode de încălzire.
- ✓ Pentru piroliza lignocelulozei, se vor utiliza catalizatori accesibili precum clinoptilolit modificat (ex. AMD1, AMD4), bentonită, cărbune activ, pentru piroliza poliolefinelor şi catalizatori de $Mo/Al_2O_3$ și $NiMo/Al_2O_3$,. Se va evalua efectul catalizatorilor asupra compoziției gazelor și lichidelor rezultate. Se va urmări în special influența asupra selectivității către hidrocarburi usoare ($C_5$–$C_{13}$) in fracţia lichidă și asupra conținutului de $H_2$ și $CH_4$ în faza gazoasă.
- ✓ Se vor determina randamentele pentru fazele gazoase, lichide și solide, obținute în urma pirolizei. Pe baza compoziției și valorii calorice a amestecurilor gazoase produse, a fost estimat potențialul de utilizare directă a acestora în motogeneratoare pentru cogenerarea de energie electrică și termică.
- ✓ Cercetarea va folosi deșeuri plastice provenite din industria auto, deșeuri de tip folii. S-a urmărit comportamentul acestor materiale în condiții similare celor industriale, utilizând un reactor cu capacitate de 3 kg, cât și într-un reactor cu aplicarea microundelor, evaluând fezabilitatea integrării într-un flux complex de valorificare.

- ✓ Se va investiga comportamentul termic al lignosulfonatului, un reziduu lignocelulozic, în condiții de piroliză termocatalitică, folosind catalizatori sintetici. Se va analiza compoziția produselor obținute.

# CAPITOLUL III

## PIROLIZA DEȘEURILOR DE MASE PLASTICE ÎN INSTALAȚIE PROTOTIP DE LABORATOR

### 3.1. Materiale și metode

În aceste experimente au fost utilizate granule de polietilenă curate (LDPE MI 2 de la Romcolor, Copăceni, România) și deșeuri de folii de polietilenă de la compania IRIDEX (București, România).

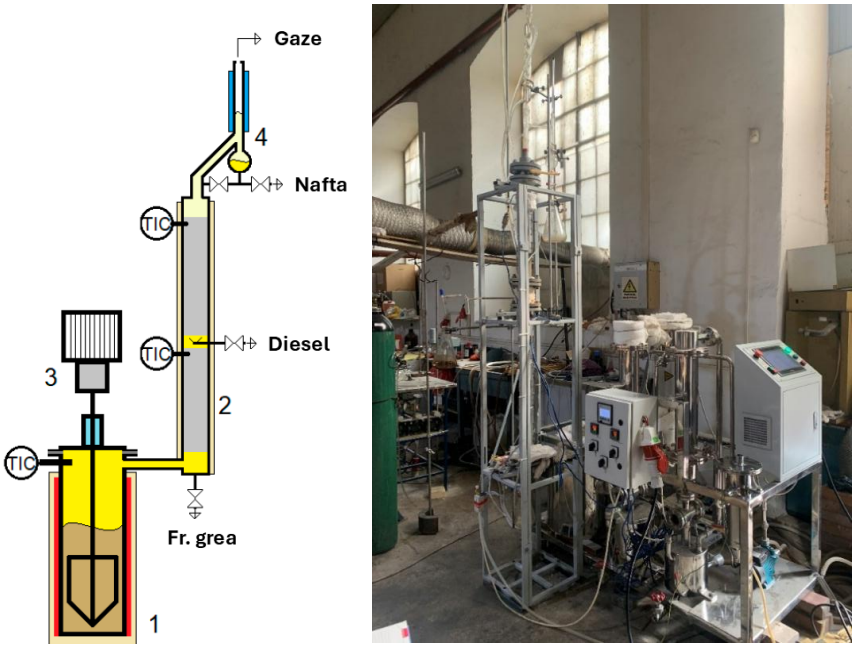
În procesul de piroliză au fost utilizate trei tipuri de catalizatori, cu dimensiuni ale particulelor mai mici de 200 μm: catalizator bentonită (Bentonite), cu formula chimică $Al_2O_{34}SiO_2H_2O$, și doi catalizatori clinoptilolit zeolit (AMD1 și AMD4) cu formula chimică $(Na,K,Ca)_{2\text{-}3}Al_3(Al,Si)_2\ Si_{13}O_{36}\text{-}12H_2O$, de la AMD INITIATIVE SRL, București, România.

Catalizatorii zeolitici utilizați, AMD1 și AMD4, au fost modificați folosind următoarele proceduri: 1. Tratamente fizice; 2. Tratamente termice; 3. Tratamente chimice; 4. Tratamente pentru selectarea și îmbogățirea în faza cristalină.

Materia primă din polipropilenă (PP) utilizată în acest studiu a fost obținută din operațiuni de dezmembrare auto, în special din componente interioare ale mașinii, cum ar fi stâlpul mașinii. Materialul a fost furnizat de SC Pieseauto Dez SRL, Constanța, România. Nu s-a efectuat curățare sau spălare; Plasticul a fost tăiat manual doar în bucăți mici pentru a facilita încălzirea uniformă și contactul cu catalizatorul în timpul pirolizei.

În acest studiu au fost folosite două materiale catalitice: cărbune activ (CA) și un catalizator sintetic de tip zeolit, desemnat AMD4. Cărbunele activ, provenit din coajă de nucă de cocos, ochiuri 6*12, cumpărat de la Legend Inc. SUA, a fost utilizat la concentrații de 5 % în greutate, 10 % în greutate și 20 % în greutate în raport cu materia primă din polipropilenă, cu teste suplimentare care au implicat reutilizarea cărbunelui activ recuperat din ciclurile anterioare. Zeolitul AMD4, caracterizat printr-o suprafață de 147,00 $m^2/g$, o aciditate de 0,6300 mEq/g și o porozitate de 0,119 $cm^3/g$, a fost aplicat la o concentrație de 20, 10 și 5 % în greutate. O configurație experimentală a combinat, de asemenea, 5 % în greutate de CA cu AMD4 5% în greutate.

Echipamentul utilizat a fost o instalație prototip de laborator cuplat cu o coloană de distilare. Configurația experimentală este descrisă în Figura 0-1.




A B

**Figura 0-1. (A) Instalația experimentală pentru piroliza plasticului: 1-reactor de piroliză cu flanșă de alimentare și control al temperaturii; 2-colonă de distilare cu două secțiuni; 3-sistem de agitare (motor electric cu viteză variabilă, reductor de viteză, cutie de etanșare, agitator); 4-condensator superior cu divizor de reflux; (B) imaginea instalației pilot experimentale**




A B C

**Figura 0-2. (A) Cap distilare coloana; (B) Coloana de distilare, incalzit cu trei elemente; (C) Panou control elemente de încălzire coloana de distilare.**

După cum se arată în Figura 0-1, un reactor de piroliză cu o flanșă de alimentare și control al temperaturii este cuplat la o coloană de distilare pentru a asigura separarea fracțiilor obținute. Sistemul de agitare, alcătuit dintr-un motor electric cu turație variabilă, un reductor de turație, o cutie de etanșare și un agitator, asigură amestecarea corespunzătoare. Coloana, care are două secțiuni, include un cap de

distilare [Figura 0-2(A)] echipat cu un divizor de reflux pentru a asigura un raport de reflux adecvat. Elementele de încălzire sunt montate pe coloană pentru a simula funcționarea adiabatică [Figura 0-2(B)]. Temperatura procesului este setată de la panoul de control al elementelor de încăzire [Figura 0-2(C)]. Trei fracții - nafta, gasolina și fracția grea - sunt colectate din coloană. Ratele de colectare ale acestor fracții sunt stabilite manual cu ajutorul unor robinete fine. Capacitatea maximă a reactorului de piroliză este de 3000 g de deșeuri polimerice.

### 3.2. Rezultate și discuții

Randamentul produsului de piroliză (ulei, cărbune și gaz) a fost estimat pe baza greutății obținute pentru cărbune și ulei la sfârșitul procesului de piroliză. Randamentul in produse de piroliză a granulelor LDPE (1000 g) este prezentat în

Tabel 0-1.

