

Miskolci Egyetem

Anyag- és Vegyészmérnöki Kar

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

A doktori iskola vezetője: Prof. Dr. Mertinger Valéria



Műanyag hulladékok pirolízise folyékony üzemanyag előállítása céljából

Készítette:

Hegedüs Balázs

Tudományos témavezető:

Prof. Dr. Palotás Árpád Bence

Dr. Dobó Zsolt

Miskolc

2025.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Szakirodalmi áttekintés.....	2
2.1. Műanyag hulladék keletkezése és eloszlása	2
2.2. A műanyag hulladékok feldolgozásának lehetőségei	4
2.3. Pirolízis.....	8
2.3.1. A pirolízis alkalmazási területei	8
2.4. Üzemanyag előállítás műanyagból.....	9
2.4.1. Műanyagok pirolízise	11
2.4.2. Katalizátor alkalmazása	20
2.4.3. Motoros mérések	22
2.4.3.1. Dízel motoros mérések	23
2.4.3.2. Benzin motoros mérések	23
2.4.4. Szabványnak megfelelő üzemanyag előállítás	24
2.4.4.1. Hidrogénezés	25
3. Alkalmazott anyagok és vizsgálati módszerek	28
3.1. Alapanyagok.....	28
3.1.1. Felhasznált műanyag hulladékok.....	28
3.1.2. Alkalmazott katalizátor.....	30
3.2. Kísérletek és kísérleti berendezések	31
3.2.1. Szakaszos üzemű pirolízis reaktor.....	31
3.2.2. Folyamatos üzemű pirolízis reaktor	34
3.2.3. Hidrogénező reaktor	36
3.3. Egyéb vizsgálatok.....	37
4. Eredmények és értékelésük	40
4.1. Szakaszos üzemű reaktorral elért eredmények.....	40
4.1.1. B1-es kísérletsorozat eredményei.....	40

4.1.2. Modell létrehozása a pirolízis olaj várható minőségének megállapítására.....	45
4.1.3. B2-es kísérletsorozat eredményei	47
4.2. Folyamatos üzemű pirolízis reaktorral elért eredmények.....	61
4.2.1. Anyag- és energiamérleg változása a pirolízis hőmérsékletének növelésével. .	61
4.2.2. A gázvisszavezetés megvalósíthatóságának vizsgálata	74
5. Összefoglalás	78
Új tudományos eredmények	80
Summary.....	82
Köszönetnyilvánítás.....	84
Publikációs tevékenység.....	85
Irodalomjegyzék	87

Témavezetői ajánlás

Hegedüs Balázs 2020 szeptemberében kezdte doktori tanulmányait, amely során különböző műanyag hulladékok üzemanyag előállítás célú vizsgálatát folytatta. A műanyag hulladékok kezelésének problémája korunk egyik kihívásai közé tartozik, azok hasznosítása egyre inkább kutatott terület. Balázs ezen témán belül a pirolízis útján történő műanyag hulladék hasznosítását vizsgálta, amely során valós, ipari/piaci szereplőktől gyűjtött be hulladékokat és elemezte azok alkalmazhatóságát pirolízis olaj előállítás, pirolízis olaj finomítás, valamint hidrogénezés szempontjából. A különböző hulladékokat egyedileg és kevert formában is vizsgálta, amely során elemzésre kerültek a kapott párlatok szabványos benzinminőség szempontból, ezek közül az egyik legfontosabb az EN 228 szabvány. A kutatás során Balázs olyan alapanyag receptúrákat határozott meg, amelyet alkalmazva a pirolízis-finomítás-hidrogénezés útvonalon végeredményként a szabványban foglalt összes, a doktori képzés keretei között vizsgált követelménynek megfelelő üzemanyag állítható elő. Ez a témával kapcsolatban praktikusán mérőföldkönek számít nemcsak a saját megítélésünk szerint, de független rangos tudományos publikációk szerint is. A pirolízis vizsgálatát Balázs laboratóriumi reaktorokban, valamint egyedi tervezésű méretnövelt, kisüzemi (pilot) reaktorban is vizsgálta. Ezen reaktorok tervezésében és üzemeltetésében rendkívüli tapasztalatra tett szert, így az évek során nemcsak alkalmazta az adott berendezést, hanem számos továbbfejlesztést is aktívan végzett. Ennek egyik hozománya, hogy 2022-ben a kisüzemi reaktorra vonatkozóan egy szabadalmi bejelentés is elkészült, amelyben Balázs 30%-ban részes (a szabadalmi eljárás még folyamatban van). Az aktív fejlesztéseken túlmenően Balázs aktuális eredményeit konferencia előadásokon mutatta be, valamint szakmai cikk publikálás formájában, ideértve rangos (D1) tudományos folyóiratban megjelent publikációt. Említésre méltó továbbá több olyan eredmény is, mint pl. a fejlesztés 2023-ban bekerült a TOP100 Magyar Energia és Klímainnováció kiadványba, vagy a témát összefoglaló médiamegjelenések.

Hegedüs Balázs doktori értekezésében lévő eredmények, valamint a tézisek formájában tett megállapítások az Ő saját eredményei, melynek fényében kijelenthetem, hogy a doktorjelölt alkalmas önálló kutatási tevékenység végzésére. Javaslom a PhD fokozat odaítélését.

Miskolc, 2025. május 19

Dr. Dobó Zsolt

témavezető, tudományos főmunkatárs

1. Bevezetés

Napjainkban egyre nagyobb problémát jelent a műanyag hulladékok kezelésének kérdése. A műanyagtermékek sokoldalúsága, gazdaságos előállítása kedvezővé teszi alkalmazásukat számos területen. Azonban, főként az egyszer használatos műanyagtermékek hatására, rohamosan nő a komoly környezeti terhet jelentő hulladékmennyiség. A hulladékok deponálásának aránya egyre csökken. Ugyanakkor az újrahasznosítás és a műanyagok lakossági hulladékkal való elégetése, amik a hulladékfeldolgozási technológiák másik két nagy arányát képviselik, hosszútávon nem fenntarthatók. A hulladék kérdés megoldására olyan alternatív módszerek kidolgozása szükséges, melyek nem csak kezelik a problémát, de hozzáadott értékkel rendelkező termék előállítására is képesek. Ilyen technológia lehet a pirolízis.

A PhD tanulmányaim során végzett kutatásom elsődleges célja annak vizsgálata volt, hogy műanyag hulladékok pirolízisével előállítható-e szabványos minőségű folyékony üzemanyag (benzin), amely teljes egészében ezen hulladékok hasznosításával készül. A szakirodalom alapján ehhez optimális alapanyag lehet a kis- és nagy sűrűségű polietilén (LDPE, HDPE) a polipropilén (PP), valamint a polisztirol (PS). A két polietilén hőbontásából a benzinéhez hasonló összetételű olaj frakciót lehet nyerni, ugyanakkor a nem megfelelő feldolgozás erősen viaszos terméket eredményez. A PP, mint a PE, főleg alifás molekulákat eredményez, míg a PS főleg aromás szénhidrogénekre bomlik. Noha önmagában mindegyik műanyag típus nehezen alkalmazható szabványos benzin előállítására, megfelelő a szabványos benzin összetételét jól közelítő olaj nyerhető. A műanyagból nyerhető üzemanyagok esetén további problémát okoz a nagy, kettőskötéseket tartalmazó olefin koncentráció, habár ezek aránya hidrogénezéssel csökkenthető. Kísérleteim során sikerült olyan benzinszerű olajkeveréket létrehozni PP, PS LDPE és HDPE felhasználásával, amely az EN 228-as európai benzinszabványban megengedett adalékanyag hozzáadásával megfelelhet annak legtöbb kritériumának.

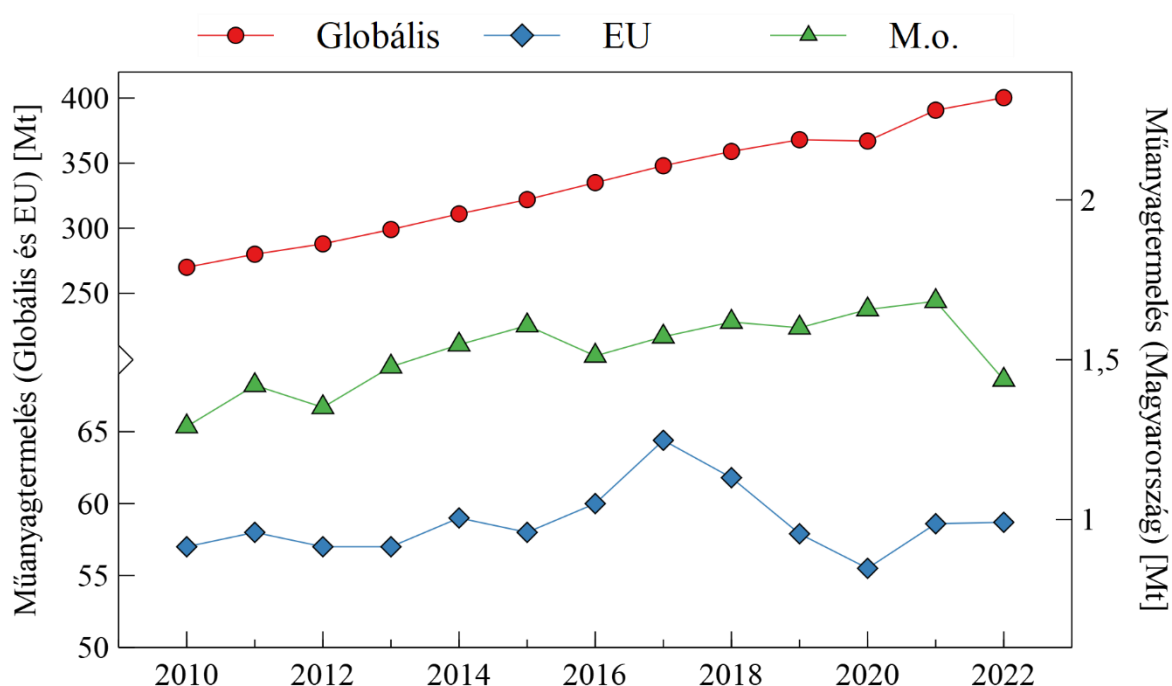
A kutatómunkám másodlagos célja a pirolízis önfenntarthatóságának vizsgálata. A pirolízis során, különösen a PP és PE anyagok felhasználásával nagy mennyiségű és jó minőségű éghető gáz nyerhető. Egy félüzemi, folyamatos üzemű reaktort használva kísérleteimmal a gázhozam minőségét és arányát vizsgáltam a pirolízis hőmérséklet változtatásának függvényében. A mérések során bebizonyosodott, hogy lehetséges olyan mennyiségű és minőségű gázhozam elérése, mely teljes mértékben képes fedezni a hőbontás energiaigényét. A hőmérséklet növelése ugyanakkor a folyékony termék minőségi romlását is eredményezi, üzemanyag célú felhasználás tekintetében.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. Műanyag hulladék keletkezése és eloszlása

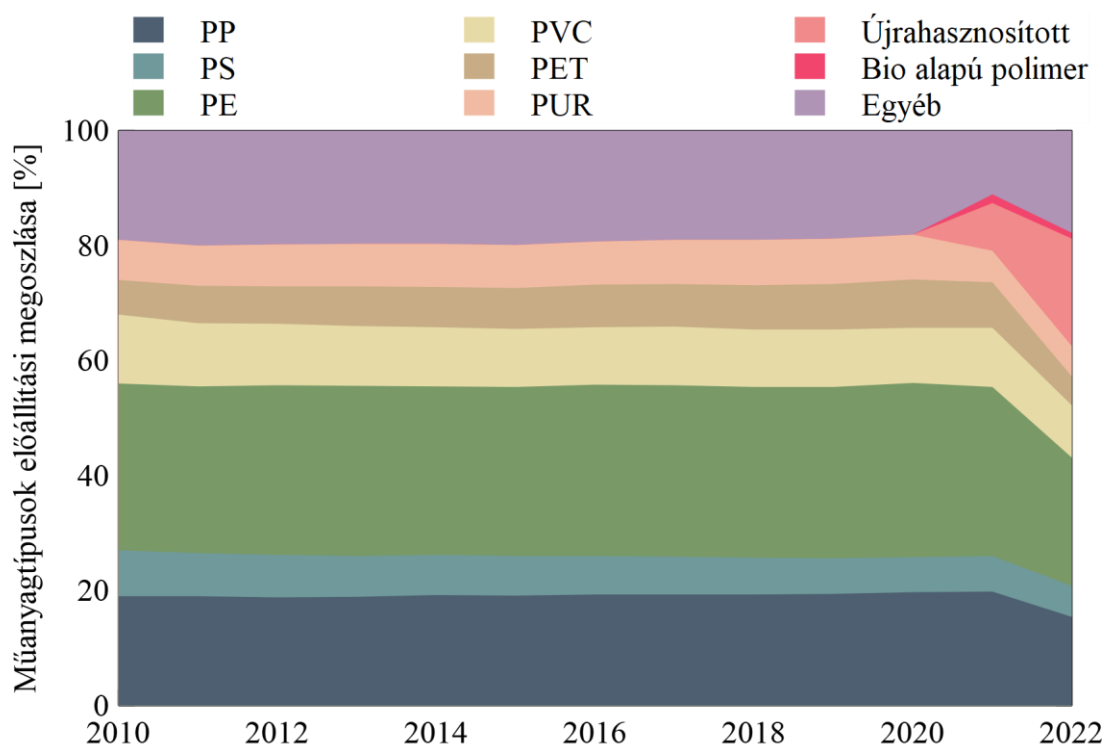
A műanyagok életünk szerves részét képezik. A mindennapi használati tárgytól kezdve, orvosi alkalmazásokon keresztül, ipari és technológiai felhasználásaik széles körben elterjedtek. A sokoldalú felhasználás egyrészt annak tudható be, hogy rendkívül széles skálán elhelyezkedő kémiai és fizikai tulajdonságokkal bíró műanyag típusok léteznek, másrészt az előállításuk sok esetben lényegesen kevesebb költségekkel jár, mint a hagyományosan alkalmazott anyag típusoké [1,2].

