

Pd/Al₂O₃ 催化剂催化毛竹与聚乙烯共裂解反应研究

曾 琪, 李桂英, 童冬梅, 胡常伟*

(绿色化学与技术教育部重点实验室, 四川大学 化学学院, 四川 成都 610064)

摘 要: 我们采用等体积浸渍法制备了 Al₂O₃ 负载贵金属 Pd 系列催化剂, 分别在 N₂ 和 H₂ 气氛下, 研究了不同 Pd 负载量的催化剂对毛竹和低密度聚乙烯 (LDPE) 混合物的催化裂解性能. 实验结果表明: Pd 的负载量为 1.0% 时, Pd/Al₂O₃ 催化剂在两种气氛下活性均较好, 在 H₂ 气氛下所得到的油品中烯烃含量较低, 异链烷烃和环烷烃含量较高, 油品的收率和质量均明显优于在 N₂ 气氛下所得到的油品. XRD 表征发现, Pd 负载量为 1.0% 的催化剂上, Pd 在 Al₂O₃ 载体上生成了晶形, 表明金属钯有利于毛竹和 LDPE 共裂解生成液体产物.

关 键 词: 负载型钯催化剂; 催化共裂解; 低密度聚乙烯; 毛竹

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

近 50 年来, 以合成树脂为原料生产的各种塑料, 由于具有广泛的用途和良好的性能, 在农业、包装、纺织、建筑乃至航天航空、国防军工等各个领域里得到日益广泛的应用, 与钢铁、木材、水泥构成现代工业的四大基础材料, 推动着工农业的持续发展和科技的进步. 但是由于塑料的易老化和易破损的特点, 塑料的使用周期非常短, 带来了大量的白色污染. 废塑料在城市固体废弃物 (MSW) 里所占的体积百分含量为 10% ~ 20%. 废塑料的再资源化从社会效益、经济利益和环保角度来看均十分重要, 符合可持续发展的需要. 把废塑料在一定条件下进行热裂解或者催化裂解, 从而回收燃料油和化工原料是废塑料再资源化的常用方法. 在足够热能的作用下, 低密度聚乙烯 (LDPE) 发生随机裂解, 生成链长、结构无一定规律的小分子化合物. 实验中通过控制适当温度、压力、催化剂等条件, 可以把产品的链长和结构控制在一定范围内, 从而得到高质量的汽油和柴油^[1~2].

生物质是仅次于煤、石油、天然气, 居于世界第四位的重要能源资源, 但由于生物质的能量密度和质量密度均较小, 不便于直接利用. 通常需要利用热解等方法将生物质转化为能量密度较大、便于储存和运输的液体或气体燃料. 生物质的废弃物和

废塑料一样, 也是环境保护的重要问题.

近年来, 有不少研究^[3~7] 均把裂解技术作为废弃物再资源化的方法, 将废弃物转化为燃料和化工原料. 众所周知, 聚合物的热裂解可以用自由基机理^[8] 来解释, 即假定聚合物的降解是一个包括热引发、链断裂、分子内和分子间的转化、自由基的链终止这些过程的链反应. 由于聚烯烃热裂解产物主要为直链烯烃、二烯烃和烷烃, 其辛烷值太低, 因而需要通过催化促进氢转移使烯烃转化为芳烃或者饱和烃, 以增加油品稳定性. Sharypov 等^[9] 使用活化处理过的铁矿作为催化剂, 在旋转高压釜中研究了松木和聚合物 (PE 和 PP) 在 H₂ 气氛中的热解, 可蒸馏液体成分的收率增加了 14% ~ 21%, 烯烃和环烷烃的含量大大减少.