**Tabel 0-1. Produse obținute din piroliza a 1000 g LDPE (granule) (% din greutate)**

| Catalizator | | | Produsul obținut | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tip | Cantitatea, g | Solid (fără catalizator), % | Lichid, % | | | Gaz, % |
| | | | Nafta | Diesel | F. grea | |
| Fără cat. | - | 18.3 | 10.8 | 15.9 | 16.6 | 38.3 |
| Bentonită 20% | 200 | 0 | 19.9 | 8.0 | 24.0 | 48.1 |
| AMD1-20% | 200 | 0 | 6.0 | 15.6 | 22.6 | 55.9 |
| AMD1-10% | 100 | 0 | 32.3 | 10.1 | 17.1 | 40.6 |
| AMD1-5% | 50 | 0.81 | 30.5 | 6.6 | 18.5 | 43.7 |
| AMD4-5% | 50 | 0 | 27.5 | 6.6 | 15.5 | 50.4 |

Experimentele de piroliză au fost efectuate pe deșeuri de folii de plastic provenite din sortarea deșeurilor menajere (IRIDEX). Deșeurile conțin nu numai plastic, ci și hârtie, care absoarbe multă apă, umiditatea fiind de 23%; o parte din această apă este colectată împreună cu fracția lichidă, iar o altă parte pleacă împreună cu gazele. Distribuţia produselor de piroliză, inclusiv fracțiunile lichide, gazele și reziduurile solide au fost examinate în condiții diferite. Rezultatele obținute în urma pirolizei a 900 g din aceste deșeuri sunt prezentate în Tabel 0-2.

**Tabel 0-2. Produse obținute (g) din piroliza a 900 g deșeuri de folie de plastic**

| **Deșeu (g)** | **Catalizator AMD1 (g)** | **Apă (g)** | **Fracția lichidă (g)** | **Gaze (g)** | **Reziduu solid (g)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 900 | 0 | 57.3 | 325.9 | 252 | 115.2 |
| 900 | 90 | 105.5 | 115.1 | 507.9 | 70 |

Experimentele de piroliză folosind deșeuri de polipropilenă (PP) de la dezmembrarea automobilelor au produs trei fracțiuni lichide (ușoară, diesel și grea), un reziduu solid și un produs gazos. Influența diferitelor sisteme catalitice asupra distribuției produselor este rezumată în Tabel 0-3.

Tabel 0-3. Distribuția produselor obţinute la piroliza deșeurilor de polipropilenă cu diferiți catalizatori

| Exp. | Temperatură, $^0$C | | Rezultate, % | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Randament maxim de lichid | Epuizarea lichidului* | solid | lichid | Gaz |
| CA_20 | 288 | 345 | 23.8 | 14.0 | 62.2 |
| CA_10 | 298 | 347 | 24.2 | 16.3 | 59.5 |
| CA_5 | 307 | 370 | 3.6 | 21.5 | 74.9 |
| CAr_5 | 284 | 376 | 8.7 | 17.3 | 74.0 |
| control | 292 | 372 | 2.5 | 17.3 | 80.2 |
| AMD4_5 | 287 | 367 | 1.8 | 12.5 | 85.7 |
| AMD4+CA_5+5 | 294 | 372 | 1.4 | 15.4 | 83.1 |

*la aceasta temperatură se observa încetarea acumularii de produse lichide

Faza gazoasă rezultată din piroliza catalitică a deșeurilor de polipropilenă a fost analizată prin cromatografie în fază gazoasă. Analiza a dezvăluit un amestec complex dominat de hidrogen ($H_2$), metan ($CH_4$) și hidrocarburi ușoare, împreună cu cantități mai mici de compuși CO, $CO_2$ și $C_5$+. Prezența și proporția acestor componente au variat semnificativ în funcție de catalizatorul utilizat și de concentrația acestuia, așa cum se arată în Tabel 0-4.

**Tabel 0-4 Concentrația fracției gazoase obţinută la piroliza deșeurilor de polipropilenă**

| Exp. | Concentrație, vol.% | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2$ | CO | $CH_4$ | $C_2H_6$ | $CO_2$ | $C_2H_4$ | $C_3H_8$ | $C_3H_6$ | i-$C_4H_{10}$ | n-$C_4H_{10}$ | 1-$C_4H_8$ | 2-$C_4H_8$ | $C_5$ | $C_6$ |
| CA_20 | 4.40 | 0.70 | 31.53 | 14.37 | 3.52 | 19.07 | 2.73 | 9.22 | 0.66 | 0.73 | 1.04 | 6.46 | 1.89 | 3.68 |
| CA_10 | 4.31 | 0.27 | 21.03 | 18.78 | 1.03 | 20.22 | 3.69 | 12.37 | 0.55 | 0.86 | 1.35 | 7.12 | 3.70 | 4.72 |
| CA_5 | 4.21 | 0.38 | 26.23 | 18.05 | 0.16 | 18.97 | 3.03 | 11.07 | 0.58 | 0.55 | 1.18 | 6.87 | 2.98 | 5.71 |
| CAr | 4.03 | 0.38 | 27.87 | 16.99 | 0.16 | 19.20 | 2.97 | 10.84 | 0.57 | 0.55 | 1.20 | 6.70 | 2.94 | 5.60 |
| control | 2.91 | 0.09 | 28.09 | 16.58 | 0.11 | 20.35 | 3.23 | 10.85 | 0.60 | 0.49 | 1.33 | 7.20 | 2.82 | 5.35 |
| AMD4_5 | 4.3 | 0.0 | 29.8 | 17.5 | 0.2 | 18.1 | 3.3 | 9.1 | 0.7 | 0.6 | 1.1 | 5.7 | 2.9 | 6.6 |
| AMD4 +CA_5+5 | 4.52 | 0.00 | 27.64 | 18.87 | 0.18 | 17.82 | 3.71 | 8.80 | 0.68 | 0.74 | 1.20 | 5.29 | 3.11 | 7.44 |

Distribuția fracțiilor de hidrocarburi în produsele lichide obținute din piroliza catalitică a deșeurilor de polipropilenă este prezentată în

Tabel 0-5. Compoziția a fost clasificată în trei intervale de distilare: hidrocarburi ușoare ($C_4$-$C_{13}$), diesel ($C_{14}$-$C_{19}$) și grele ($C_{20+}$).

**Tabel 0-5. Compoziția fracției lichide la piroliza deșeurilor de polipropilenă**

| Exp. | $C_4$ - $C_{13}$, % în greutate | $C_{14}$ - $C_{19}$, % în greutate | $C_{20}$+, % |
|---|---|---|---|
| CA_20 | 83.76 | 13.13 | 3.06 |
| CA_10 | 79.84 | 16.36 | 3.76 |
| CA_5 | 82.03 | 14.70 | 3.27 |
| CAr_5 | 80.96 | 15.26 | 3.78 |
| Control | 83.96 | 12.79 | 3.24 |
| AMD4_5 | 81.32 | 13.68 | 4.99 |
| AMD4+CA_5+5 | 88.72 | 9.65 | 1.62 |

### 3.5.Concluzii parțiale privind piroliza LDPE și PP:

Studiile experimentale efectuate asupra pirolizei catalitice a deșeurilor de polietilenă de joasă densitate (LDPE) și polipropilenă (PP) au evidențiat atât caracteristici comune, cât și diferențe semnificative în comportamentul termochimic și în distribuția produselor obținute. În cazul LDPE, utilizarea catalizatorilor precum bentonita și zeolitul au determinat modificări substanțiale ale compoziției fracțiilor lichide și gazoase, prin creșterea fracțiunii ușoare de la 22% la peste 60% și prin dublarea cantității de gaz generat în procesul de piroliză a deșeurilor PE. De asemenea, efectul catalitic a condus la o aromatizare vizibilă a produselor, cu concentrații ale hidrocarburilor aromatice care au ajuns până la 21,2%, aspect care poate contribui la creșterea valorii energetice și chimice a fracțiunilor lichide.

În mod similar, piroliza catalitică a polipropilenei a demonstrat un potențial ridicat de conversie în combustibili alternativi, în special datorită obținerii unor gaze cu valoare calorifică de peste 72.000 kJ/m³ și a concentrației ridicate de hidrocarburi $C_4$–$C_{13}$ în faza lichidă (până la 88,72% în greutate). Utilizarea cărbunelui activ combinat cu catalizatorul AMD4 a permis optimizarea compoziției produselor și creșterea eficienței energetice, rezultatele indicând fezabilitatea utilizării directe a gazelor produse pentru alimentarea motogeneratoarelor și producerea de energie electrică. În ansamblu, aceste cercetări demonstrează că aplicarea pirolizei catalitice asupra deșeurilor poliolefinice, fie LDPE, fie PP, reprezintă o strategie viabilă de reciclare avansată, cu beneficii majore pentru economia circulară, reducerea poluării și valorificarea energetică sustenabilă a materialelor plastice.