A bakelit, az első igazi mesterséges polimer, első előállítása a XX. század elejére tehető, nagyobb mértékben csak a század közepétől kezdték el gyártani. Az újabb műanyag típusok létrehozása lehetőséget adott számos hagyományosan alkalmazott anyag típus, mint a fa vagy egyes esetekben a fémek kiváltására, ezzel együtt nőtt a felhasználási lehetőségük [2]. Míg az 1950-es években a műanyag termelés világszerte 1,5 Mt volt, ez a mennyiség 2022-re 400,3 Mt-ra emelkedett [3,4]. Az 1. ábra a magyar [5], az európai uniós (EU) és a globális műanyag termelést [4] mutatja be 2010 és 2022 között.



1. ábra Műanyag termelés mértéke magyar-, EU- és világszinten.

A műanyagok iránti igény a termelés növekedésével és ezáltal a hulladékmennyiség is nő. Egy 2017-es kutatás szerint [6] az addig összesen előállított ~6300 Mt mesterséges polimerből ~4900 Mt került hulladéktárolóba vagy illegális lerakókba, a környezetbe. A hulladékproblémát elsősorban az egyszer használatos, eldobható műanyag termékek jelentik, persze a tartós használatú műanyagtermékek is jelentős mértékben felhalmozódnak [7]. 2020-ban észrevehető egy csökkenés a globális termelésben, ugyanakkor ez inkább a 2019-es COVID járványnak tudható be, mintsem a műanyagtermékek visszaszorítására tett törekvések eredményességének. A műanyagtermelés mellett érdemes a termelési megoszlásokat is tanulmányozni, hisz típustól függően eltérő módszerek állhatnak rendelkezésre az újrahasznosításukhoz vagy további felhasználásukhoz. A 2. ábra mutatja a műanyagok termelési eloszlását az EU-ban.



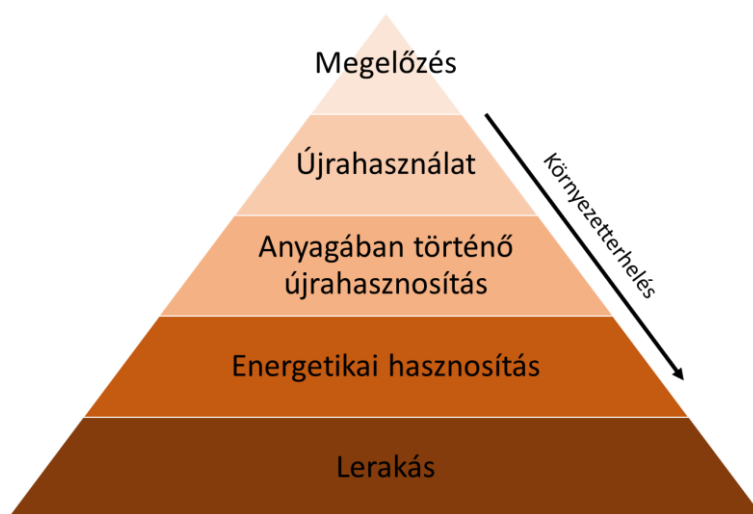
2. ábra Műanyagtermelés megoszlása az Európai Unióban.

Az elérhető műanyagtermelési adatok alapján csekély változás figyelhető meg 2010 és 2021 között a műanyagtípusok eloszlásában. 2022-ben csökkenés tapasztalható az EU termelésén belül az egyes műanyagok előállítási eloszlásában. Az EU-ban tapasztalható csökkenés oka, hogy ettől az évtől külön csoportba kerültek az újrahasznosított és a biológiai eredetű polimerek [4]. Ezek alapján 2022-ben az EU összesen 58,7 Mt műanyagot állított elő, melyből 47,2 Mt volt fosszilis alapú. Az újrahasznosított és biológiai eredetű műanyagok megoszlását a

statisztika nem részletezi műanyagtípusok szerint. Ugyanakkor, ha hasonló arányokat feltételezünk, mint a fosszilis alapú termelés esetében, a típus szerinti eloszlás továbbra sem változik számottevően.

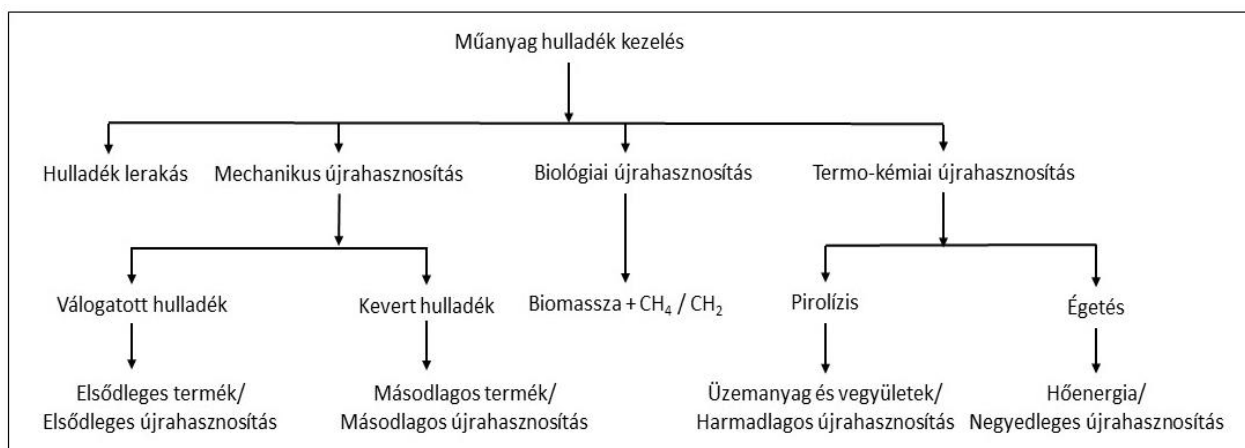
2.2. A műanyag hulladékok feldolgozásának lehetőségei

A műanyag hulladékok felhalmozódása egyre jelentősebb probléma. Ma már tudjuk, hogy a hulladékdombok nem csak esztétikailag zavarók, de komoly veszélyt jelenthetnek a környezetre a lassú lebomlás miatt az állatvilágra mind a tengerekben mind a szárazföldön, valamint az emberek egészségére is [8–10]. Ahogy az európai termelési statisztikákból kiderül, egyre nagyobb hangsúly kerül a hulladékprobléma megoldására, melyet a hulladéklerakás részarányának csökkenése mutat. A jövő műanyagtermelését globálisan, kormányzati rendeletekkel és a természetes, biológiai eredetű és biológiailag lebomló műanyagok előtérbe helyezésével próbálják szabályozni [11]. A műanyag hulladékok kezelési módjainak hierarchiáját a környezetre gyakorolt hatásuk sorrendjében a 3. ábra szemlélteti.



3. ábra A hulladékkezelés szintjei.

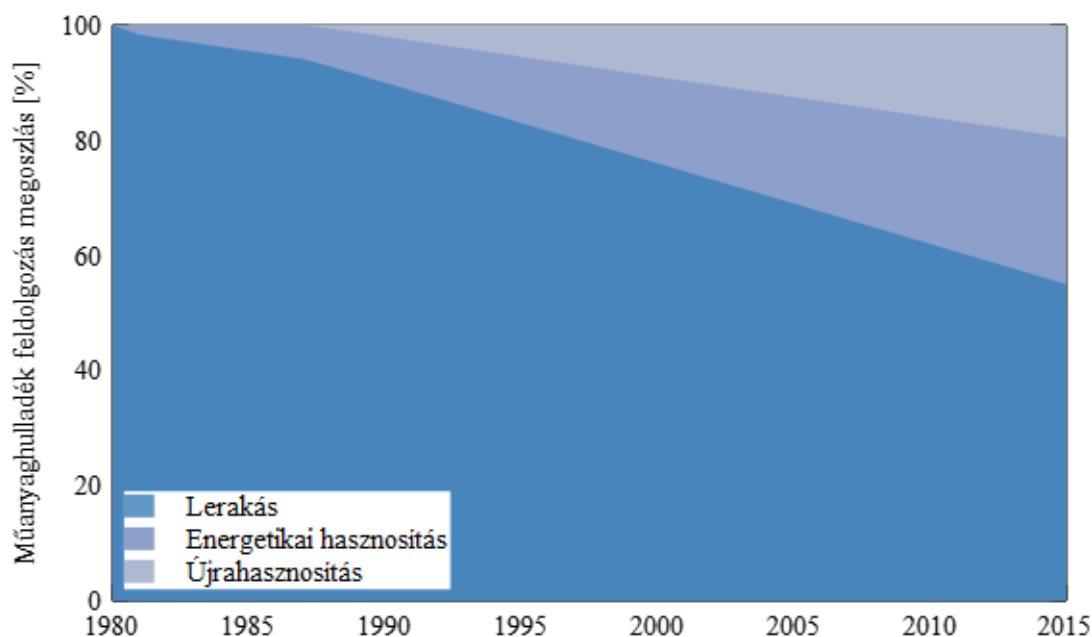
Habár az új szabályzások EU-szinten eredményesnek bizonyulnak, globális szinten nem történt még számottevő előrehaladás, valamint az új rendeletek nem oldják meg az eddig felhalmozódott hulladék kérdését. A műanyag hulladékok kezelése, illetve további feldolgozása számos módon történhet. Az erről készült vázlatszerű áttekintést [12] a 4. ábra szemlélteti.



4. ábra A műanyagfeldolgozás módszerei [12].

A deponálás vagy hulladéklerakás a használt műanyagok legegyszerűbb és mai napig nagy részarányt képviselő „kezelési” módja. A hulladék letárolása kézenfekvő megoldásnak tűnik, viszont a műanyagok lassú degradációja, valamint a bomlás során keletkező környezet és egészségkárosító anyagok miatt nem fenntartható, főleg a folyamatosan növekvő termelés mellett [4]. A tárolókapacitás végeességén túl [13] problémát jelent a hulladékok részleges degradációjából származó mikroműanyagok keletkezése is, amik további egészségügyi veszélyt jelentenek [10,14,15]. A hulladékok újrahasznosítására kifejlesztett újabb módszerek, és a deponálásra vonatkozó szabályozások hatására folyamatosan csökken a hulladéklerakás részaránya. Míg 1980-ban szinte 100%-ban a letárolás volt jellemző globálisan, 2015-re ez az arány 55%-ra mérséklődött [6]. A műanyag hulladékok feldolgozási módjainak részarányait az 5. ábra szemlélteti. A mechanikus újrahasznosítás alatt gyakorlatilag a műanyagok újragyártását értjük. Az így készült termékek minőségét befolyásolja, hogy az alapanyagként felhasznált műanyag „tiszt”, egy típusú, szennyezés nélküli, vagy kevert hulladék. A szennyeződések származhatnak a gyártásból, a felhasználásból, a hulladékok tárolásából és szállításából. A kevert minőségű hulladék a nem megfelelő szelektív gyűjtés miatt, valamint a hulladék osztályzás és válogatás nehézségei miatt lehetséges. Ezekben az esetekben elmondható az általános minőségromlás, szilárdság és egyéb mechanikai tulajdonságok tekintetében [16]. Fontos továbbá megemlíteni, hogy az egyes műanyagtípusok, mint a PET, nem dolgozhatók fel végtelenszer, ezért előreláthatóan a legtöbb műanyagból mindenképpen olyan hulladék lesz, amely anyagában történő hasznosításra már nem alkalmas [6]. Alternatíva, hogy a már gyenge minőségű műanyag hulladékot csak bizonyos részarányban keverik az

újonnan előállított műanyag alapanyaghoz, amely viszont jelentősen csökkenti az anyagában történő újrahasznosítás lehetőségeit.