汽油的爆震性与汽油的成分有密切关系, 芳烃的抗爆震性最好, 环烷烃和异构烷烃次之, 烯烃再次之, 烷烃中的直链烷烃抗震性小. 因此, 要改善裂解所得液体产品中油品的质量, 就需要降低烯烃含量, 增加芳烃、环烷烃和异构烷烃含量^[10,11]. 以 Al₂O₃ 作为载体负载微量贵金属^[12] 制得高分散的催化剂, 可以大大降低实际使用中的生产成本, Pd/Al₂O₃ 催化剂具有良好的加氢活性, 目前, 它广泛应用于这样几类反应: 氢化反应^[13~15]、氧化反应^[16]、

收稿日期: 2007-02-05; **修回日期:** 2007-06-06.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973) 2007CB210203; 国家自然科学基金 (No. 20576084)、教育部博士点基金、四川省应用基础基金和四川大学创新奖金资助项目.

作者简介: 曾 琪, 女, 1975 年生, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: gchem@scu.edu.cn, Fax: 028-85411105.

催化脱卤^[17,18]、合成反应^[19,20]等. 而将 Pd/Al₂O₃ 催化剂作为生物质与废塑料共裂解反应催化剂的研究则未见报道.

本文以多年生的毛竹和 LDPE 为原料, 以 Al₂O₃ 负载不同含量 Pd 制成一系列催化剂, 分别在 N₂ 和 H₂ 气氛下对毛竹与 LDPE 混合物的催化裂解性能进行了实验研究.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

为了最大限度地提高贵金属活性组分的利用效率, 本实验按照贵金属 Pd 的负载量为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.2% 来分别进行计算, 采用等体积浸渍法制备了不同负载量的 Pd/Al₂O₃ 系列催化剂. 催化剂制备步骤为: ①称取一定量的氯化钯棕红色粉末(昆明贵研铂业有限公司), 加入 5 滴浓盐酸溶解成红棕色的溶液, 然后

加入 6 mL 去离子水配制成氯化钯浸渍液; ②称取一定量粒径为 0.450~0.280 mm Al₂O₃ 颗粒, 用配制好的氯化钯溶液等体积浸渍 24 h; ③常压下, 将浸渍好的催化剂在 80 ℃ 水浴中搅拌干燥至恒重, 得到银灰色固体; ④将干燥之后的催化剂置于开式电炉中, 采用 H₂ 作为还原气, 于 500 ℃ 下还原活化 3 h 后停止加热并在 H₂ 保护下降温, 待管内温度降至室温后, 取出经过还原活化的 Pd/Al₂O₃ 催化剂备用.

1.2 电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)分析

将制得的不同负载量的 Pd/Al₂O₃ 系列催化剂分别称取 0.5 g, 用玛瑙研磨器磨成粉末状之后用新配制的王水加热溶解, 配制成 50 mL 的溶液, 进行 ICP-AES 分析, 结果如表 1 所示. 由表中数据可知, 用等体积浸渍法制得的 Pd 负载催化剂的负载效果较好, 除了 1.2% 的 Pd/Al₂O₃ 催化剂的实际负载量(1.32%)略偏大之外, 其它几种催化剂的实际负载量几乎都等于理论浸渍量.

表 1 不同负载量的 Pd/Al₂O₃ 系列催化剂 ICP-AES 分析
Table 1 ICP-AES analysis of different Pd loading catalysts

Control percentage of Pd (%)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
Pd concentration/ICP/10 ⁻⁶ g/mL	1.99	4.24	6.07	8.54	10.95	13.56
Actual percentage of Pd (%)	0.19	0.40	0.58	0.80	1.00	1.32

1.3 催化剂的表征

催化剂的物相结构表征用 X' Pert Pro 型荷兰飞利浦公司 X 射线衍射仪来测定, CuKα 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 20° ≤ 2θ ≤ 70°.