# CAPITOLUL IV

# PIROLIZA ASISTATĂ DE MICROUNDE A DEȘEURILOR DE PLASTIC CU CONȚINUT DE PE ȘI PP, REZULTATE LA DEZMEMBRAREA AUTOVEHICUELELOR: PRODUCȚIA DE HIDROGEN ȘI VALORIFICAREA ENERGIEI

## 4.1.Materiale și metode

Reactorul este încărcat cu straturi de plastic, cărbune activ și carbură de siliciu, apoi introdus într-o cavitate de microunde de tip monomod. Încălzirea cu microunde (max. 660°C timp de 10 minute), este monitorizată în timp real. Produsele gazoase și lichide sunt colectate și analizate, în timp ce reziduurile solide sunt cântărite post-reacție. Randamentele in fractiile obtinute și puterea calorifică a gazului sunt calculate pentru a evalua eficiența procesului.

Carbură de siliciu (SiC) (Green Silicon Carbide, 2-4 mm, Sinabuddy Mineral, China), cărbune activ (CA) (Coconut Shell 6*12 mesh, Legend Inc. SUA, granule de polipropilenă (PP) (denumite PP_T) și granule de polietilenă (LDPE MI 2) (denumite PE_T) au fost achiziționate de la Romcolor, Copăceni, România [3]. În plus, polipropilena obținută din dezmembrarea auto (denumită PP_W) și două tipuri de deșeuri mixte – compuse din polipropilenă și polietilenă – colectate din componente auto obținute de la SC Pieseauto Dez SRL, Constanța, România (desemnate ca PP+PE_W1 și, respectiv, PP+PE_W2), au fost utilizate ca materii prime reprezentative pentru deșeurile de plastic.

Cărbunele activ a fost folosit ca agent catalitic în diferite concentrații de masă, în timp ce carbura de siliciu (SiC) a servit ca susceptor de microunde pentru a permite încălzirea eficientă în timpul pirolizei. Cărbunele activ a acționat ca un catalizator în fază solidă pentru a promova descompunerea termică a deșeurilor de plastic, în timp ce SiC a absorbit în primul rând radiațiile cu microunde și a transferat rapid căldura către sistemul de reacție datorită proprietăților dielectrice.

## 4.3.Configurarea instalaţiei de piroliză asistata de microunde

Experimentele de piroliză au fost efectuate într-un reactor cu tub de cuarț personalizat (17 mm diametru interior și 20 mm exterior) plasat într-o cavitate monomod de microunde care funcționează la o putere maximă de 700 W; frecvență: 2,45 GHz; fabricat Sairem Franța). Configurația de instalare este prezentată în Figura 0-1.

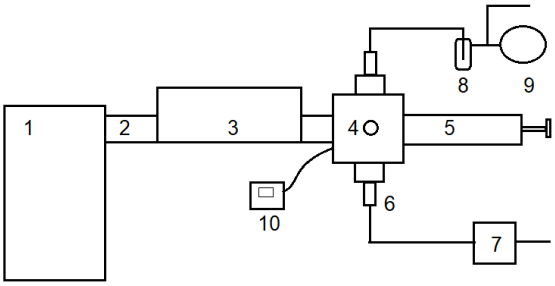
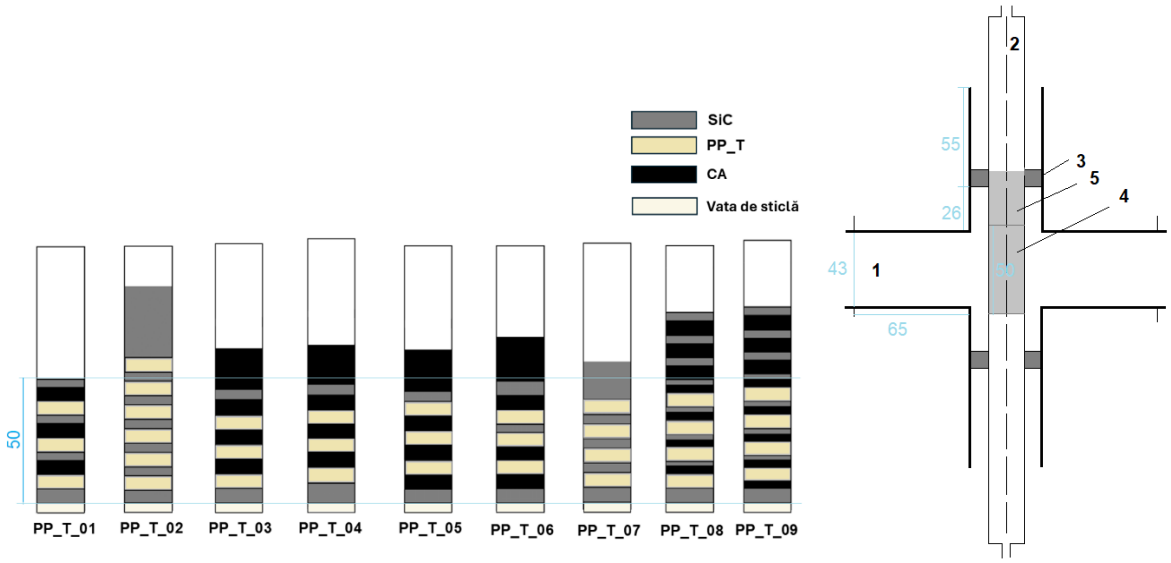



**Figura 0-1. Instalație de piroliză catalitica cu microunde.** 1 – Generator cu microunde GMP 30K SM 56T400 FST 3 IR (Sairem – Franța); 2 – Ghid de undă standard WR340 (Sairem Franța); 3 – Tuner automat de 2,45 GHz AI 4S A 2450/340 (Sairem – Franța); 4 – Cavitate monomod (Sairem - Franța); 5 – Sliding Short Circuit PCCMWR340L130PVMR1PE (Sairem – Franța); 6 – Reactor de cuarț; 7 – Controlul digital al debitului masic pentru azot - Seria Smart-Trak® 50 (Sierra – SUA); 8 – Vas de colectare a fracției lichide; 9 – sac Tedlar de 1 litru (CEL Scientific Corporation – SUA) pentru colectarea fracției gazoase; 10 – Senzor infraroșu Micro-epsilon (Messtechnik – Germania).

## 4.4.Rezultate și discuții

În aplicatorul monomod, absorbția energiei cu microunde se realizează numai în prezența carburii de siliciu. Pentru încălzirea uniformă a granulelor de plastic, este necesar să alternam între straturile de plastic și carbură de siliciu. Pentru a evalua influența încărcării și stratificării catalizatorului asupra pirolizei polipropilenei (PP), au fost proiectate nouă configurații experimentale diferite, etichetate PP_T_01 la PP_T_09. Aceste configurații au variat în ceea ce privește cantitatea și distribuția carburii de siliciu (SiC) și a cărbunelui activ (CA), stratificate alternativ cu materia primă PP în interiorul reactorului (Figura 0-2a și Figura 0-3A). Reprezentarea vizuală din Figura 0-2a arată straturi gri deschis ca PP, gri închis ca SiC și negru ca CA.




**(a)** **(b)**

**Figura 0-2. Reprezentarea schematică a configurațiilor stratificate în reactorul de cuarț:** (a)configurații stratificate; (b) Reactor de cuarț în cavitatea monomodală: 1 – Cavitate monomodală; 2 – reactor de cuarț; 3 – Inele de teflon acoperite cu folie de aluminiu pentru centrarea reactorului; 4 – Umplerea reactorului, în zona activă; 5 – Umplutură suplimentară a reactorului. Dimensiunile cavității monomod și ale reactorului de cuarț sunt prezentate în mm.



**A** **B**

**Figura 0-3. (A) Imaginea straturilor de SiC, CA și materiei prime în reactorul de quartz; (B) Cavitatea monomod și tunerul automat de 2,45 GHz.**

Fiecare configurație a fost supusă pirolizei la 650°C timp de 10 minute într-o atmosferă de azot, folosind un reactor cu microunde monomod si o putere a generatorului de microunde de până la 600W. Distribuţiile corespunzătoare de produse gazoase, lichide și solide au fost înregistrate și sunt rezumate în Tabel 0-1.