5. ábra A világ műanyag hulladék kezelése 1980 és 2015 között [6].

A fenntarthatóság érdekében egyre nagyobb figyelmet kap a biológiai eredetű és a biológiailag lebontható polimerek fejlesztése. Habár előbbi inkább a csökkenő fosszilis nyersanyagkészletek szempontjából lényeges, a biológiailag lebomló polimerekkel lehetőség nyílik az egyszerhasználatos, eldobható csomagolóanyagok, műanyag poharak, evőeszközök, stb. felváltására [17]. A biológiai eredetű és a biológiailag lebomló műanyagok nem ugyanazt jelentik, habár nem zárják ki egymást. A biológiailag lebomló műanyagok természetes és szintetikus alapanyagokból is származhatnak [18].

Az egyik legelterjedtebb módja a műanyag hulladékok megsemmisítésének az energetikai hasznosítás, azon belül is az égetés, amely tipikusan vegyesen, lakossági hulladék formájában történik. Egy 2022-ben, az OECD (Gazdasági Együttműködési és Fejlesztési Szervezet), által kiadott tanulmány szerint 2019-ben az égetés 19,04 %-át tette ki a globális műanyag hulladék feldolgozásnak [19]. Az égetés alapvetően kedvező megoldást jelent, mivel az átlagos összetételű kevert műanyag hulladékok fűtőértéke, habár elmarad a legtöbb hagyományos folyékony és gáz tüzelőanyagokétól, nagy mennyiségben rendelkezésre áll [12]. A különböző tüzelőanyagok fűtőértékét az 1. táblázat mutatja be összehasonlítva a műanyag hulladékkal [20]. A legtöbb országban a hulladék égetése csak szigorú szabályozások mellett történhet [21].

A problémát azok az üzemek jelentik, ahol a műanyagokat nem válogatják égetés előtt, mivel így erősen mérgező, környezetszennyező és károsító anyagok fejlődhetnek, szabadulhatnak fel égetés közben, főleg a megfelelő füstgázkezelés hiányában [22]. Ezen felül az égetés után maradt hamu tartalmazhat elégetlen műanyagokat, valamint nehézfémeket is, melyek további környezetvédelmi és egészségügyi veszélyforrást jelentenek. Egy 2021-es kutatás szerint [23], a hamuban található mikroműanyagok felületén könnyen megkötődnek az egyéb, szilárd hulladékból származó nehézfémek (pl.: Cr, Cu, Pb, Cd, Mn) melyek akár savaseső hatására is kioldódnak, és így a talajba vagy akár a talajvízbe kerülnek.

1. táblázat Különböző fűtőanyagok és hulladékok fűtőértékei [20].

Tüzelőanyag	Fűtőérték [MJ/kg]
Metán	53
Benzin	46
Fűtőolaj	43
Szén	30
Polietilén	43
Kevert műanyag hulladék	30-40
Lakossági hulladék	10

Egy másik módszer a műanyag hulladékok jelentette probléma megoldására az elgázosítás. Az elgázosítás előnye, hogy nem képződik szilárd maradvány, mint kokszt vagy kátrány. Az eljárás képes a szilárd szénhidrogéneket átalakítani, így szintézisgázt lehet nyerni. A szintézisgáz fő alkotóinak arányai eljárástól és kívánt termékeloszlástól függően változhatnak. Ezek a komponensek elsősorban hidrogén, szén-monoxid és metán. A gáz tisztítás és szükség esetén szétválasztás után felhasználható villamos energia előállítására, valamint vegyipari alapanyagok, hidrogén és üzemanyag előállításra is alkalmas lehet [24].

A jelenleg egyre növekvő műanyagtermelés és ezzel egyidejű műanyag hulladék növekedés jelentős környezetterheléssel jár, ezért egyre inkább előtérbe kerülnek a hulladékok, mint másodnyersanyag források alkalmazása (nem csak a műanyagok tekintetében). Az égetés, mint energetikai hasznosítás, valamint az anyagában történő hasznosítás mellett egyre több kutató foglalkozik a műanyag hulladékok termikus bontásának kutatásával. Ez az eljárás a jövőben a hulladék kezelés és átalakítás egy viszonylag új formája lehet annak ellenére, hogy a pirolízis

már egy régóta ismert folyamat. A műanyagok pirolízise ígéretes, tekintettel arra, hogy alkalmazásával hozzáadott értékkel rendelkező üzemanyagok, tüzelőanyagok vagy egyéb értékes vegyipari alapanyagok előállítása is lehetséges.

2.3. Pirolízis

A pirolízis a szerves molekulák kémiai kötéseinek felbontását jelenti hőenergia alkalmazásával oxigénszegény vagy oxigénmentes atmoszférában [25]. A pirolízis során lebomló anyagokból három fő termék képződik:

- pirolízisgáz – kis molekulatömegű, standard állapotban gáz halmazállapotú anyagok,
- folyékony termék – olaj, kátrány, szerves savakat tartalmazó bomlási víz stb.,
- szilárd maradvány – magas szén tartalmú pirolíziskoksz.

A pirolízis reaktor lehet szakaszos vagy folyamatos üzemű. A kívánt termékek tekintetében mindkét reaktor esetében fontos paraméter a betétanyag minősége és morfológiája, a reakció idő, a nyomás, a felfűtési és hőtartási idő, illetve a technológiai hőmérséklet [26]. Az utóbbi paraméter széles tartományban értelmezhető a felhasználási területtől függően.

2.3.1. A pirolízis alkalmazási területei

A pirolízist alapvetően szerves anyagok molekuláinak lebontására használják. Elvben azonos művelet a faszén előállítása is. Eredetileg boksákban állították elő és főként vasipari alkalmazása volt, de lakossági felhasználása is létezett. Napjainkban modernebb üzemekben, szabályozott körülmények között zajlik a termelése. A faanyag pirolízis hőmérséklet felső tartománya ~800 °C [27]. A végső termék felhasználási módjai között továbbra is szerepel a vasipari alkalmazás, valamint a lakossági célú felhasználás főleg grill faszén formájában.

A faszén előállításán kívül, a biomassa (mely faanyagon felül jelenthet számos hemicellulóz, cellulóz és lignin tartalmú anyagot) pirolízise számos értékes termék előállítására alkalmazható, mint az aktívszén, vagy a bio olaj [28]. Az aktívszén előállítására alkalmas pirolízis reaktorok technológiai hőmérséklete 500-900 °C, és a folyamatot inert atmoszférában (pl.: N₂, Ar) végzik. Ehhez rendszerint lassú felfűtési sebesség és hosszú retenciós idő társul [29]. A termék felhasználási módja széles körű, főleg adszorbensként, vagy elektródok előállításához alkalmazzák. A bio olaj az alapanyag gyors pirolízisével készül. A folyamatot gyors felfűtési sebesség és rövid tartózkodási idő jellemzi. Ebből további átalakítással

bioüzemanyag vagy kémiai alapanyagok készülnek [28]. A biomassa pirolízis olajának minőségét bizonyos esetben műanyag hulladék hozzáadása javíthatja [30].

A pirolízis egyik kiemelkedő alkalmazási területe a szén feldolgozása is. A technológiai hőmérséklet a szén pirolízisén belül is változó lehet. Alacsony hőmérsékleten (400-750 °C) több gáz, olaj és kátrány képződik, míg nagyobb hőmérsékleten (900-1100 °C) a fő termék a nyersvasgyártáshoz használt koksz, de a folyamat többi terméke is értéket képez és hasznosítható további technológiai lépcső beiktatásával [31].

A pirolízis egyre nagyobb mértékben kutatott alkalmazási területe a műanyag hulladékokból történő üzemanyag előállítás. A műanyag hulladékok pirolízise során a fő termék a pirolízis olaj, melynek a komponensei széles forráspont és szénatomszám szerinti tartományban helyezkednek el. Kutatásom során a műanyagok pirolízisével elsősorban a fosszilis eredetű benzin üzemanyaghoz hasonló termék előállítását célzom. Az üzemanyag előállításához az első és legfontosabb technológiai lépcső a pirolízis. Az így nyert olaj minősége (benzin, vagy dízel tartományban levő szénhidrogén frakciók) gyakran elmarad a hagyományos üzemanyag tulajdonságaitól. Habár finomítóműben való feldolgozásra alkalmas lehet [32], további szétválasztás és hidrogénezés után egy megfelelő alapanyagkeverék már jól közelítheti a szabványos minőséget.

2.4. Üzemanyag előállítás műanyagból

A műanyag hulladék, mint szerves anyag önmagában is alkalmas pirolízisre. A világon egyre növekvő műanyag hulladék probléma, valamint a fosszilis energiahordozók végetségének szempontjából is kedvező lehetőség a hulladékból történő folyékony üzemanyag előállítás.

Több tanulmány is készült, mely kimutatta, hogy gazdasági szempontból a műanyag pirolízise nyereséges lehet, különösen nagyobb üzemek esetén [33–37]. Fivga és Dimitriou [33] közzétett egy gazdasági értékelést, amelyben egy PE, PP és PS műanyag hulladékokat tartalmazó alapanyaggal készítettek folyamatszimulációt. A kutatási eredményük kimutatta, hogy legalább 1 t/h termelési kapacitás szükséges ahhoz, hogy a pirolízis üzem négy éven belül nyereségessé váljon. Számításokat végeztek 10 t/h és 100 t/h termelési kapacitást alapul véve is, amelyekben az üzem már egy éven belül nyereséges lehet. Kulkarni és Shastri [34] gazdasági elemzésükben HDPE, LDPE, PP, PS, PET és PVC kevert műanyag hulladékot vettek alapul. Arra a következtetésre jutottak, hogy egy 32 t/h kapacitású pirolízis üzem rendkívül nyereséges lehet. Ebben a tanulmányban a fő termék a pirolízis olaj és a pirolízis gáz elégetésével fejleszthető elektromos áram volt, míg a szilárd koksz másodlagos termék volt. Riedewald és

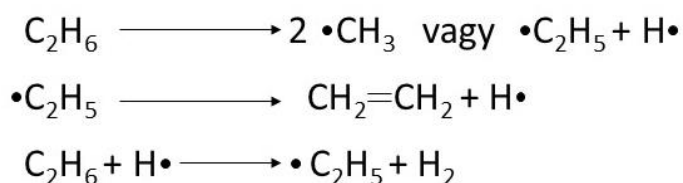
társai [35] kimutatták, hogy egy legalább 5,3 t/h kapacitású pirolízis üzem 20%-os megtérülési rátát érhet el, amivel lehetséges a gazdaságos működtetés. Nyersanyagként lakossági műanyag hulladékot vettek alapul, amely főként PE, PP, PS és PVC anyagokat tartalmazott. Byun és társai [36] egy biomassza kazán egy fél-folyamatos műanyag pirolízis reaktorról való integrálásán alapuló folyamatot javasoltak. Kimutatták, hogy a kisebb kapacitású decentralizált üzemek (2,5 kg/h-tól 64 kg/h-ig terjedő alapanyagfelhasználással) akár 58%-kal is felülmúlhatják a központosított üzemeket, amelyek kapacitása 130 kg/h volt. Larrain és társai [37] egy techno-gazdasági elemzést tettek közzé, amelyben főként PE és PP anyagokat használtak lehetséges alapanyagként. A számításaik során a feltételezett termelési kapacitás 15 t/h volt, azonban megállapították, hogy egy 8,75 t/h termelési kapacitás is gazdaságos lehet. Ezek alapján a műanyag hulladék pirolízissel történő feldolgozása ígéretes és előnyös alternatívát kínálhat a hagyományos fosszilis alapú benzin üzemanyaggal összehasonlítva [38,39].