1.4 毛竹与 LDPE 的催化共裂解

如图 1 所示, 本实验采用的实验装置主体是一个自制的常压间歇式固定床反应器. 多年生毛竹中段(自然风干, 源自四川省)用微型植物试样粉碎机(北京中兴伟业仪器有限公司, FZ102 型号)磨成粉末状, 与 LDPE(PE-M-18D022, 熔融指数为 2.0 g/10 min, 密度为 0.92 g/cm³, 兰州石油化工厂)按照 2:8 的质量比混合, 加入一个内径 4.0 cm 的反应管里, 然后加入 1 g 还原活化好的 Pd/Al₂O₃ 催化剂. 实验前将载气(流速为 45 mL/min)通入反应管 10 min 左右, 以排除反应管里面的空气, 然后以 10 ℃/min 的升温速率从室温升到 120 ℃, 以除去毛竹和催化剂中可能含有的水分, 最后以同样的升温速率升到 490 ℃, 保持 240 min, 反应管外壁放置一个热电偶以监测反应管内的温度.

共裂解反应得到的产品包括液体、残渣和气体

三部分. 液体产物为经过二次冷凝后在收集管中得到的产物, 将收集到的液体称重之后用分液漏斗进行分离, 得到油相和水相, 再分别进行称量后用 Agilent 5973N 色质联用仪(GC/MS)分析. 残渣指的是残留于反应管底部的焦炭, 称其质量, 气体的质量通过物料平衡计算得到.

2 结果和讨论

常压下, 分别在 N₂ 和 H₂ 气氛中进行了毛竹/LDPE(质量比为 2:8)的催化共裂解反应. K. Murat 等^[21]采用碳原子分布法对液体产物分布进行统计, 以正构烷烃为标准物, 将液体产物与正构烷烃的停留时间比较进行分类, 以碳原子数为横坐标, 重量百分含量为纵坐标作成碳数分布曲线. 本实验条件下, 油相中的烷烃、烯烃、芳烃、环烷烃及环烯烃的含量以及水相中各种成分含量由峰面积归一化得到.

2.1 不同气氛对共裂解反应产品收率的影响

表 2 中列出了 N₂ 和 H₂ 气氛下, 不同 Pd 负载量的催化剂催化毛竹/LDPE 混合物的共裂解反应所

得液体、残渣以及气体产品收率比较. 结果表明: 在两种不同气氛下, 液体收率随着 Pd 负载量的增加而提高, 当 Pd 含量为 1.0% 时均得到最高的液体

收率(57.3%、58.3%), 继续增大 Pd 负载量反而不利于提高液体的收率. H₂ 气氛下的液体收率普遍高于 N₂ 气氛下的液体收率.