**Tabel 0-1. Conversia materiei prime si concentratia de hidrogen pentru fiecare configurație de reactor folosind materie primă polipropilenă tehnica.**

| Configurația | Cantitatea (g) | | | Conținut (%) | | Conversie, % | $H_2$,vol.% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Materie primă | CA | SiC | SiC | CA | | |
| PP_T_01 | 3 | 3 | 5 | 45.45 | 27.27 | 55 | 7.25 |
| PP_T_02 | 6 | 0 | 15 | 71.43 | 0.00 | 66 | 16.19 |
| PP_T_03 | 3 | 6 | 4 | 30.77 | 46.15 | 62.3 | 19.75 |
| PP_T_04 | 3 | 6 | 5 | 35.71 | 42.86 | 9.5 | 10.41 |
| PP_T_05 | 3 | 6 | 4 | 30.77 | 46.15 | 40.3 | 19.27 |
| PP_T_06 | 3 | 6 | 5 | 35.71 | 42.86 | 57 | 25.37 |
| PP_T_07 | 4 | 0 | 8 | 66.67 | 0.00 | 93.50 | 22.74 |
| PP_T_08 | 4 | 5 | 7 | 43.75 | 31.25 | 92.75 | 13.87 |
| PP_T_09 | 4 | 5.5 | 8 | 45.71 | 31.43 | 90.3 | 45.23 |

Datorită performanței sale superioare, configurația PP_T_09 a fost selectată ca configurație de referință pentru experimentele ulterioare care au implicat diferite surse de deșeuri de polipropilenă și polietilenă. Ulterior, acest experiment va fi notat ca PP_T.

Tipul de materie primă din plastic utilizat în procesul de piroliză a influențat semnificativ atât randamentul de gaze, cât și compoziția fracției gazoase, în special conținutul de hidrogen. Experimentele au fost efectuate folosind granule de polipropilenă (PP_T), granule de polietilenă

(PE_T) și deșeuri de plastic din operațiunile de dezmembrare auto, care au inclus atât deșeuri PP (PP_W), cât și 2 tipuri de amestecuri de deșeuri PP+PE (PP+PE_W1 și PP+PE_W2). Rezultatele sunt prezentate în Tabel 0-2.

**Tabel 0-2. Distribuția produselor obţinute la piroliza convenţionala sau asistata de microunde a diferitelor materii prime (polipropilenă și polietilenă)**

| Exp. | Rezultate, % greutate | | | | Conversie % | Eficiența $H_2$ g/g | Randament $H_2$, mmol/g plastic |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | nereacționat | solid | lichid | gaz | | | |
| PE_T | 7±0.15 | 12.1±0.6 | 9,95±1,1 | 77,9±1,5 | 93,0±0,4 | 0.00 | 14,3±0,6 |
| PP_T | 9,75±0,3 | 6,65±1,2 | 11.91±1.3 | 81,44±1,5 | 90,3±0,3 | 16.19 | 32,0±0,3 |
| PP_W | 5±0.05 | 10,72±0,7 | 11.39±1.5 | 77,89±1,8 | 95,0±0,2 | 19.75 | 9,5±2,4 |
| PP+PE_W1 | 1±0,2 | 22.32±2.1 | 10.8±1.2 | 66,7±1,7 | 99,0±0,5 | 10.41 | 34,4±0,4 |
| PP+PE_W2 | 3,17±0,7 | 4,48±0,03 | 8,5±2 | 87.08±1 | 96,8±0,6 | 19.27 | 6,2±0,1 |
| PP_W_conv_1 | 3,6±0,1 | 3,46±0,5 | 8,92±0,8 | 87,62±1,9 | 96,3±0,3 | 25.37 | 4,77±1,4 |
| PP_W_conv_2 | 0,2±0,05 | 0,1±0,02 | 14,3±0,7 | 85,6±2,1 | 99±0,2 | 22.74 | 2,6±1,2 |
| PP_W2 | 16,5±0,8 | 4,4±0,6 | 10,4±0,7 | 85,2±1,8 | 83,3±0,5 | 37,2±0,5 | 26,5±0,8 |

Compoziția fracției de gaz rezultată din piroliza asistată de microunde a variat semnificativ în funcție de tipul și originea materiei prime din plastic (Tabel 0-3). Produsele gazoase primare au inclus hidrogen ($H_2$), metan ($CH_4$), etan ($C_2H_6$), etilenă ($C_2H_4$), propan ($C_3H_8$), propilenă ($C_3H_6$), butani - butene și fracțiuni mici de oxizi de carbon (CO, $CO_2$), precum și hidrocarburi mai grele ($C_5$-$C_6$).

**Tabel 0-3 Compoziția fracțiunii de gaz obţinute la piroliză convențională şi la cea asistată de microunde a diferitelor tipuri de plastic**

| Exp. | Concentrație, vol.% | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2$ | CO | $CH_4$ | $C_2H_6$ | $CO_2$ | $C_2H_4$ | $C_3H_8$ | $C_3H_6$ | i-$C_4H_{10}$ | n-$C_4H_{10}$ | 1-$C_4H_8$ | 2-$C_4H_8$ | $C_5$ | $C_{6+}$ |
| PE_T | 36.63 | 2.11 | 22.76 | 5.42 | 0.71 | 18.39 | 1.94 | 3.93 | 0.00 | 1.00 | 2.04 | 1.92 | 0.57 | 2.59 |
| PP_T | 45.23 | 1.04 | 43.28 | 8.61 | 1.51 | 0.03 | 0.03 | 0.15 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.02 | 0.02 |
| PP_W | 46.50 | 0.78 | 16.52 | 4.25 | 4.09 | 15.53 | 1.89 | 5.41 | 0.22 | 0.15 | 0.59 | 2.06 | 0.48 | 1.52 |
| PP+PE_W1 | 75.35 | 0.16 | 0.29 | 7.07 | 0.35 | 0.68 | 1.21 | 3.35 | 0.36 | 0.29 | 0.30 | 2.68 | 1.51 | 6.41 |
| PP+PE_W2 | 20.05 | 0.68 | 23.32 | 8.25 | 2.50 | 19.64 | 1.79 | 7.96 | 0.95 | 0.58 | 1.16 | 4.92 | 2.25 | 5.93 |
| PP_W_conv_1 | 16.51 | 0.35 | 26.62 | 9.65 | 3.24 | 13.34 | 2.31 | 7.65 | 1.38 | 1.48 | 1.11 | 5.90 | 3.29 | 7.16 |
| PP_W_conv_2 | 9.32 | 0.00 | 30.00 | 10.69 | 0.00 | 21.00 | 2.16 | 9.87 | 0.30 | 0.43 | 1.38 | 6.55 | 1.69 | 6.61 |
| PP_W2 | 46.16 | 2.37 | 27.07 | 2.33 | 0.54 | 14.32 | 1.2 | 2.43 | 0.16 | 0.07 | 0.31 | 1.52 | 0.37 | 1.15 |

Puterea calorică brută (GHV) și emisiile de $CO_2$ ale produselor gazoase rezultate din piroliză au variat semnificativ în funcție de tipul de materie primă din plastic și de metoda de încălzire aplicată, care sunt prezentate în Tabel 0-4.

**Tabel 0-4. Puterea calorifică brută și emisiile de $CO_2$ a fracţiilor gaoase obţinute la piroliza asistata de microunde si la cea convenţionala a diferitelor tipuri de materiale plastice**

| Exp | amestec GHV, | | Emisii de $CO_2$ | Emisii specifice $CO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| | kJ/m$^3$ | kJ/kg | L $CO_2$ / L amestec gazos | kg $CO_2$/kJ |
| PE_T | 44398.25 | 49750.55 | 1.28 | 5.68E-05 |
| PP_T | 27959.21 | 54320.32 | 0.63 | 4.40E-05 |
| PP_W | 37577.78 | 47625.47 | 1.36 | 5.82E-05 |
| PP+PE_W1 | 36016.20 | 55087.35 | 0.90 | 4.92E-05 |
| PP+PE_W2 | 59826.72 | 46941.68 | 1.86 | 6.12E-05 |
| PP_W_conv_01 | 64272.68 | 46313.50 | 2.02 | 6.17E-05 |
| PP_W_conv_02 | 66926.83 | 48457.28 | 2.12 | 6.23E-05 |
| PP_W2 | 34509.63 | 52137.78 | 0.91 | 5.16E-5 |

Din punct de vedere al mediului, emisiile specifice de $CO_2$ provenite de la gazele de piroliză au fost, în general, mai mici sau comparabile cu combustibilii fosili comerciali. Cea mai curată compoziție a fost observată la PP_T ($4{,}40\times10^{-5}$ kg $CO_2$/kJ), semnificativ mai mică decât propanul ($5{,}96\times10^{-5}$), gazul natural ($5{,}01\times10^{-5}$) și semnificativ mai bună decât kerosenul ($6{,}94\times10^{-5}$) sau motorina ($7{,}03\times10^{-5}$). Chiar și eșantionul cu cea mai mare intensitate de carbon, PP_W_conv_02, a rămas într-un interval competitiv de $6{,}23\times10^{-5}$ kg $CO_2$/kJ, între intervalul de propan și kerosen.