A pirolízis termékek megoszlását és minőségét legnagyobb mértékben az alapanyag minősége befolyásolja [40–42]. Az üzemi paraméterek, mint a hőmérséklet [43–47], a nyomás [48,49], a retenció idő [50,51], esetleges katalizátorok minősége és mennyisége [45,52–56], a reaktor típusa [57–59], az alapanyagösszetétel [45–47,52,60,61] vagy akár mikrohullámú gerjesztés [62,63] szintén fontos tényezők. Habár számos kutatást végeztek már az egyes paraméterek hatásait illetően, a jelenleg fellelhető szakirodalmak alapján eddig még nem sikerült a fosszilis üzemanyagokéval megegyező minőségű benzint előállítani kizárólag műanyag hulladékok felhasználásával, ahogy az Dai és társai 2022-es tanulmányában olvasható [64]. A szerzők ezen felül megemlítik, hogy az üzemanyag előállítás célú műanyagpirolízis kapcsán a legnagyobb kihívás a telített alifás vegyületek preferenciális előállítása, mely véleményük szerint megfelelő katalizátor mellett PE és PP műanyagok alkalmazásával érhető el. Ennek az előnye az lehet, hogy így nem szükséges a meglévő üzemanyag előállítási technológiák szignifikáns átalakítása a műanyagbenzin integrálásához. Ugyanakkor, az üzemanyagokhoz hasonlóan a legtöbb műanyag is kőolajszármazék. Bomlásuk során a benzinhoz hasonló szénhidrogének is keletkeznek, mely ezáltal a klasszikus üzemanyag előállítási technológiától független lehet. A paraffineken felül a benzinnel tartalmaznia kell olefineket és aromás vegyületeket is, így a PE és PP mellett a PS pirolízise is segíthet a szabványos követelmények elérésben. Az olefinekre vonatkozóan az olajtermék további finomítása szükséges lehet, de összességében a PP, PS és PE anyagok alkalmasak lehetnek szabványos üzemanyag előállítására.

2.4.1. Műanyagok pirolízise

A mesterséges polimereknek számtalan típusa létezik, melyek eltérő fizikai és kémiai tulajdonságokkal és eltérő molekulaszerkezettel bírnak. Az üzemanyag előállítását célzó kutatások nagy része a legnagyobb mennyiségben termelt, és hulladékként rendelkezésre álló műanyag hulladékokra koncentrálódik. Ezek, a termelési statisztikák alapján, a PP, PS, PE, PVC és a PET [4]. A különböző forrásokból származó eredmények összehasonlítása nem egyszerű feladat. A meghatározó paraméterek, mint a reaktor üzeme, a hőmérséklet vagy a reakcióidő, a katalizátor jelenléte és fajtája kutatásonként változóak, ezért az eredmények összefoglalását elsősorban azonos, szakaszos üzemű reaktorokban végrehajtott mérések, valamint az elvégzett kísérletek hőmérséklettartományai szerint végeztem.

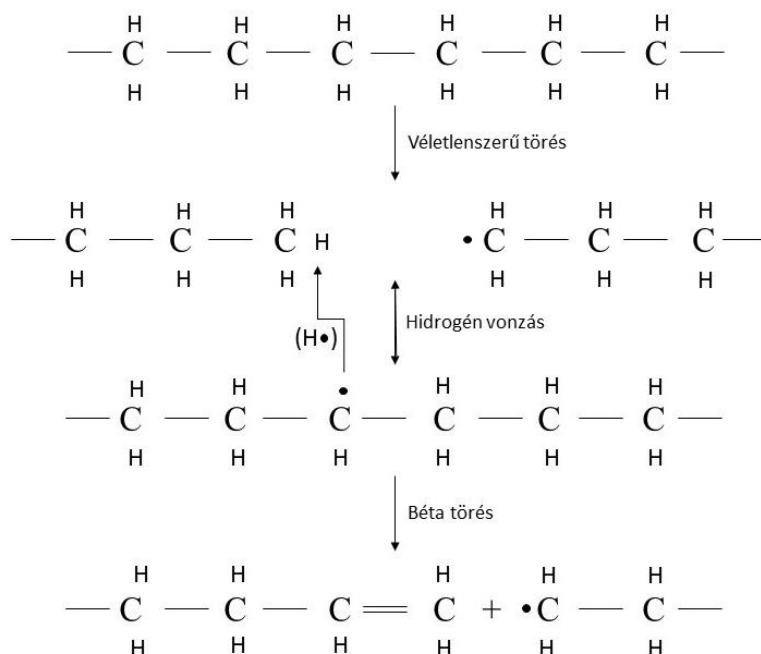
A szénhidrogének, így a műanyagok termikus bontása is gyökös mechanizmussal lejáró folyamat, ebből fakadóan részben láncreakció [65]. A 6. ábra egy példát tartalmaz az etán bomlása során lehetséges reakció mechanizmusra.



6. ábra Az etán bomlása.

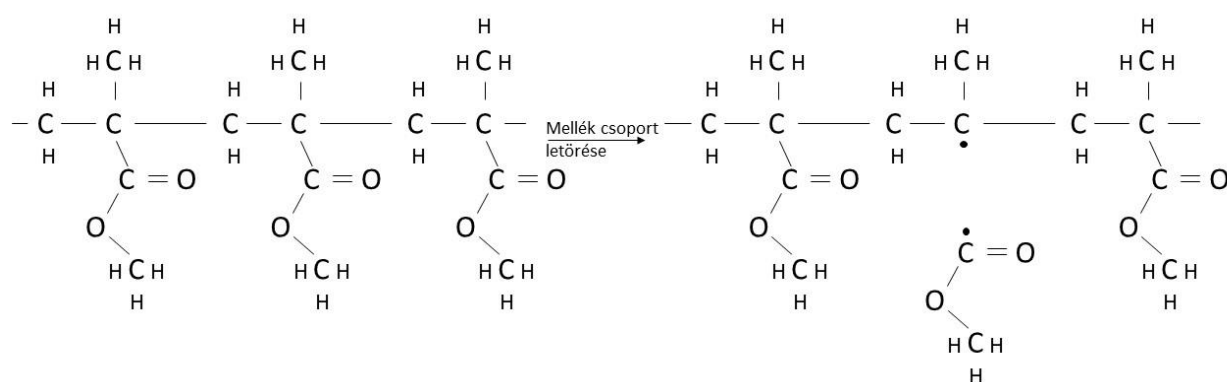
Alapvetően elmondható, hogy egy szénlánc hosszúságának növelésével csökken annak termikus stabilitása, tehát a hőmérséklet emelkedésével csökken a keletkezett szénhidrogénelegy átlagos molekulatömege.

A műanyagok pirolízise során a molekulák viselkedésének három alapvető fajtája lehet. Az egyik szerint egyenlő kötési energiával rendelkező C-C kötések hasonló valószínűséggel bomolhatnak fel, így egy hosszú monoton szénlánc bontása során a véletlenszerű lántörés a legvalószínűbb. A véletlenszerű törés számos (molekulatömeg szerint széles skálán elterülő) terméket eredményez. A lántörésekor szabad gyök képződik, ami több módon is stabilizálódhat.



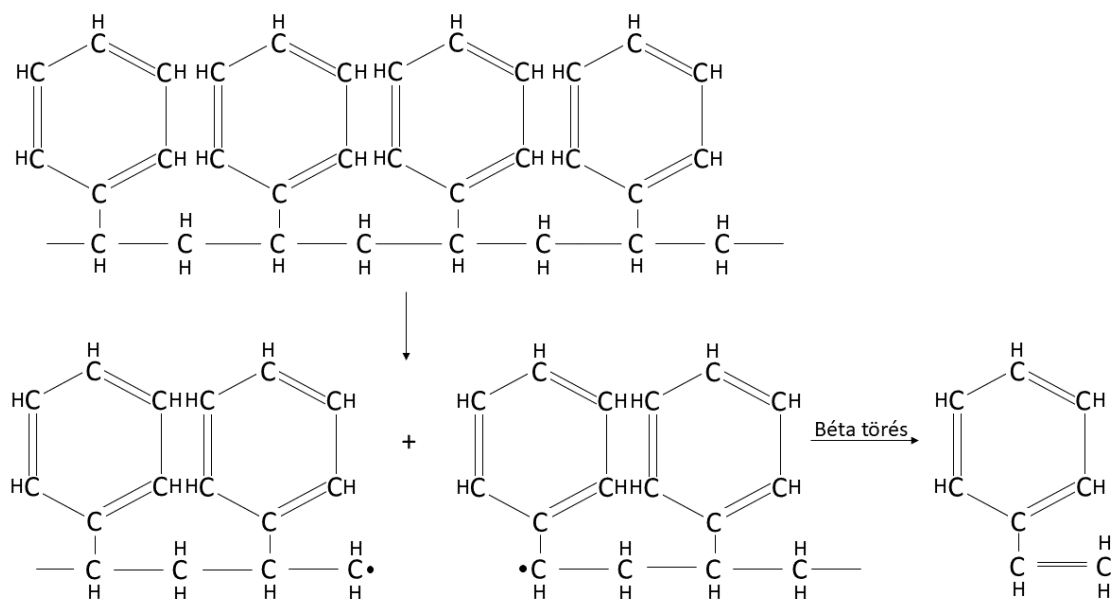
7. ábra A véletlenszerű lánctörés mechanizmusa HDPE esetében.

Az egyik mód, hogy a szabad gyök magához vonzza az egyik szomszédos molekula egyik hidrogénjét, így telítődik, és ezzel egyidőben létrehoz egy másik szabad gyököt. Egy másik, egyúttal a legvalószínűbb stabilizálódási mód a béta törés, ami egy telített láncvéget és egy szabad gyököt eredményez [25]. A véletlenszerű lánctörés működését a 7. ábra mutatja be egy HDPE lánc esetén. Mindkét lehetőség növeli a kettőskötések kialakulásának mennyiségét, ami a pirolízis olajban nagy olefinkoncentrációt eredményez.



8. ábra Mellékcsoportok törésének működése PMMA esetén.

Egy másik megfigyelhető bomlási mechanizmus a mellékcsoportok leválása. Pirolízis során kedvező lehet a mellékcsoportok leválása a molekula láncról az ott levő kisebb kötési energia miatt. A poli(metil-metakrilát) (PMMA) példájával szemléltetve az esetet az acetát csoport leszakadása preferenciális, de LDPE esetén is nagyobb valószínűséggel következik be az elágazások leválása [66]. A termikus bomlás során az oldalcsoport letörésére, leválására a 8. ábra szolgál példával.

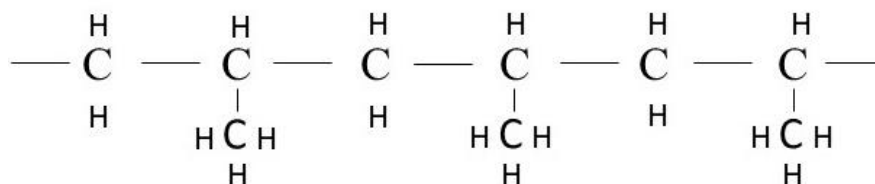


9. ábra PS termikus bomlásának mechanizmusa.

A harmadik gyakori mechanizmus termikus bomlásnál a depolimerizáció, vagy monomerizáció. A PS esetén megfigyelhető, hogy hő hatására először monomerekre esik szét. Ugyanakkor további átalakulás és bomlás is lehetséges, amiből etilbenzol, toluol és benzol is képződhet [67]. Ez főleg abból adódik, hogy míg a sztírol fő eleme, a benzol gyűrű, nagy termikus stabilitással rendelkezik, a kisebb kötési energiájú vinil csoport könnyen leválhat róla. A PS termikus bomlását a 9. ábra szemlélteti. Pirolízis esetén egy negyedik mechanizmus is előfordulhat, habár ez szigorúan véve a bomlási folyamat után játszódhat csak le. Ez a mechanizmus a chain-linking, vagy lánc kapcsolódás [46]. Ez a nevéből adódóan a szabad gyökökkel rendelkező molekulák kapcsolódását, kombinálódását jelenti, amiben segít a pirolízisből eredő nagy hőmérséklet.