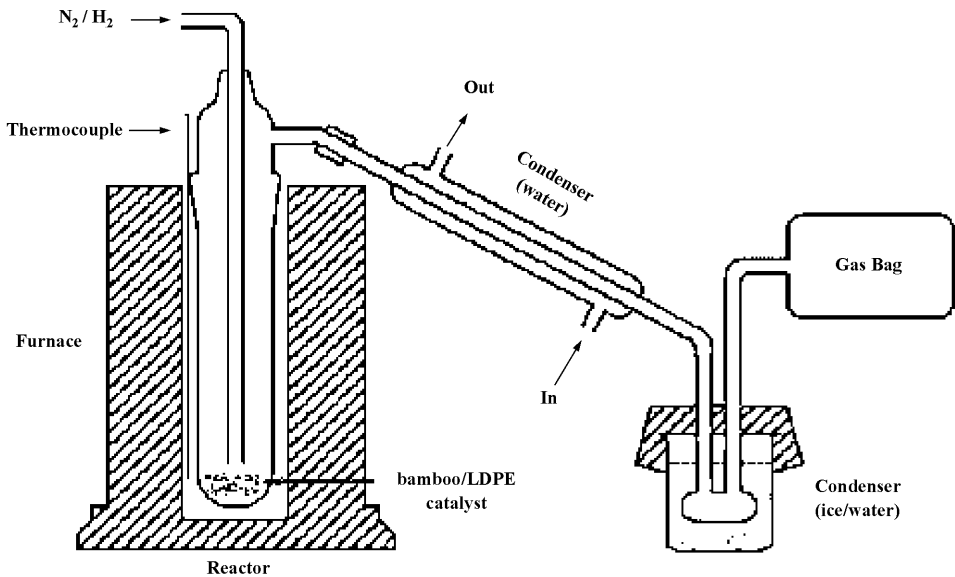


图 1 裂解装置示意图
Fig 1 Schematic layout of the pyrolysis device

表 2 两种不同气氛下, 共裂解反应所得产品收率比较

Table 2 Comparison of products yield from co-pyrolysis of Pubescens and LDPE mixture in both different atmosphere						
Loading of Pd (%)	Atmosphere	Liquid	Oil phase	Aqueous phase	Residues	Gases
0.2	N ₂	46.2	33.8	8.2	8.0	45.8
	H ₂	47.3	36.8	7.6	8.5	44.2
0.4	N ₂	50.5	45.2	6.9	7.3	38.5
	H ₂	50.3	41.0	7.0	7.3	42.4
0.6	N ₂	50.6	39.6	8.8	7.8	41.6
	H ₂	57.3	37.5	8.0	11.7	31.0
0.8	N ₂	50.7	42.2	6.8	7.6	41.7
	H ₂	57.8	49.1	7.0	6.4	35.8
1.0	N ₂	57.3	46.4	8.6	6.9	35.8
	H ₂	58.3	49.4	7.2	6.6	35.2
1.2	N ₂	47.5	38.8	7.2	8.4	44.1
	H ₂	41.7	33.4	6.5	11.8	46.6

Reaction conditions: ambient pressure; 490 ℃; 4 h; flow rate of carrier gas 45 mL/min.

在氢气气氛下, 1.0% Pd/Al₂O₃ 催化剂在共裂解反应中所得油相收率最高(49.4%), 有利于进一步利用作为液体燃料. H₂ 气氛下, 1.0% Pd/Al₂O₃ 催化剂上得到较低的残渣量(6.6%), 产品的转化率达到 93.4%.

尽管液体最高总收率(58.3%) 低于 Sharypov^[9] 等使用活化处理过的铁矿作为催化剂催化松木与聚合物(PE 和 PP) 共裂解得到的液体收率71% ~ 74%, 但我们采用的是常压, 而高压条件更有利于提高裂解反应的液体收率.

2.2 不同气氛对共裂解反应液体成分的影响

的成分分析见表 3 和表 4.

在两种不同气氛下所得液体中油相和水相产物

表 3 两种气氛下，不同负载量的 Pd/Al₂O₃ 系列催化剂所得油相分析

Table 3 Analysis of oil phase obtained by different Pd loading catalysts in both different atmosphere

Loading of Pd(%)	Atmosphere	Olefins	Cycloparaffins	Paraffins	Iso-paraffins	Aromatics
0.2	N ₂	43.2	27.9	20.5	3.5	3.3
	H ₂	45.6	26.1	22.2	3.5	3.2
0.4	N ₂	43.7	26.4	21.5	1.7	5.3
	H ₂	43.7	24.5	26.6	0.9	1.9
0.6	N ₂	46.6	25.5	21.8	2.0	2.8
	H ₂	44.3	22.1	26.9	1.1	2.4
0.8	N ₂	44.5	24.3	23.2	2.9	4.4
	H ₂	42.5	27.1	24.3	2.1	2.4
1.0	N ₂	42.7	27.8	22.6	3.0	2.6
	H ₂	38.4	28.0	25.7	0.8	4.6
1.2	N ₂	42.5	26.4	19.4	2.8	8.3
	H ₂	44.0	23.0	27.5	1.3	1.6

表 4 在两种气氛下，不同负载量的 Pd/Al₂O₃ 催化剂所得水相分析

Table 4 Analysis of aqueous phase obtained by different Pd loading catalysts in both different atmosphere