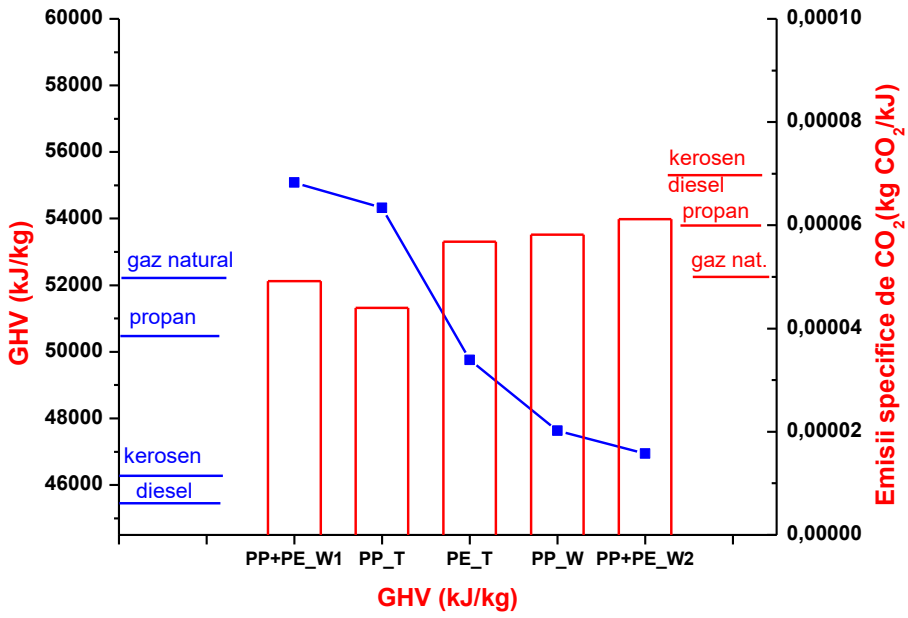



**Figura 0-4. Puterea calorifică (GHV) și emisiile specifice de CO2 ale fracției gazoase obținute la piroliza asistată de microunde a plasticului față de combustibilii convenționali**

### 4.5.CONCLUZII

Piroliza asistata de microunde conduce la obtinerea preponderentă de fractie gazoasa (67-87 % gr.) si fractie solida (4.5-22%) si mimizarea fractiei lichide (7-14%).

Gazul obţinut la piroliza deșeurilor de plastic, în special din polipropilenă, a demonstrat un potențial semnificativ drept combustibil alternativ. Gazul produs prezintă o densitate energetică ridicată, ceea ce îl face o sursă de energie durabilă promițătoare. În plus, această abordare ar putea contribui la reducerea emisiilor de carbon, aliniindu-se la eforturile globale de a minimiza impactul deșeurilor asupra mediului.

Piroliza asistată de microunde arată o promisiune considerabilă în producerea de compoziții de gaze mai curate, cu o valoare foarte bună pentru GHV (kJ/kg). Utilizarea microundelor sporește selectivitatea față de hidrocarburi mai ușoare, care sunt foarte valoroase pentru rafinarea combustibililor, oferind astfel o cale potențială pentru producerea mai multor combustibili rafinați.

Studiul evidențiază, de asemenea, eficacitatea pirolizei asistate de microunde în producerea de hidrogen. Această metodă are ca rezultat un randament mai mare de hidrogen (până la 34,4 mmol $H_2$/g plastic), cu o eficiență îmbunătățită în comparație cu piroliza convențională. Creșterea producției de hidrogen subliniază potențialul energiei cu microunde în descompunerea polipropilenei și în promovarea formării de gaze bogate în hidrogen, care sunt de mare interes pentru viitoarele aplicații energetice.

# CAPITOLUL V

## PIROLIZA TERMOCATALITICA A LIGNOSULFONATULUI

### 5.1.Partea experimentală

Reactorul de piroliză utilizat la prelucrarea lignosulfonatului are o configurație orizontală, realizat din oțel inoxidabil, cu un diametru interior de Ø 25,4 mm și o lungime de 250 mm. În reactor există un termocuplu pentru măsurarea temperaturii interne. Pentru încălzire, se folosește un cuptor electric cu control digital al temperaturii.

Înainte de fiecare experiment, gazul inert (azot) este purjat în reactor pentru a elimina oxigenul. Figura 0-1 prezintă o reprezentare schematică a reactorului de piroliză, unde debitul de gaz inert este reglat folosind o supapă mecanică și un debitmetru. Produsele de piroliză rezultate sunt răcite într-un schimbător de căldură și ulterior intră într-un separator gaz-lichid. Fracția lichidă este colectată, preparată și supusă analizei prin cromatografie în fază gazoasă (GC-MS).

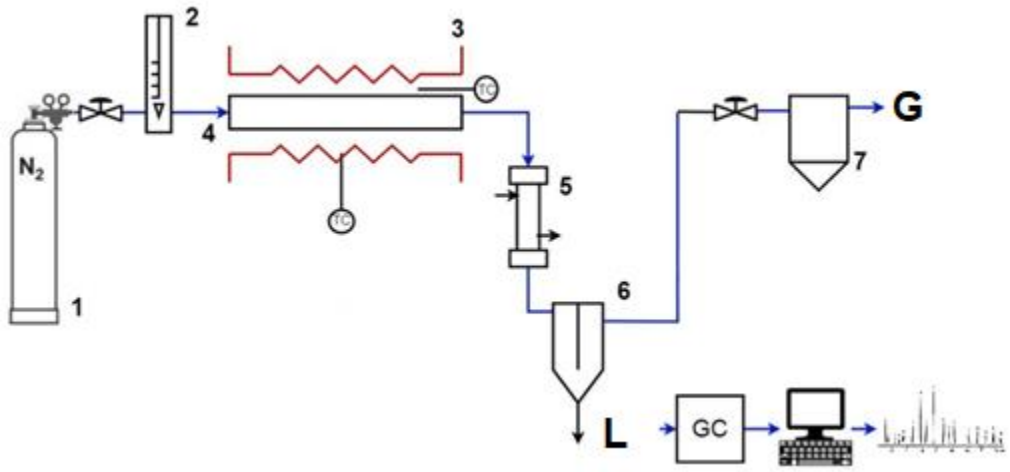



**Figura 0-1. Instalaţia de piroliză a ligno-sulfonatului. 1-butelie de gaz, 2-debitmetru, 3- cuptor electric de încălzire, 4- reactor de piroliză, 5-schimbător de căldură (răcitor), 6- separator gaz-lichid, 7-rezervor de gaze, TC- termocuplu și sistem de afișare a căldurii, GC- cromatograf de gaze**

Reacțiile de piroliză au fost efectuate la 500°C timp de 4 ore, reactorul fiind încălzit la temperatura de funcționare cu o viteză de încălzire de 20°C/min. Amestecul de lignosulfonat condiționat și catalizator a fost măcinat și ulterior introdus în reactor în nacele ceramice. Concentrația catalizatorului a fost menținută la 2% (masă) în raport cu masa lignosulfonatului.

## 5.2.Rezultate și discuții

Analiza termogravimetrică arată comportamentul termic al probei, dezvăluind modele distincte de pierdere de masă la diferite intervale de temperatură. Inițial, se observă o pierdere de masă de 6,05% până la 140ºC, care poate fi atribuită prezenței apei și a componentelor volatile în probă. Ulterior, în intervalul de temperatură de 180-550ºC, curba pierderii de masă prezintă trei vârfuri distincte la 218,3ºC, 270,4ºC și 395,0ºC. Aceste vârfuri corespund descompunerii hemicelulozei și ligninei [4].