A PP egy lineáris szénhidrogénláncú telített polimer, ami jó kémiai és hőállósággal rendelkezik. A HDPE-hez képest kisebb sűrűséggel, viszont nagyobb keménységgel és

merevséggel bír. A PP molekulaszervezetét a 10. ábra mutatja be. Egy kutatás során 15 °C/min felfűtési sebességgel, 500 °C-on, 30 percen át végezték PP pirolízisét szakaszos üzemű reaktorral. A pirolízis során 45 m/m% olaj és 55 m/m% gáz termék keletkezett, szilárd maradványt nem mértek. A fejlődött gáz mennyiségét a szerzők a minta tömegéből és a pirolízis hozamának különbségéből határozták meg. A pirolízis olaj mennyisége helytálló lehet összevetve más kutatók eredményeivel és a PP termogravimetriai görbéjével, ha számításba vesszük a pirolízis rövid időtartamát, ugyanakkor szilárd maradványnak is lennie kellene [68]. A kutatás során elvégzett elemzések alapján azt találták, hogy a pirolízis olaj főleg egyszerű alkánokat, izoalkánokat és alkéneket tartalmaz [69]. Egy másik kutatás során hasonló körülmények között, 500-550 °C közötti tartományban végezték a PP pirolízisét. Ebben az esetben, jól közelítve több kutatás szerinti átlagos értékeket, 3,3% szilárd maradvány, 83,4% olaj és 13,3% gáz keletkezését mérték. A PP pirolízis olaját desztillálva azt találták, hogy a benzin tartományban lévő szénhidrogének aránya (20-200 °C között) ~50%, míg a dízel tartományban (200-305 °C) ~30% volt. Összetételi elemzés során azt tapasztalták, hogy többségében kettős kötéssel rendelkező molekulák vannak jelen az olajban [70].

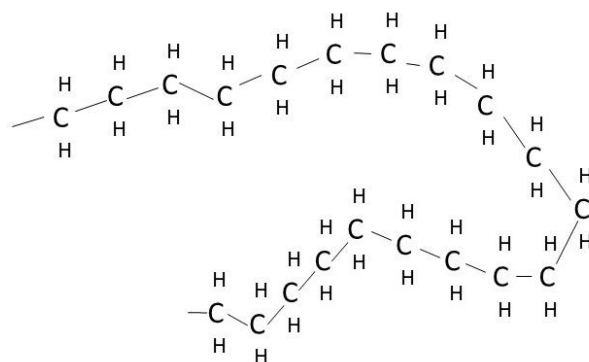


10. ábra A PP molekulaszervezete.

A PS molekulaszervezete (9. ábra) olyan szénhidrogén láncból áll, amelyben minden második szénatomhoz fenilcsoport kapcsolódik. Tartóssága, szilárdsága és könnyű szerkezete széles körű felhasználást biztosít a PS-nek, többek között csomagolás, elektronikai, építőipari és orvostudományi alkalmazása is van. Pirolízis során a depolimerizáció a jellemző folyamat, tehát sztírol molekulákra törik az anyag [46]. Ezen felül lehetséges további bomlás, ami során etilbenzol, toluol és benzol képződhet. A gyűrűs molekulák termikus stabilitása jóval nagyobb, mint az alifás vegyületeké adott pirolízis hőmérsékleten nem bomlanak tovább [67]. A PS üzemanyagelőállítás céljából végzett pirolízis esetén megfelelő anyag lehet, mivel a belőle

nyert olaj összetételében megtalálható komponensek jelen vannak a hagyományos módon előállított folyékony üzemanyagokban is.

Egy kutatásban termogravimetriás mérésekkel 500-550 °C közötti hőmérséklettartományban vizsgálták a PS pirolízisét [70]. A kísérlet során 4,6% szilárd maradvány, 79,2% pirolízis olaj és 16,2% gáz halmazállapotú termék fejlődött. A pirolízis olajban főleg a benzinre jellemző hőmérséklet tartományban levő szénhidrogének voltak megtalálhatók, amit a desztillációval és összetételi elemzéssel is igazoltak. A desztilláció során, 20-200 °C között ~89% volt a nyert olaj, 200-305 °C között ~1,4% hozamot mértek. Az összetételi elemzés igazolta azt is, hogy főleg aromás vegyületek nyerhetők a PS pirolízise során. Ebben a kutatásban benzolt, toluolt, etilbenzolt, sztirolt, kumolt és propilbenzolt mutattak ki a pirolízis olajban az elemzés során. Egy másik kutatásban mosott és mosatlan PS hulladék pirolízisét végezték el több hőmérsékleten, 300, 400, 500, 600 és 700 °C-on. A kísérletek során azt találták, hogy átlagosan közel kétszeres szilárd anyag maradt hátra a mosott műanyag hulladék pirolízise során, valamint nagyobb gázfejlődés volt tapasztalható a mosott alapanyag esetében. 300 °C-on 8,6% szilárd maradvány, 65,71% pirolízis olaj és 25,69% gáz fejlődött a mosatlan hulladék esetében, míg a mosott PS feldolgozásából 17,7% szilárd, 52,3% folyékony és 30% gáz halmazállapotú termék keletkezett. 700 °C-on mindkét esetben csökkent a szilárd maradvány, ezzel együtt nőtt a pirolízis olaj és a gáz mennyisége. Mosatlan hulladék esetén a szilárd/folyékony/gáz termékek aránya 4,95/67,12/27,93, mosott PS-nél 8,56/55,2/36,24 volt. A pirolízis olaj elemzése alapján, a mosott PS pirolízis olajai nagyobb mennyiségben tartalmaztak C₁₀-C₄₀ tartományba eső szénhidrogéneket, és átlagosan nagyobb fűtőértékkel rendelkeztek, ami a pirolízis hőmérsékletével együtt nőtt [45].

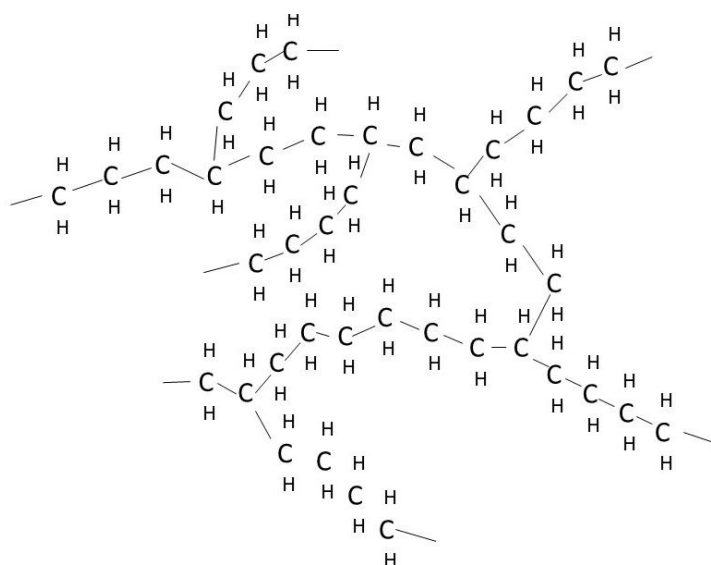


11. ábra A HDPE molekulaszervezete.

A polietilént, molekula struktúra szerint, gyakran két csoportra bontják, HDPE és LDPE-re. Az eltérő struktúra alapvetően az anyag mechanikai tulajdonságaira van hatással. Az LDPE 0,91-0,94 g/cm³ sűrűségű szemben a HDPE 0,95-0,97 g/cm³ átlagos sűrűségével. A HDPE továbbá jobb hőállósággal, nagyobb szilárdsággal is rendelkezik, de ezzel együtt jóval ridegebb, mint az LDPE [71]. A HDPE molekulaszervezetét (11. ábra) hosszú, lineáris láncok jellemzik. Ez a struktúra viszonylag nagy szilárdságot biztosít, ezért alapanyagul szolgálhat palackoknak, tartályoknak vagy játékoknak, így nagy mennyiségben áll rendelkezésre. Ahogy szerkezetileg, úgy pirolízis szempontjából is hasonló viselkedést mutat a PP-hez képest. Pirolízis során elsősorban a véletlenszerű törés mechanizmusa érvényesül, mivel az elméletileg tisztán szén és hidrogénmolekulákból álló lineáris láncok esetében a C-C kötési energiák között nem lehet számottevő eltérés. Ez alapján a hőbontás termékeiben változó hosszúságú szénhidrogének várhatóak. Az üzemanyag célú műanyagpirolízis fő terméke a pirolízisolaj, amire jó hozam érhető el. Főként alkánok és alkének képződnek a dízel és a benzin tartományában, molekulatömeg szerint [44], amit számos kutatás igazol. Egy kutatásban, szakaszos üzemű reaktort használva, 700 °C véghőmérséklettel pirolizáltak HDPE-t, 25 °C/min felfűtési sebességgel. A véghőmérsékletet elérve 1 órán át, a számottevő gázfejlődés megszűnéséig tartották hőmérsékleten a mintát. A szilárd alapanyag tömegére vonatkoztatva 18% gáz és 79,7% folyékony termék képződött. A folyadék fázisú pirolízis termék molekulatömegét 178-240 g/mol között állapították meg UV detektor és törésmutató detektor segítségével [72]. Egy másik kutatás során 450 °C véghőmérsékletű kísérletet végeztek, 5-8 °C/min fűtési sebességgel, a véghőmérséklet eléréstől további 30 perc hőtartással. A kísérlet során 84% olaj hozam, 13% gázhalmazállapotú termék és 3% szilárd maradványt tapasztaltak. A pirolízis olajban ~40-40% paraffin és olefin volt megtalálható, aromás vegyület alig volt kimutatható [73]. A pirolízis hőmérsékletének emelkedésével nő az aromás komponensek mennyisége, továbbá fontos tényező a reakcióidő is, mivel a nagyobb időtartomány jobban tudja biztosítani a molekulák kisebb láncokra való törését [74].

Az LDPE-t hosszú, sok elágazással rendelkező molekulalánc jellemzi. Szerteágazó szerkezete (12. ábra) miatt kisebb a keménysége és szakítószilárdsága, mint a HDPE-nek, viszont hajlékonyabb, jobban formázható. Zacsók, fóliák, csomagolóanyagok egyik fő alapanyaga. A termikus hőbontás során tapasztalható folyamatok hasonlóak, mint a HDPE pirolízis esetén. A folyamatok során a molekulaszervezet elágazásai jelenthetik a különbséget, mivel, kutatások szerint, nagyobb arányban jön létre kettős kötés pirolízis közben [74,75]. Pirolízis szempontjából, mint a HDPE esetén, főleg egyszerű alkánok és alkének képződnek a

termikus bontás során, bár a hőmérséklet növelésével jelentősen nő az aromás vegyületek aránya [59]. Egy szakaszos üzemű reaktort alkalmazó, 25 °C/min fűtési sebességű, 700 °C véghőmérsékleten, kimutatható mennyiségű gázfejlődésig tartó kísérlet során az LDPE 15,1% gáz és 84,3% folyékony halmazállapotú hozammal rendelkezett [72]. UV detektor és törésmutató detektor segítségével a pirolízis olaj átlagos molekulatömegét 208-209 g/mol között állapították meg. A műszeres mérések során kimutatták, hogy a pirolízis olajban főleg kettős kötést tartalmazó vegyületek vannak jelen. Egy másik kutatás során a pirolízist termogravimetriás mérések alapján 500-550 °C között végezték el. Az LDPE pirolíziséből 2,1% szilárd maradvány, 58,8% olaj és 39,1% gáz halmazállapotú termék képződött. Az olaj desztillációja után ~70% benzin tartományban lévő (200 °C-ig nyert olaj) frakciót és ~26% dízel frakciót (200-305 °C között nyert olaj) lehetett szétválasztani. Mindkét frakcióban főleg paraffin és olefin volt felfedezhető műszeres mérés után [70].

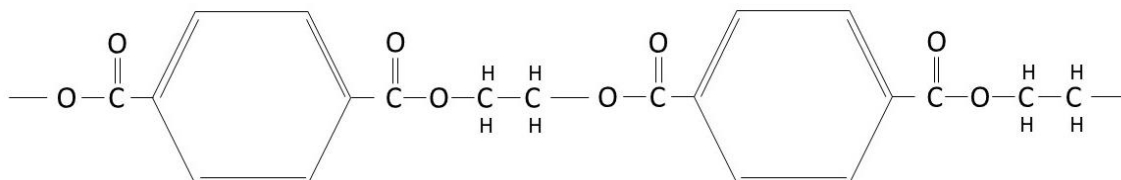


12. ábra Az LDPE molekulaszervezete.