Loading of Pd(%)	Atmosphere	Acetic acid	1-hydroxy -2-propanone	Propanoic acid	1-hydroxy -2-butanone	Ketone compounds	Acid compounds	Oxygenate d aromatic	Ester compounds	Furanic compounds	Cyclopente noic compounds	Other compounds
0.2%	N ₂	48.6	5.4	—	—	3.0	—	9.8	5.5	18.2	9.5	—
	H ₂	43.6	4.3	1.4	1.0	3.4	2.2	14.2	5.8	14.2	7.6	2.6
0.4%	N ₂	44.4	4.3	1.4	1.0	3.6	2.1	13.5	3.6	16.7	7.7	1.8
	H ₂	37.6	7.9	—	0.8	4.9	—	14.2	6.9	18.1	6.8	3.0
0.6%	N ₂	48.2	3.1	1.1	0.4	3.2	0.3	6.5	18.6	12.8	5.7	0.2
	H ₂	39.0	9.6	2.8	—	0.7	—	14.3	2.8	15.9	13.1	1.7
0.8%	N ₂	44.1	1.1	2.5	—	1.2	0.5	14.6	4.8	14.1	8.6	2.3
	H ₂	38.4	5.3	—	0.4	6.5	1.1	23.7	4.6	8.8	8.1	3.2
1.0%	N ₂	40.4	0.4	1.0	1.1	2.8	1.7	18.4	3.6	16.4	7.9	2.0
	H ₂	42.9	2.9	—	1.1	1.8	1.8	15.7	1.4	18.7	10.6	3.1
1.2%	N ₂	40.7	3.2	1.2	1.5	4.2	3.5	18.7	2.7	7.4	8.4	5.9
	H ₂	41.6	3.3	—	1.0	3.2	0.6	19.3	1.3	15.2	6.3	8.2

如表 3 所示，油相产物中主要包括烯烃、环烷烃、链烃、异链烷烃、芳香烃五大类。结果表明，N₂ 和 H₂ 两种气氛下，Pd 的负载量对油相成分有较大影响：N₂ 气氛下，1.0% Pd/Al₂O₃ 催化剂上得到较低的烯烃收率 42.7%，较高的环烷烃收率 27.8%，Pd 含量为 1.2% 时得到最大的芳香烃收率 8.3%，表明 1.0% Pd/Al₂O₃ 催化剂有利于烯烃加氢，同时

对环构化和芳构化反应催化作用明显；H₂ 气氛下，1.0% Pd/Al₂O₃ 催化剂上得到较低的烯烃收率 38.4%，较高的环烷烃和芳香烃含量（28.0%、4.6%），表明 1.0% Pd/Al₂O₃ 催化剂更有利于共裂解反应产生液体。

表 4 中的结果表明，Pd 的负载量同样对水相组分有明显的影响。水相组分主要由酮类、酸类、

芳香烃类、酯类及五元环类化合物所组成,此外还含有比较代表性的物质如醋酸、1-羟基-2-丙酮、丙酸、1-羟基-2-丁酮,其中醋酸、芳烃类化合物、呋喃类化合物所占的比例较大。

环保对车用燃油的要求是不希望汽油中含有较多的烯烃,本实验在两种不同气氛下进行的研究证明, H₂ 气氛下得到的液体收率更高,油相中烯烃收率最低,芳烃收率较高,油品的稳定性较好,更适合进一步工业化利用作为发动机燃料和生产化工原料。