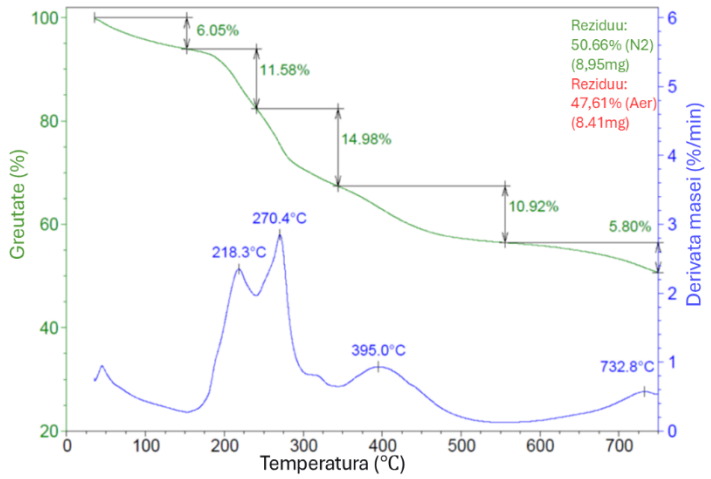



**Figura 0-2. Analiza termogravimetrică a lignosulfonatului**

Caracteristicile structurale ale catalizatorilor au fost obţinute folosind porozimetria cu azot și sunt prezentate în Tabel 0-1. Înainte de analiză, probele de catalizator au fost supuse unui proces de degazare în vid timp de 4 ore la 160ºC. Catalizatorii rezultați sunt materiale mezoporoase cu diametre ale porilor cuprinse între 4 nm și 10 nm.

**Tabel 0-1. Caracteristicile catalizatorilor**

| Nr. | Catalizator | Suprafață specifică, $m^2/g$ | Volumul total al porilor, $cm^3/g$ | Diametrul mediu al porilor, nm |
|---|---|---|---|---|
| 2 | $Mo/Al_2O_3$ | 157.3 | 0.244 | 6.207 |
| 3 | $NiMo/Al_2O_3$ | 236.8 | 0.2839 | 4.795 |

Analiza bio-uleiului obținut prin piroliză termică a lignosulfonatului condiționat este prezentată în Tabel 0-2 și Figura 0-3. Cromatograma GC-MS arată o multitudine de vârfuri. Compoziția fazei lichide indică prezența compușilor oxigenați cu structură aromatică - fenoli și fenoli substituiți, compuși alifatici oxigenați liniari și ciclici, inclusiv compuși carbonilici, acizi și alcooli.

**Tabel 0-2. Analiza GC-MS a bio-uleiului de lignosulfonat obținut fără catalizator**

| Nr. | Timp de retenție | Denumirea compușilor |
|---|---|---|
| 1 | 5.335 | 2-butanonă, 3-hidroxi- |
| 2 | 5.551 | Anhidridă acetică |
| 3 | 6.460 | 2-Hepten-1-ol, (E)- |
| 4 | 7.322 | Acid acetic |
| 5 | 7.561 | 2-Propanonă, 1-(acetiloxi)- |
| 6 | 9.484 | Acid butanoic |
| 7 | 9.907 | Alcool furfuril |
| 8 | 11.415 | 1,3-ciclopentanedionă, 2,4-dimetil- |
| 9 | 11.495 | Ciclohexanonă, 2-acetil- |
| 10 | 11.822 | 2-ciclopenten-1-onă, 2-hidroxi-3-metil- |
| 11 | 12.029 | Ciclohexanonă, 2-acetil- |
| 12 | 12.173 | Fenol, 2-metoxi- |
| 13 | 13.649 | Fenol |
| 14 | 16.146 | Fenol, 2,6-dimetoxi- |
| 15 | 19.473 | 2-Propanonă, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)- |
| 16 | 23.646 | Desaspidinol |

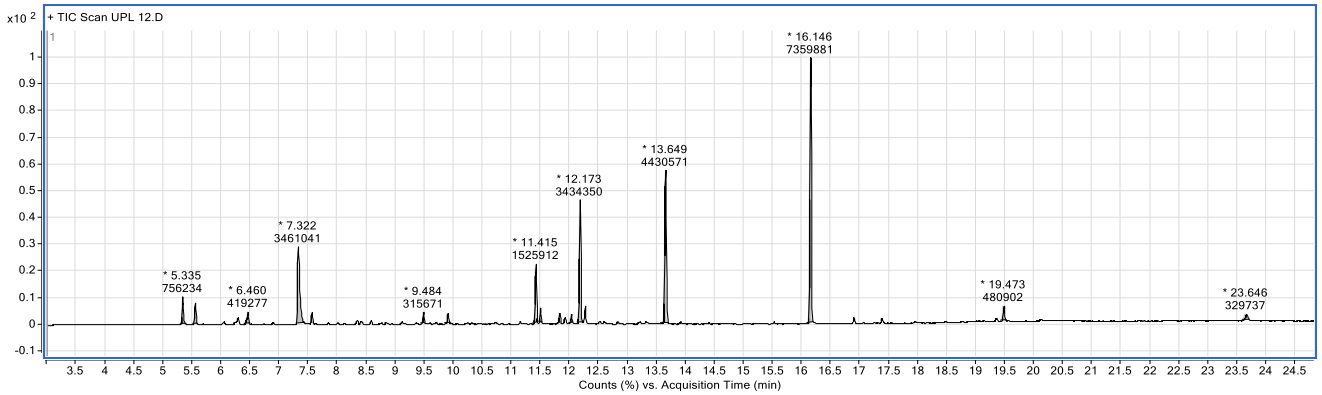



**Figura 0-3. Cromatogramă bio-ulei de lignosulfonat obţinut la piroliza fără catalizator**

Analiza porozimetrică a biocharului obținut a arătat că piroliza reziduurilor produce materiale carbonoase caracterizate printr-o suprafață specifică și un volum de pori reduse, păstrând totuși capacități de adsorbție pentru compușii chimici. În schimb, biocharul care posedă o suprafață crescută este considerat mai poros, ceea ce îl face potrivit pentru aplicații precum tratarea apei și remedierea mediului [5, 6].

Analiza GC-MS a bio-uleiului produs folosind $Mo/Al_2O_3$ este prezentată în Tabel 0-3 și Figura 0-4. Omogenizarea catalizatorului și a particulelor de lignosulfonat condiționate s-a făcut prin măcinarea lor împreună în moara cu bile.

**Tabel 0-3. Analiza GC-MS a bio-uleiului obţinut la piroliza în prezența catalizatorului de $Mo/Al_2O_3$**

| Nr. | Timp de retenție | Denumirea compușilor |
|---|---|---|
| 1 | 4.745 | 2-butanonă, 3-hidroxi- |
| 2 | 4.929 | 2-Propanonă, 1-hidroxi- |
| 3 | 5.567 | Furan, 3-metil- |
| 4 | 6.253 | Acid acetic |
| 5 | 6.684 | 1,2-Etanodiol, diacetat |
| 6 | 7.474 | Acid propanoic |
| 7 | 7.681 | 2-ciclopenten-1-onă, 2,3-dimetil- |
| 8 | 8.511 | Acid butanoic |
| 9 | 10.434 | 1,3-ciclopentanedionă, 2,4-dimetil- |
| 10 | 11.192 | Fenol, 2-metoxi- |
| 11 | 12.644 | Fenol |
| 12 | 12.915 | Fenol, 4-etil-2-metoxi- |
| 13 | 15.174 | Fenol, 2,6-dimetoxi- |
| 14 | 15.892 | Fenol, 4-metoxi-3-(metoximetil)- |
| 15 | 16.370 | Benzen, 1,2,3-trimetoxi-5-metil- |
| 16 | 18.477 | 2-Propanonă, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)- |

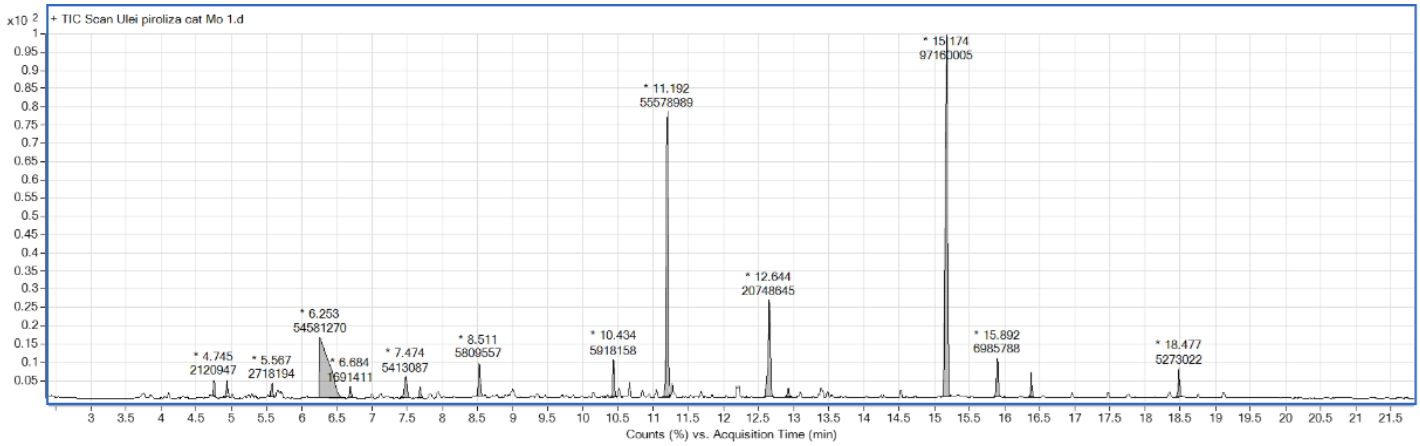



**Figura 0-4. Cromatograma bio-uleiului obţinut la piroliza ligno-sulfonatului în prezența catalizatorului $Mo/Al_2O_3$**