A PVC jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkező, olcsó mesterséges polimer. A PE-vel szemben tömegének ~50%-át klór teszi ki, ami a molekulaszervezet (13. ábra) alapján is észrevehető. Felhasználás szempontjából a kábelbevonattól a csővezetékekig széles körben alkalmazzák. Habár nagy mennyiségben állítják elő, a termikus bontással való feldolgozás szempontjából nem ideális. Kevesen vizsgálták a PVC pirolízisét, mivel a hőbontás folyamata során leváló Cl könnyen sósavat alkot, ami nagy hőmérsékleten különösen veszélyes egészségügyi szempontból, valamint a berendezésre nézve is [43,60]. A pirolízis olajban főleg

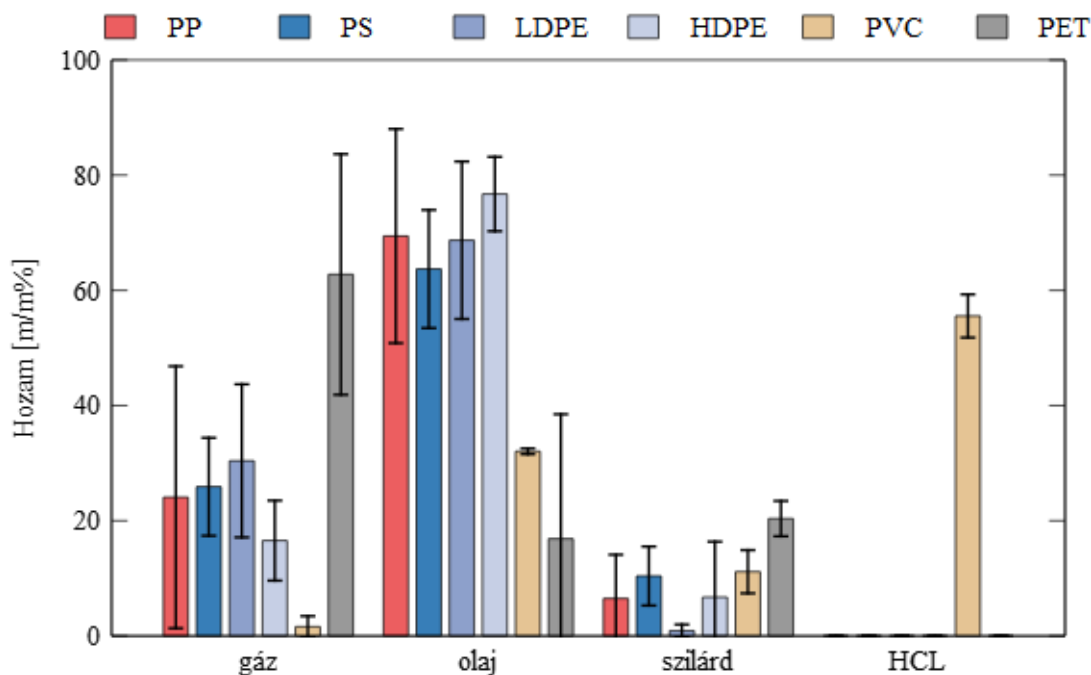
$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccccccccc}
 & \text{H} & & \text{Cl} & & \text{H} & & \text{Cl} & & \text{H} & & \text{Cl} \\
 & | & & | & & | & & | & & | \\
 \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{C} \\
 & | & & | & & | & & | & & | \\
 & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H}
 \end{array} \\
 \downarrow -\text{HCL} \\
 \begin{array}{ccccccccc}
 & & & & & & & & & & & \\
 & \text{C} & = & \text{C} & \text{---} & \text{C} & = & \text{C} & \text{---} & \text{C} & = & \text{C} \\
 & | & & | & & | & & | & & | & & | \\
 & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H}
 \end{array} \\
 \downarrow \\
 \begin{array}{c}
 \text{H} & & \text{H} \\
 | & & | \\
 \text{C} & \text{---} & \text{C} \\
 // & & // \\
 \text{HC} & & \text{CH} \\
 | & & | \\
 & \text{C} = & \text{C} \\
 & | & | \\
 & \text{H} & \text{H}
 \end{array}
 \end{array}$$

meghatározható, különböző oxigén tartalmú alifás és aromás vegyületek voltak jelen. A Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia segítségével ketonok, aldehidek és karbon sav jelenlétére is következtettek [72].



14. ábra A PET molekulaszerkezete.

Az irodalomban fellelhető kutatásokból összegyűjtött kihozatali értékek összehasonlítását a 15. ábra szemlélteti. Az ábrán az adott anyagokkal végzett több kutatásból származó átlagos hozamok kerültek feltüntetésre. A kutatásokban más-más eszközök, hőmérsékletek, felfűtési sebességek és alapanyag mennyiségek kerültek alkalmazásra, így igen nagy szórás figyelhető meg az eredményeknél. Ez is mutatja, hogy habár a pirolízis, és a műanyagok termikus bontása elsőre triviális feladat lehet, az üzemi paraméterek szignifikánsan befolyásolják a termékek mennyiségét és minőségét.

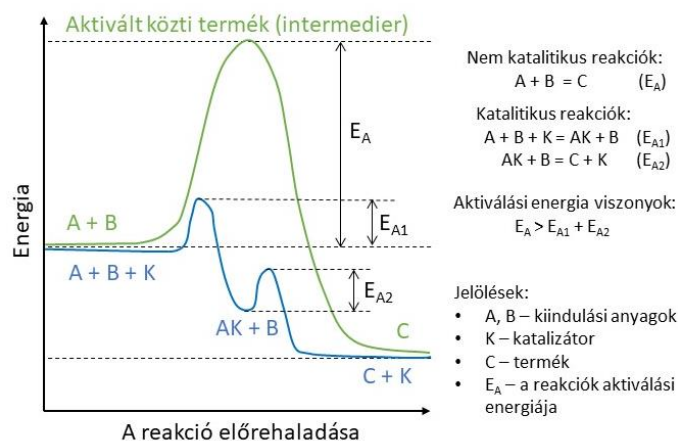


15. ábra Műanyagpirolízissel nyerhető hozamok szakirodalmi források alapján [45,52,54,59,69,70,72,73,78–80].

2.4.2. Katalizátor alkalmazása

A világ vegyipari technológiáiban meghatározó szerepe van a katalizátorok alkalmazásának [81]. Az alkalmazási területek között szerepelnek gyógyszerek, kozmetikumok, élelmiszerek és polimer gyártás is. Ezen kívül megtalálható finomítói, petrol- és agrokémiai eljárásokban. Az említett felhasználási területeken, nem csak az energiaigény, így a költségek csökkentése a cél, de környezetvédelmi szerepe is van, a szennyező anyagok csökkentése és a tisztább kémiai szintetikus módszerek biztosítása által [82].

A katalizátorok, működésük szerint, képesek a kémiai reakciót meggyorsítani, míg közben nem változnak meg tartósan a reakció során, valamint a reakció végén visszanyerhetők. Alkalmazásuk esetén olyan közbenső reakciók játszódnak le, melyek aktivációs energiájának összege kisebb, mint a nem katalitikus reakcióké [83]. A katalizátor működését a 16. ábra mutatja be.

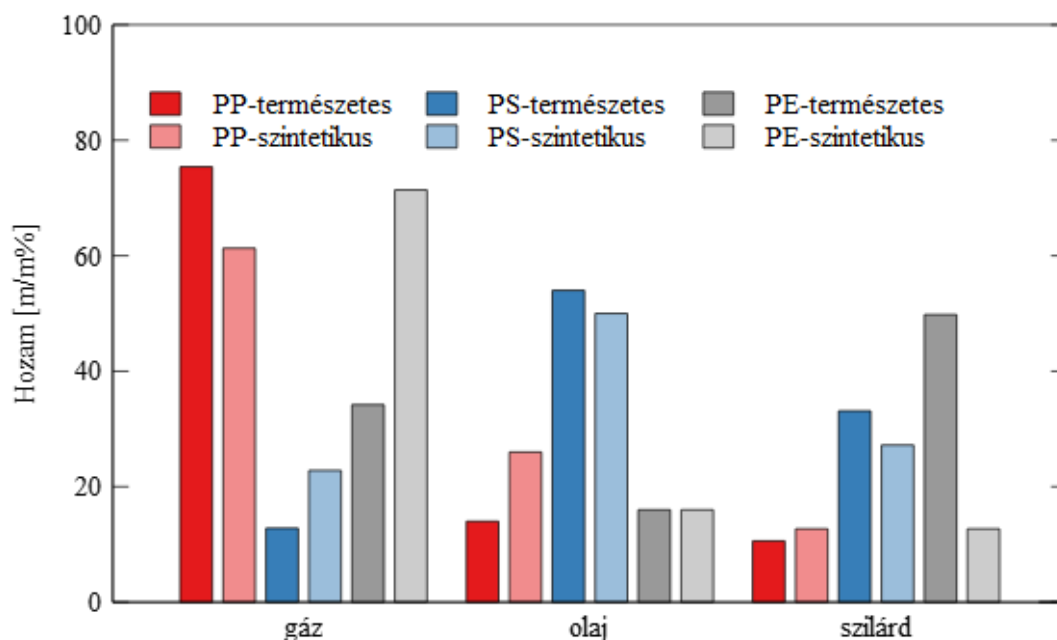


16. ábra A katalizátorok működési elve [83].

A katalizátor hatása a kémiai folyamatok energiaigényére indokolhatja annak széleskörű felhasználást, főleg ipari felhasználásban. A költségek csökkentése mellett kedvező lehet a technológiai hőmérséklet növelésének elkerüléséhez, mivel ez néhány esetben az eszközpark adottságai miatt kevésbé vagy egyáltalán nem kivitelezhető.

A katalizátorok a műanyag hulladékok pirolízisének is alkalmazhatók, sőt kedvező hatású is lehet bizonyos katalizátorok alkalmazása. Egy kutatás során PE, PP és PS pirolízisét végezték el természetes és szintetikus zeolitot használva katalizátorként. A kísérletek során a minták egységesen 450 °C-ra lettek melegítve, 10 °C/min fűtési sebességgel, ezután 75 percig tartott

egy adott kísérlet. Minden esetben a bemért 1 kg mintához 0,1 kg katalizátor került. A kísérletekből származó kihozatalokat a 17. ábra szemlélteti.

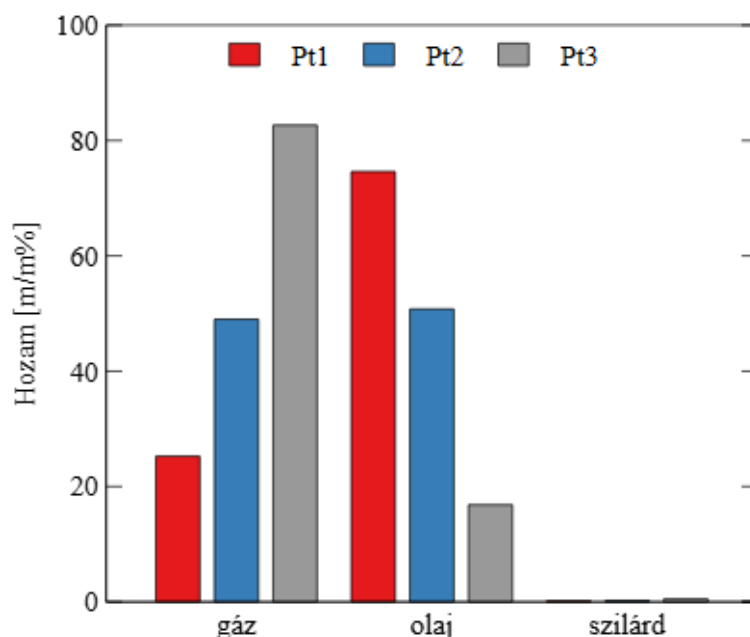


17. ábra PS, PP és PE kihozatalok természetes és szintetikus zeolit katalizátor használatával [52].

Az egyszerű termikus pirolízissel ellentétben nem csak a hozamok aránya változott meg, összetételi elemzéssel kimutatták a pirolízis olaj összetételében levő különbségeket. Habár a PS pirolíziséből származó olaj fő összetevőit továbbra is a különböző aromás vegyületek képezték, főleg a természetes zeolittal végzett kísérletek esetén megjelent nagyobb mennyiségű policiklusos vegyület is, elsősorban azulén és indén formájában. A PE és a PP termikus pirolízise túlnyomóan egyszerű alkének és alkánok keletkezését eredményezi, a természetes zeolit katalizátorral viszont nagy mennyiségű aromás vegyület jött létre, a szintetikus zeolittal policiklusos aromás vegyületek is megjelentek. Ezek a vegyületek többnyire a benzin tartományba esnek szénatomszám szerint (C_4 - C_{12}). Ebből a szempontból kedvezőnek tűnik a zeolit katalizátorként való alkalmazása, habár a pirolízis olaj hozam arányának nagy mértékű csökkenése az üzemanyaggyártás során nem előnyös [52].