2.3 催化剂表征

采用 XRD 对所制备的不同负载量的催化剂进行了晶相分析,结果如图 2 所示。从图中可以看出:(1)谱图中只有 Pd 和 Al₂O₃ 的特征衍射峰,没有其它杂质峰;(2)Pd 含量为 0.2%、0.4%、0.6% 时,在 40 度附近观察到 Pd 的特征衍射峰很弱,可能有两个原因:一是 Pd 的含量较少,得到的催化剂中 Pd 颗粒粒径较小,没有达到 XRD 的检测限;二是 Pd 在 Al₂O₃ 载体上生成晶相不好,导致很难观察到衍射峰;(3)Pd 含量为 0.8% 和 1.0% 时在 40 度附近观察到有明显的 Pd 的对称衍射峰,可判断此时在 Al₂O₃ 载体上得到晶相金属 Pd;(4)Pd 含量为 1.2% 时,观察到 XRD 谱图中独立成峰的金属 Pd 的相对含量减少,而由前面的 ICP-AES 结果证明催化剂中 Pd 的实际负载量并没有减少,因而当 Pd 金属超过 1.0% 时, Pd 可能进入 Al₂O₃ 晶胞,从而难以还原形成晶相金属 Pd,这一点从 XRD 谱图中 Al₂O₃ 的峰明显变宽可以得到旁证(Pd 进入到 Al₂O₃ 时导致发生晶格应变)。

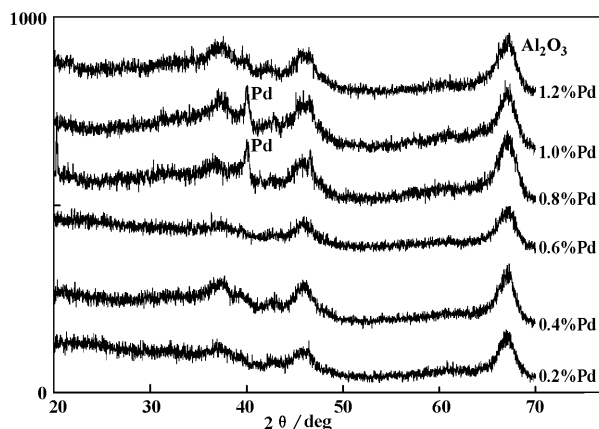


图 2 不同负载量的 Pd/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 分析

Fig 2 XRD patterns of different palladium content catalysts

结合 XRD 结果和在 N₂ 和 H₂ 两种不同气氛下所

得数据可知,由于负载量 1.0% 的催化剂中 Pd 生成的晶相较好,在 H₂ 气氛下金属 Pd 的加氢和环化作用明显。这是因为裂解过程中,由于晶相金属 Pd 具有较强吸附氢气的的能力,随着温度升高和反应的进行, H₂ 逐渐被活化释放并参与反应,使得氢气气氛下液体收率增加,烯烃收率减少,环烷烃和芳香烃收率增加,得到的油品性质更加稳定。

3 结 论

在反应温度 490 °C、常压、反应时间 4 h 和 N₂ 与 H₂ 分别作为载气的条件下, Pd/Al₂O₃ 系列催化剂催化毛竹与 LDPE 共裂解反应, 1.0% Pd/Al₂O₃ 催化剂活性最高,且对反应的催化重整效果明显,所得液体产品中环烷烃和芳香烃组分收率较高;

相同条件下, H₂ 气氛比 N₂ 气氛更有利于毛竹与 LDPE 共裂解反应。 H₂ 气氛下得到液体收率更高 (58.28%), 液体中烯烃和异链烷烃选择性 (18.9% 和 0.4%) 低于 N₂ 气氛 (19.8% 和 0.8%), 链烃选择性 (13.6%) 高于 N₂ 气氛 (10.8%), 液体收率和油品质量更好, 有更重要的工业应用前景。

参考文献:

- [1] Bueknes A G, Huang H. *Conserv. Recy*[J], 1998, **23**: 163
- [2] a. Serrano D P, Aguado J, Escola J M. *Ind. Eng. Chem. Res*[J], 2000, **39**: 1 177
b. Jiang Jie(姜 杰), Song Chun-min(宋春敏), Xu Ben-jing(许本静), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(6): 604 ~ 611
- [3] Yaman S. *Energ. Convers. Manage*[J], 2004, **45**: 651
- [4] Sharypov V I, Marin N, Beregovtsova N G, Baryshnikov S V, Cebolla V L, Weber J V. *J. Anal. Appl. Pyrol* [J], 2002, **64**: 15
- [5] Marin N, Collura S, Sharypov V I, Beregovtsova N G, et al *J. Anal. Appl. Pyrol*[J], 2002, **65**: 41
- [6] Sharypov V I, Beregovtsova N G, Kuznetsov B N, et al *J. Anal. Appl. Pyrol*[J], 2003, **67**: 325
- [7] Vasile C N, Pakdel H S, et al *J. Anal. Appl. Pyrol*[J], 2001, **57**: 287
- [8] Madorsky S L, *Thermal Degradation of Organic Polymers* [M], Wiley, New York, 1964
- [9] Sharypov V I, Beregovtsova N G, Kuznetsov B N, et al *J. Anal. Appl. Pyrol*[J], 2006, **76**: 265
- [10] Liu Jun-hua(刘俊华), Xiao Li(萧 莉), Cao Zu-bin(曹祖宾). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J],

- 2006, **20**: 2 136
- [11] Guo Hong-chen (郭洪臣), Wang Xiang-sheng (王祥生), Yang Fu (杨付), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2004, **18**: 2 109
- [12] Bi Ying-pu (毕迎普), Geng Dong-sheng (耿东生), Bi Yu-shui (毕玉水). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2005, **19**: 298
- [13] Wan Han-dong (宛焊东), Zhang Xiao-xin (张晓昕). *Chem. Ind. Eng. Prog* (化工进展)[J], 2004, **23**: 2 188
- [14] Chen Hong-bo (陈宏博), Zhao Xiao-bo (赵晓波), Zhou Hai-bin (周海滨). *Fine. Chem. Ical*s (精细化工)[J], 2003, **20**: 6 374
- [15] Li Zhe-qi (李浙齐), Ding Yun-jie (丁云杰), Jiang Wen-feng (姜文凤). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2005, **19**: 2 131
- [16] Ye Hua (叶华), Fang Fang (芳芳). *J. Beijing University Technol* (北京工业大学学报)[J], 1997, 112
- [17] Zhang Li-qing (张立庆), Jiang Xuan-zhen (姜玄珍), Wu Xiao-hua (吴晓华). *Fine. Chem. Ical*s (精细化工)[J], 1996, 5.
- [18] Liu Xin-mei (刘新梅), Fan Guang-ying (樊光银), Zhao Song-lin (赵松林), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2005, **19**: 6 430
- [19] Kim W Y, *et al Appl Catal A: Gen*[J], 1997, **155**: 283
- [20] Wang Hai-jun (王海君), Wang Lai-lai (王来来). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2005, **19**: 3 230
- [21] Murata K, Makino T. *Bull. Chem. Soc, Jpn*[J], 1973, **12**: 414

Pd/Al₂O₃ Catalysts Catalyzed Co-pyrolysis of Pubescens and Polyethylene

ZENG Qi, LI Gui-ying, TONG Dong-mei, HU Chang-wei*

(Key Laboratory of Green Chemistry and Technology, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Palladium catalysts supported on alumina with different Pd loading content were prepared by incipient wetness impregnation and tested in the co-pyrolysis of Pubescens and LDPE mixture in the nitrogen /hydrogen atmosphere using a fixed bed reactor. It was found that Pd/Al₂O₃ catalysts with 1.0% wt. % Pd loading showed the highest catalytic performance in both atmosphere, and the yields and quality of the oil products obtained under hydrogen atmosphere were obviously better than that under nitrogen atmosphere. The results showed that the yield of olefins was reduced, but that of iso-paraffins and cycloparaffin hydrocarbon were increased in H₂ atmosphere comparing to N₂ atmosphere. The XRD patterns showed that crystal palladium was formed on Pd/Al₂O₃ catalyst with 1.0% Pd loading. It revealed that crystal palladium favored the formation of liquid products in the co-pyrolysis of Pubescens and LDPE under hydrogen atmosphere.

Key words: Pd catalysts; Catalytic co-pyrolysis; Low density polyethylene; Pubescens