Din datele de analiza GC-MS, s-a constatat că faza lichidă include compuși oxigenați cu structuri aromatice, compuși fenolici, furani, benzen substituit și compuși oxigenați alifatici liniari/ciclici - compuși carbonilici și acizi organici. S-a observat că prezența unui catalizator pe bază de Mo în timpul pirolizei a dus la o concentrație mai mare de acizi organici și o concentrație mai mare de compuși furanici în comparație cu un catalizator pe bază de Ni-Mo. Rezultatele obținute susțin constatările raportate în literatura de specialitate [7]. Catalizatorii pe bază de molibden prezintă o scindare a legăturii C-C în lanțurile laterale, ceea ce duce la o producție semnificativă de compuși carboxilici [8, 9]. Adăugarea de nichel, în schimb, suprimă reacția dintre substanțele aromatice și alte substanțe oxigenate, producând o varietate de compuși aromatici alchilați [10, 11].

**Tabel 0-4. Prezentare generală a rezultatelor obţinute la piroliza lignosulfonatului**

| Compuși identificați | Fără catalizator | Catalizator Mo, % | Catalizator Ni-Mo, % |
|---|---|---|---|
| Compuși furanici | 1.15 | 0.99 | 0.48 |
| Cetone alifatice | 15.77 | 6.47 | 7.77 |
| Acizi organici | 15.42 | 24.03 | 17.29 |
| Compuși fenolici | 62.17 | 66.46 | 68.76 |
| Alți compuși | 5.49 | 2.06 | 5.70 |

## 5.3.CONCLUZII

Acest studiu prezintă condiționarea lignosulfonatului utilizată în producerea celulozei din biomasă lignocelulozică și piroliza termică și catalitică a lignosulfonatului condiționat, concentrându-se pe producția și analiza bio-uleiului și biocharului. Rezultatele obținute oferă informații valoroase despre impactul pirolizei catalitice a lignosulfonatului și aplicațiile sale potențiale. Utilizarea catalizatorilor de molibden și nichel-molibden a prezentat efecte distinctive asupra randamentului bio-uleiului, compoziției chimice și distribuției produsului. Analiza GC-MS a dezvăluit diverși compuși, inclusiv specii oxigenate precum fenoli, furani, compuși alifatici și compuși carbonilici în faza lichidă a bio-uleiului. Analiza porosimetrică a biocharului rezultat din piroliză arată rolul catalizatorului în

determinarea porozității biocharului. Prezența catalizatorului de molibden duce la biochar cu o suprafață specifică redusă, în timp ce utilizarea unui catalizator pe bază de nichel-molibden îl îmbunătățește substanțial. Sunt prezentate efectele utilizării pirolizei catalitice în comparație cu piroliza necatalitică pentru reciclarea reziduurilor de lignosulfonat și pentru caracterizarea materialelor obținute din acest proces.

# CONCLUZII GENERALE

In

Tabel **0-5** și Tabel 0-6 sunt prezentate rezultatele centralizate pentru piroliza poliolefinelor şi a deşeului de lignosulfonat.

În ceea ce priveşte piroliza poliolefinelor, se poate observa că au fost abordate două direcții de cercetare distincte:

- Piroliza convențională, desfășurată intr-o instalaţie pilot cu capacitate de max. 3 kg și dotată cu coloană de distilare. În această instalație s-a urmărit îmbunătățirea calității fracției lichide prin utilizarea diverşilor catalizatori. S-a reușit atât creșterea ponderii fracțiilor ușoare cât și îmbunătăţirea calităţii acestora (creşterea ponderii hidrocarburilor cu catena ramificată sau ciclică);
- Piroliza asistată de microunde a fost realizată într-o instalație de laborator. Utilizarea unui aplicator monomod a permis transformarea eficiența a plasticului indeosebi în compuși gazoși în care predomina hidrogenul. În acest context, devine mult mai simplă utilizarea energetică a fracțiilor obținute cu impact minim de emisii de $CO_2$.

În procesele de piroliza studiate au fost utilizate atât poliolefine tehnice cât şi deşeuri de poliolefine (folii de polietilena separate din deseurile menajere şi plastic de PE si PP separate din deseurile de la dezmembrarea autovehiculelor), în acest fel se deschide calea pentru dezvoltarea unor procese industriale de reciclare a deseurilor de plastic.

**Tabel 0-5. Rezultate centralizate piroliza poliolefine**

| **Piroliza poliolefinelor** | **Piroliza convențională** | **Piroliza asistată de microunde** |
|---|---|---|
| Tip instalație | Instalatie pilot (1-3 kg deseu plastic) dotată cu coloană de distilare | Instalație de laborator, cavitate monomod, capacitate 10-15 g din care 3-4 grame deșeu plastic |
| Tip poliolefine studiate | • Granule PE si PP tehnic ;<br>• Deșeu PE de tip folie ;<br>• Deșeu PP din dezmembrări auto. | • Granule PE si PP tehnic ;<br>• Deseu PP din dezmembrari auto ;<br>• Deseu PP+PE din dezmembrari auto. |
| Caracterizare deseu | - | Deșeurile din dezmembrări auto au fost caracterizate prin :<br>• Analize TGA/DTG;<br>• Analize DSC;<br>• Analize FTIR;<br>• Analize XRD. |
| Catalizatori utilizati | • Clinoptilolit;<br>• Zeolit modificat (AMD 4);<br>• Cărbune activ. | • Cărbune activ ;<br>• Susceptori de tip SiC. |
| Tip reactor | Cu amestecare a catalizatorului în topitura de plastic. | Tubular, cu catalizatorul; susceptorul și plasticul dispus în straturi |
| Ce s-a urmarit | Creșterea calității fracției lichide prin :<br>• creșterea ponderii fracției $C_5$-$C_{13}$;<br>• creșterea ponderii hidrocarburilor cu catena ramificată și aromatice;<br>Recircularea catalizatorului;<br>Comparație între procesul necatalitic și catalitic. | Obținerea unei configurații optime a straturilor pentru o încălzire cât mai eficientă;<br>Creșterea ponderii fracției gazoase (>80% masic);<br>Creșterea calității fractiei gazoase prin creșterea conținutului de hidrogen (eficiența de obținere a hidogenului).<br>Recircularea catalizatorului<br>Comparația între rezultatele obținute la piroliza clasică și la cea asistată de microunde (cu utilizarea aceluiași reactor tubular). |

Referitor la piroliza deşeului de tip lignosulfonat s-a urmarit utilizarea unor catalizatori care să imbunătăţească calitatea fracţiei lichide obţinute. Este cunoscut că la piroliza deșeurilor de biomasă, fracţia lichida are o compoziție foarte complexă, ceea ce o face dificil de prelucrat. Utilizarea catalizatorilor de Mo si de Ni/Mo pe suport de alumină a modificat atât compoziţia fracției lichide (au

crescut semnificativ concentraţiile compuşilor de tip acizi organici) cât și proprietăţile biocharului obținut.