Egy másik kutatás során főleg azt vizsgálták, hogy milyen hatása van a platina bevonattal ellátott, kénezett ZrO_2 katalizátornak az LDPE pirolízisére, változó, a katalizátor felületén tömegarányosan 0,35(Pt1) / 0,9(Pt2) / 1,19(Pt3) platina mennyiséggel. A kísérleteket

300-400 °C között, 3-4 órán keresztül végezték. A különböző platina tartalmú katalizátorokkal végzett kísérletek hozamait a 18. ábra szemlélteti.



18. ábra Különböző Pt mennyiséggel rendelkező katalizátorok használatával végzett pirolízisek hozamai [53].

A tapasztalatok szerint a platina mennyiségének növelésével nő a gáz halmazállapotú termékek aránya, ami jóval intenzívebb reakciókra utal. A kihozatalok mellett érdemes megemlíteni, hogy a Pt mennyiséggel nőtt a C₄-C₁₂, azaz a benzin tartományba eső molekulák aránya a pirolízisolajban, viszont legnagyobb mennyiségben kettős kötéssel rendelkező szénhidrogének voltak jelen, amiknek nagy mennyisége problémát okozhat az üzemanyag célú felhasználás esetén [53].

2.4.3. Motoros mérések

A műanyagok pirolízise során nyert folyékony termék üzemanyagként való felhasználása célszerű és gazdaságos lehet. Az egyre népszerűbb, organikus eredetű üzemanyagok gyártása mellett, a nagy mennyiségben rendelkezésre álló és súlyos problémát jelentő műanyag hulladékokból való üzemanyag előállítás kedvező megoldást kínál. A PE, PP és PS hőbontása során képződő olajok összetétele, esetleges szétválasztás után, nagy mennyiségben tartalmaz dízelre és benzinre jellemző szénhidrogéneket molekulatömeg szerint. Ezeket a

frakciókat rendszerint desztillációval választják szét, ~ 200 °C-ig benzin, ~ 200 - 350 °C között pedig dízel tartományba helyezik a frakciókat. Ezekben a tartományokban az üzemanyagok ~ 90 m/m%-a helyezkedik el, ugyanakkor forráspont alapján elválasztható a kerozin is, melyben a komponensek főleg a 100 - 250 °C-tartományban helyezkednek el [84].

2.4.3.1. Dízelmotoros mérések

A dízel üzemanyaghoz, a műanyagok pirolízisével nyert C_{12} - C_{20} szénhidrogéneket tartalmazó pirolízisolajok tartoznak. Egy kutatásban, kevert minőségű műanyag hulladékból származó, katalizátor jelenlétében egyszeres, valamint kétszeres pirolízissel nyert olajat hasonlítottak össze vásárolt dízel üzemanyaggal. Teljesítmény alapján azt találták, hogy mindkét pirolízis olaj kimutathatóan alulmarad teljesítményben a hagyományos dízel üzemanyaggal szemben, illetve (azonos terhelésnél) nagyobb fogyasztás volt tapasztalható. Kibocsátás szempontjából a pirolízis olajok esetén magasabb volt az el nem égett szénhidrogén és a szén-monoxid mennyisége, viszont ebből következően alacsonyabb NO_x kibocsátás volt mérhető [85]. Tisztán pirolízis olaj alkalmazásával hasonló eredményt tapasztaltak más kutatók is, viszont a motor működésének stabilitása nem mindig biztosított [86]. Erre nagy hatással van a pirolízis olajok átlagosan nagyobb viszkozitása [87,88].

Jelenleg a legjobb eredményeket kevert üzemanyaggal tudták elérni. Számos kutató vizsgálta a különböző mennyiségben dízelhez adott pirolízis olaj hatását. Változó alapanyagú, kevert minőségű műanyag hulladékból származó pirolízis olaj/dízel keverék esetén, 10-20% pirolízis olaj mennyiség mellett teljesítményben és kibocsátásban is hasonló eredményeket tudtak elérni, mint a 100% dízel esetén [86,89].

2.4.3.2. Benzinmotoros mérések

A benzin tipikusan C_4 - C_{12} tartományba eső szénhidrogéneket tartalmaz, így a pirolízis olaj komponensei is ebben a tartományban kell legyenek, hogy hasonló üzemanyagot kapjunk. A szénláncok bomlásának optimalizálása szempontjából (hőmérséklet, reakcióidő) nehezebb az ebbe a tartományba eső komponensek preferenciális előállítását lényeges folyékony termék hozam csökkenés nélkül [46]. A legtöbb motoros mérés során a motor fajlagos teljesítményét, fogyasztását és a kibocsátási tényezőket mérik. A szakirodalomban kevés az azonos összetételű, összehasonlítható kutatás ebben a témában. Alapvetően a műanyag pirolízise során nyert olaj komponensei széles tartományban helyezkednek el, amit főleg az alapanyag minősége befolyásol. Számos esetben az alapanyagról nem szolgáltatnak információt a szerzők, ami

további nehézségeket okoz. A pirolízis olaj megfelelőségét legtöbbször csak néhány paraméter összehasonlításával (pl.: sűrűség, viszkozitás, fűtőérték) értékelik.

Az egyik ilyen kutatásban meghatározatlan alapanyagokból származó, hagyományos benzinnel szinte azonos karbon-, viszont nagyobb nitrogéntartalmú pirolízis olaj teljesítményét és kibocsátási értékeit vizsgálták, benzin- pirolízis olaj (85%-15%), illetve benzin-pirolízis olaj-etanol (80%-15%-5%) üzemanyag keverékkel. A kísérletek során azt tapasztalták, hogy a fogyasztás a pirolízis olaj-benzin keverék esetén 7,2%-kal nagyobb. Egy további kísérlet során 5% etanol hozzáadásával viszont, a pirolízis olajjal végzett motoros mérés során a 4,1%-kal csökkent az üzemanyag felhasználás. Kibocsátás szempontjából, a pirolízis olajjal kevert benzin értékeinél kevesebb elégetlen szénhidrogén, kevesebb CO, ugyanakkor közel kétszeres NO_x volt mérhető. Etanol hozzáadásával a kibocsátási értékek is jobban közelítették a tisztán benzines üzem értékeit, NO_x tekintetében 0,41%-kal kisebb értéket értek el így, mint tisztán benzines üzemmel [90].

Egy másik kutatásban HDPE, LDPE PP és PS pirolíziséből származó pirolízis olaj benzin tartományba eső frakciót hasonlítottak össze benzines üzemű értékekkel. A vizsgálatokat a motor terhelése mellett és terhelés nélkül is elvégezték. Az üzemanyag fogyasztás minden pirolízis olaj esetében, terheléssel és anélkül is, kisebb volt a referenciaként használt benzinnél. CO kibocsátás a PS és az LDPE terheletlen üzemén kívül minden esetben magasabb volt, míg NO_x a PP kivételével minden esetben nőtt, 25-150%-kal [70].

2.4.4. Szabványnak megfelelő üzemanyag előállítás

Globális szinten az európai piacon szabványos üzemanyagok összetétele a kijelölt irány, így ennek a szabványnak való megfelelőséget tűztem ki alapvető célul. A 2. táblázatban összehasonlításképpen szerepel az EU és más országok benzinre vonatkozó szabályozásai [91–94]. A táblázatban minimum-maximum értékek vannak megadva, az üresen hagyott mezőkre nem található előírás az adott ország szabványaiban. Ahogy az összehasonlításban látható, az európai EN 228-as szabvány átlagosan szigorúbb és kiterjedtebb előírásokat támaszt a forgalomba hozható üzemanyagokkal szemben. A brazil szabvány esetén kifejezetten kedvező, a megfelelés szempontjából az alacsonyabb oktánszám előírás, a tágabb gőznyomás határérték, ellenben ami a legnagyobb segítséget nyújthatja rosszabb minőségű üzemanyagok esetén a nagy, maximum 25 V/V%-ban megengedett etanol adalék mennyiség. A kínai benzin szabvány, habár több tekintetben is szigorúbb, a desztillációs paraméterek esetén engedékenyebb. Az ausztrál szabvány esetén kifejezetten a nagyobb, 35 V/V%-ban

megengedett aromás tartalom lehet előnyös, mivel az aromás vegyületek mennyiségével könnyen növelhető az oktánszám. Ez persze hátrányos lehet a desztillációs követelményeknél, ugyanakkor erre vonatkozóan a F2019L00455-as szabvány nem szab korlátozásokat, a 210 °C-on megengedett maradék anyag kivételével.

2. táblázat Benzinre vonatkozó szabványok összehasonlítása.

Paraméterek	EU (EN 228)		Brazília (ANP 807)		Kína (GB 17930)		Ausztrália (F2019L00455)	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Kísérleti oktánszám	95		91		95		95	
Motor oktánszám	85				90		85	
Gőznyomás (nyári) [kPa]	45	60	45	62	45	65	40	65
Desztillációs követelmények:								
Desztillációs lépcsők [V/V%]	70 °C		65 °C		70 °C			
	20	48	10		10			
	100 °C		120 °C		110 °C			
	46	71	50		50			
	150 °C		190 °C		190 °C			
	75		90		90			
Végző forráspont [°C]	210		215		205		210	
Maradék [V/V%]		2		2		2		2
Szénhidrogén összetétel [V/V%]:								
Olefin		18		25		15		18
Aromás		35		35		35		45
Benzol		1		1		0,8		1
Oxigén [m/m%]		3,7				2,7		2,7
Oxigén tartalmú komponensek [V/V%]:								
Metanol		3				0.3		
Etanol		10	18	25				10
Izopropanol		12						
Terc-butanol		15						
Izobutanol		15						0.5
Éterek		22						1
Egyéb		12						
Egyéb követelmények:								
Kén [mg/kg]		10		50		10		50
Ólom [g/l]		0,005		0,005		0,005		0,005
Sűrűség [kg/m ³]	720-775 (15 °C)		720-780 (20 °C)		720-775 (20 °C)			

2.4.4.1. Hidrogénezés

A szabványok szerinti megfelelés tekintetében a pirolízisolajban nagy mennyiségben jelenlevő szén kettőskötést tartalmazó alkének jelentik az egyik legnagyobb problémát. A műanyagok pirolízisével nyert üzemanyagszerű olajok olefin tartalma, ami nagy mértékben függ a felhasznált alapanyag összetételétől, a műanyagtípusok tekintetében, átlagosan

30-55 V/V% közötti [44,46,53,54]. Ez magasan meghaladja az EN 228-as szabvány szerint megengedett 18 V/V%-os értéket [91].

A benzin olefin tartalma számos hatással bír az üzemanyag teljesítményét és károsanyag termelését illetően. Alapvetően az olefinek növelik az üzemanyag reakcióképességét, az oktánszámot, ugyanakkor hátrányosak a kibocsátási értékek szempontjából. Főként a szmogképződést elősegítő, káros 1,3-butadién mennyiség növekedése miatt [95], valamint nagy mennyiségben elősegíti lerakódások képződését a motorokban, ami csökkentheti azok élettartamát [96].

A pirolízis olajokban levő telítetlen szénhidrogén koncentráció csökkentésére célszerű hidrogénezést alkalmazni. Ennek két fő módja lehet, a destruktív és a nem destruktív hidrogénezés. A két módszer közötti különbség az, hogy míg az első esetben a hidrogénezés folyamata a szénhidrogén molekulák krakkolásával együtt megy végbe, addig az utóbbi az átlagos molekulatömeg szignifikáns változása nélkül képes a szénhidrogének telítésére. Ennek értelmében a hidrogénezést inkább a pirolízis olajok különálló kezelésére lehetne alkalmazni, a destruktív hidrokrakkolás ellenben egy egylépcsős megoldás lehetőségét kínálja az olefin problémára.

A hidrogénezés paraméterei ezeknek megfelelően igen változatosak lehetnek az alkalmazott hőmérséklet, katalizátor és a hidrogén parciális nyomása tekintetében. A hőmérséklet és nyomás kiemelt fontosságú, hisz nem csak a termék minőségére, de a katalizátor stabilitására és élettartamára is kihatással van. A folyamatokat átlagosan 14-170 bar nyomás és 290–400 °C közötti hőmérsékleten végzik [97].