**Tabel 0-6. Rezultatele procesului de piroliză a deșeului de ligosulfonat**

| | |
|---|---|
| Tip instalație | Instalaţie de laborator cu încălzire electrică, reactor tubular, static, capacitate de ordinul gramelor |
| Tip materie primă | Lignosulfonat tehnic uscat, provenit din procese industriale de obținere a celulozei |
| Caracterizare deșeu | Analize TGA pentru comportamentul termic;<br>GC-MS pentru structura chimică;<br>DLS pentru evaluarea dimesiunii particulelor |
| Catalizatori utilizati | $Mo/Al_2O_3$;<br>$NiMo/Al_2O_3$ |
| Tip reactor | Configurație orizontală, cu funcționare în serie, din oțel inoxidabil, cu diametru interior de Ø 25,4 mm și lungime de 250 mm. |
| Ce s-a urmarit | Obținerea fracțiilor lichide cu conținut ridicat de compuși aromatici și fenolici, reducerea fracției solide prin conversie mai completă |

# PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE

Pe baza rezultatelor obținute în cadrul prezentei cercetări, se pot identifica mai multe direcții de dezvoltare aplicativă și științifică a proceselor de piroliză a poliolefinelor, cu accent pe creșterea eficienței, sustenabilității și a scalabilității tehnologice:

- Realizarea de cercetări suplimentare la scară de laborator și pilot privind separarea catalizatorilor de reziduul carbonic și posibilitatea reutilizării lor. Unul dintre aspectele critice în procesele de piroliză catalitică îl reprezintă contaminarea catalizatorilor cu fracții carbonice solide (char), viitoarele studii pot urmări optimizarea procedurilor de separare și regenerare a materialelor catalitice. Se pot testa metode de spălare, activare termică controlată sau tratare chimică a catalizatorilor recuperați, în scopul de a evalua gradul de menținere a activității lor în cicluri repetate de piroliză. Aceste cercetări vor contribui la reducerea costurilor operationale și la creșterea sustenabilității procesului.
- Reziduul carbonic obținut după piroliza poliolefinelor conține o fracție semnificativă de carbon fix și poate constitui o sursă de valoare dacă este supus unor prelucrări adecvate. Perspectivele includ utilizarea acestui material ca adsorbant în procese de purificare a gazelor sau apelor uzate, ca material suport pentru catalizatori sau ca potențial combustibil solid cu caracteristici energetice specifice. Cercetările viitoare pot evalua proprietățile fizico-chimice ale reziduului (suprafața specifică, porozitatea, compoziția elementală) și pot identifica aplicațiile cu impact economic favorabil.

- Un obiectiv de perspectivă este contribuția la realizarea unor instalații industriale de piroliză convențională și asistată de microunde, pornind de la datele obținute în studiile experimentale. Integrarea sistemelor de încălzire cu microunde și a celor convenționale, alături de optimizarea configurațiilor catalitice, poate conduce la crearea unor instalații eficiente energetic și economic, capabile să proceseze volume mari de deșeuri plastice. În acest context, se va putea trece la elaborarea documentațiilor tehnico-economice, dezvoltarea unor prototipuri de dimensiuni pilot și, ulterior, implementarea la scară industrială, contribuind astfel la dezvoltarea tehnologiilor sustenabile de reciclare avansată.

# DISEMINAREA REZULTATELOR

## Articole publicate

1. **Psenovschi, G.**, Calinescu, I., Fiti, A., Chisega-Negrila, C. G., Ionascu, S. L., & Barbes, L. (2025). Microwave-Assisted Pyrolysis of Polyethylene and Polypropylene from End-of-Life Vehicles: Hydrogen Production and Energy Valorization. *Sustainability*, *17*(13), 6196. ; https://doi.org/10.3390/su17136196; WOS:001527569400001 (F.I.=3.3)

2. Calinescu I, **Psenovschi G**, Cojocaru M, Chisega-Negrila CG, Albulescu C, Brebu M, Trifan A, Ignat ND, Chipurici P. Catalytic Pyrolysis of Low-Density Polyethylene Waste. *Sustainability*. 2024; 16(16):6788; https://doi.org/10.3390/su16166788; WOS:001307534200001 (F.I.=3.3)

3. Gavrila, Adina I., Anamaria Vartolomei, Ioan Calinescu, Mircea Vinatoru, Oana C. Parvulescu, **Grigore Psenovschi**, Petre Chipurici, and Adrian Trifan. "Ultrasound-assisted alkaline Pretreatment of biomass to enhance the extraction yield of valuable chemicals." *Agronomy* 14, no. 5 (2024): 903; https://doi.org/10.3390/agronomy14050903; WOS:001233105800001 (F.I.=3.4)

4. **Pşenovschi, G**., Calinescu*, I., Fiti, A., Chisega-Negrila, C-G, „Catalytic pyrolysis of polypropylene waste**", acceptat spre publicare** U.P.B SCI. BULL., SERIES B,

5. Vasilievici, G., Ghimiș, S. B., **Pșenovschi, G.**, & Sîrbu, M. (2023). „Thermo-Catalytic Pyrolysis of Lignosulfonate from the Sulfite Process". *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia*, *68*(4). (F.I.=0.5)

## Conferințe

1. **Psenovschi G.**, Ciltea-Udrescu M., Mirt L., Neamtu C., Vasilievici G. „Catalytic pyrolysis of waste biomass". 5th Exploratory Workshop NeXT-Chem: Innovative cross-sectorial technologies, Bucharest, Romania, 22-23 May, 2023.

2. Mirt L., Vlaicu A., Ciltea-Udrescu M., **Psenovschi G.**, Vasilievici G. „Catalytic pyrolysis of reed for bio-oil and biochar production". 19th International Symposium "Priorities of Chemistry for a Sustainable Development" PRIOCHEM, Bucharest, Romania, 11-13 October 2023.

3. **Grigore Psenovschi**, Ioan Călinescu, Petre Chipurici, Mihaela Cojocaru, Ciprian Chisega Negrilă, „Fuels from Waste Plastics by Pyrolysis", SICHEM 2024.

4. **Grigore Psenovschi** , Petre Chipurici, Mihaela Cojocaru, Ciprian Chisega Negrila, Anca Paulenco, Ioan Calinescu „Conversion of Waste Plastics to Fuels Through Pyrolysis" 20th International Symposium "Priorities of Chemistry for a Sustainable Development" PRIOCHEM, Bucharest, Romania, 2024.

## Bibliografie


[1] Lithner, D., Å. Larsson, and G. Dave, Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. Science of the total environment, **2011**. 409(18): p. 3309-3324, 0048-9697, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.038

[2] Agarwal, S., R. Gudi, and P. Saxena, Image classification approaches for segregation of plastic waste based on resin identification code. Transactions of the Indian National Academy of Engineering, **2022**. 7(3): p. 739-751, 2662-5415, https://doi.org/10.1007/s41403-022-00324-4

[3] Calinescu, I., et al., Catalytic Pyrolysis of Low-Density Polyethylene Waste. Sustainability, **2024**. 16(16), 2071-1050, https://doi.org/10.3390/su16166788

[4] Sun, R., J. Tomkinson, and G.L. Jones, Fractional characterization of ash-AQ lignin by successive extraction with organic solvents from oil palm EFB ®bre. Polym. Degrad. Stabil., **2000**. 68: p. 111-118, https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00174-3

[5] Roy, S., U. Kumar, and P. Bhattacharyya, Synthesis and characterization of exfoliated biochar from four agricultural feedstock. Environ Sci Pollut Res Int, **2019**. 26(7): p. 7272-7276, 1614-7499 (Electronic), 0944-1344 (Linking), https://doi.org/10.1007/s11356-018-04117-7

[6] Chen, Z., et al., Characteristics and mechanisms of cadmium adsorption from aqueous solution using lotus seedpod-derived biochar at two pyrolytic temperatures. Environ Sci Pollut Res Int, **2018**. 25(12): p. 11854-11866, 1614-7499 (Electronic), 0944-1344 (Linking), https://doi.org/10.1007/s11356-018-1460-1

[7] Straka, P., O. Bičáková, and T. Hlinčík, A Comparison of the Efficiency of Catalysts Based on Ni, Ni-Co and Ni-Mo in Pressure Pyrolysis of Biomass Leading to Hythane. Catalysts, **2021**. 11(12), 2073-4344, https://doi.org/10.3390/catal11121480

[8] Yu, J., et al., An efficient way to synthesize biomass-based molybdenum carbide catalyst via pyrolysis carbonization and its application for lignin catalytic pyrolysis. Bioresour Technol, **2022**. 346: p. 126640, 1873-2976 (Electronic), 0960-8524 (Linking), https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126640

[9] Yang, H., et al., Selective Demethoxylation of Guaiacols to Phenols using Supported $MoO_3$ Catalysts. ChemCatChem, **2022**. 14(16), 1867-3880, 1867-3899, https://doi.org/10.1002/cctc.202200297

[10] Zheng, Y., et al., Activity and selectivity of Ni–Cu bimetallic zeolites catalysts on biomass conversion for bio-aromatic and bio-phenols. Journal of the Energy Institute, **2021**. 97: p. 58-72, 17439671, https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.04.008

[11] Ding, Y.L., et al., The Effect of Ni-ZSM-5 Catalysts on Catalytic Pyrolysis and Hydro-Pyrolysis of Biomass. Front Chem, **2020**. 8: p. 790, 2296-2646, https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00790