Alapvetően a hidrogén fém katalizátor hiányában csak nehezen reagál a szerves vegyületekkel, így katalizátorok használata elkerülhetetlen. A hidrogénezéses reakciókhoz kiválóan alkalmas több nemesfém, mint a platina vagy palládium, melyek kisebb hőmérsékleten és nyomáson is képesek a folyamat végrehajtására, de gyakran alkalmazott fémek a nikkel vagy kobalt is [98,99]. A leggyakoribb katalizátor hordozók, többek közt a szén, vagy még gyakrabban az alumínium-oxid, melyek felületén helyezkedik el a fém.

A katalizátorok használatánál fontos paraméterek az aktivitás, az élettartam és az ezeket befolyásoló tényezők. A katalizátorokra káros hatással lehet a koksztlerakódás, a katalizátor mérgezése, vagy a katalizátor hordozó szinterelődése [99]. Habár ez utóbbi irreverzibilis folyamat, ami erősen károsítja a katalizátort, a műanyagpirolízis hőmérsékletén nem valószínű ez a jelenség. A koksztlerakódás ellenben a szénhidrogén krakkolás következménye, mely függ a folyamatok hőmérsékletétől, a nyomástól és a reakció időtől. A kokszosodást erősíti az

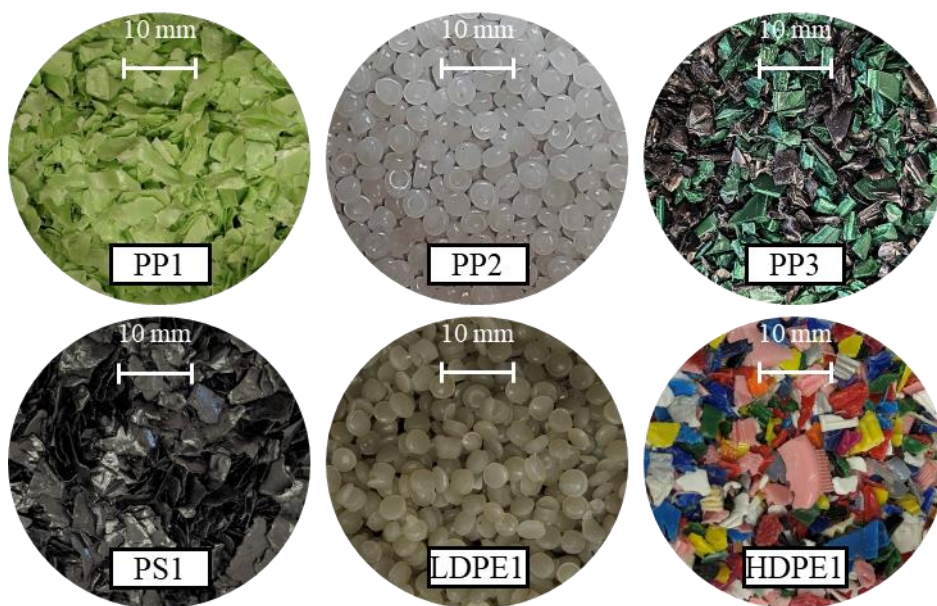
aromás és policiklusos vegyületek jelenléte. A katalizátor aktivitását csökkenti a felületen levő koksztéteg, mivel meggátolja a további szénhidrogének adszorpcióját a felületen és a pórusokban. A kokszosodás visszafordítható megfelelő körülmények közötti égetéssel, valamint mértékét csökkenteni lehet a hidrogénnyomás emelésével [100]. A katalizátorok aktivitását csökkentheti továbbá a nitrogén tartalmú szerves vegyületekből származó ammónia, vagy szén-monoxid jelenléte is. Előbbi nagy koncentrációban reakcióba léphet a fém katalizátorral, ezáltal rontva a hidrogénezés hatásfokát. Az ammónia hátrányos hatását a hőmérséklet emelésével lehet kompenzálni. A szén-monoxid jelenléte a katalizátoron való preferenciális adszorpció miatt hátrányos. Habár ilyen téren a katalizátorok elég érzékenyek lehetnek, műanyagok esetén, kiváltképp PP, PS és PE anyagoknál a legtöbb katalizátor mérge jelenlétével nem kell számolni, hisz ezek a műanyagok anyagukban nem, legfeljebb nyomokban, külső szennyezőként tartalmazhatják azokat.

3. Alkalmazott anyagok és vizsgálati módszerek

3.1. Alapanyagok

3.1.1. Felhasznált műanyag hulladékok

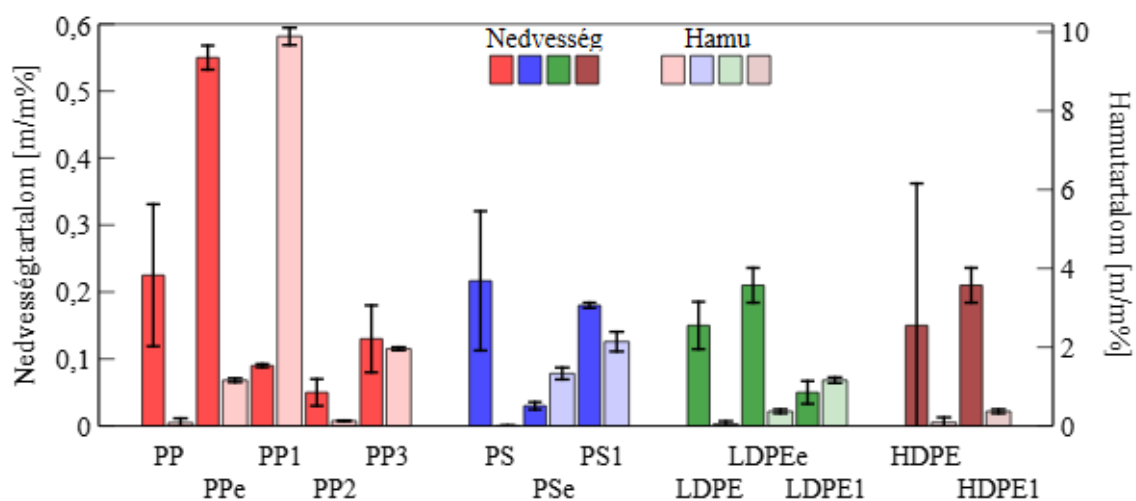
A szakirodalom is alátámasztja, hogy az üzemanyag célú műanyagpirolízishez a legalkalmasabb alapanyagok a PP, PS, LDPE és a HDPE, ezért ezeket az anyagokat alkalmaztam méréseim során. Fontosnak tartottam továbbá, hogy a kísérleteimhez műanyag hulladékot, illetve műanyag hulladékból előállított granulátumot használjak, mivel a kutatásom elsősorban a hulladékok alternatív hasznosítását célozza. A fő, B2-jelölésű kísérletsorozat, és a folyamatos üzemű reaktorral végzett kísérletek során alkalmazott alapanyagokat az 19. ábra szemlélteti.



19. ábra A kísérletek során alkalmazott alapanyagok.

A PP1 és PS1 pehelyszerű, darált elektronikai alkatrész tálcákból, a PP2 és az LDPE műanyag hulladékokból előállított regranulátumból, a PP3 és a HDPE pedig darált lakossági műanyag hulladékból származott. A granulátumok esetén egyértelmű a műanyag típus meghatározása, a közvetlenül használati tárgyakkól származó alapanyagok esetén viszont a környezetvédelmi termékjelek segítségével lehetett azonosítani az anyagokat.

A pirolízis esetén, főleg a kihozatali értékeket befolyásolhatja az alapanyagok nedvesség-, hamu- és illóanyagtartalma, ugyanis ezek előrevetítik a várható illékony és szilárd termékek arányát. A szakirodalomban megtalálhatók ezek a tulajdonságok [67,101–104], ugyanakkor azok általában tiszta anyagokra vonatkoznak. Az irodalmi értékek összehasonlítását az elvégzett nedvesség- és hamutartalom mérések eredményeivel a 20. ábra tartalmazza, az illóanyagtartalmakat pedig a TG és DTG görbéket tartalmazó 21. ábra mutatja be. A 20. ábra PP, PS, LDPE és HDPE elemei feletti oszlopok az irodalmi értékeket, az „e”-betűvel ellátott jelzések a B1-es jelölésű előkísérletek során használt, a számozott jelölések pedig a B2-es kísérletsorozatnál, valamint a folyamatos üzemű reaktorral végzett kísérleteknél felhasznált anyagok értékeit mutatják be.

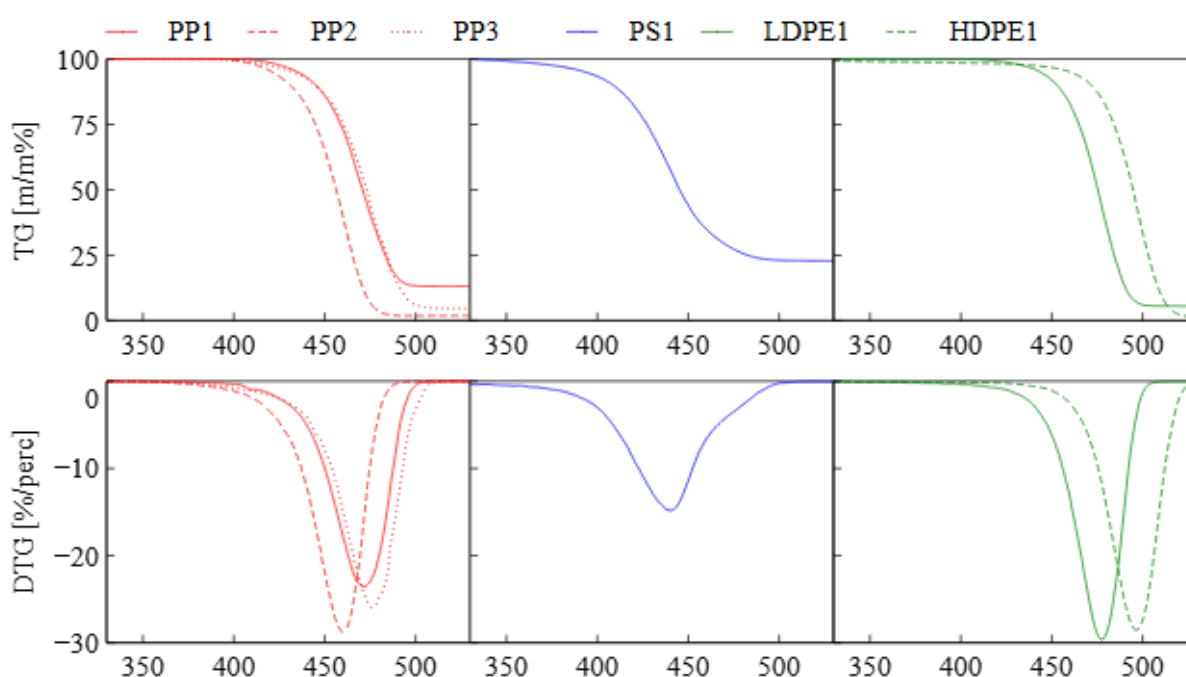


20. ábra Nedvesség- és hamutartalom irodalmi és általam mért értékeinek összehasonlítása.

Habár a nedvességtartalom szinte elhanyagolható különbséget mutat, a hamutartalom esetében jóval nagyobb különbségek fedezhetők fel az szakirodalomból származó „tiszta” anyag értékek és a műanyag hulladékok között. A megnövekedett hamutartalom származhat szennyeződésekben is, ugyanakkor nagyobb valószínűséggel a pirolízis szempontjából inert, festék- vagy töltőanyagok okozzák a jelenséget. Ez a kinyerhető olaj és gáz minőségét szignifikánsan nem, ellenben a pirolízis kokszt minőségét befolyásolja. A hamutartalom tekintetében kiemelkedik a PP1, PP3 és PS1. A PP1 és PS1 esetében vékony, pehelyszerű festett anyagokról van szó, ahol elsősorban éghető festékanyag lehet felelős a nagy hamutartalomért, a PP3 minta esetében pedig inert töltőanyag okozza az eltérést.

A vizsgált négy anyag típus esetén a polimerláncok termikus degradációja 330 és 530 °C között megy végbe, így csak ez a hőmérséklettartomány került ábrázolásra (21. ábra).

A TG görbék alapján a PP1 és PS1 anyagok 87,28 és 78,07 m/m% illóanyagtartalommal rendelkeznek, ami alátámasztja, hogy éghető, de pirolízis szempontjából inert adalékanyagot tartalmaznak, hasonlóan az LDPE1 anyaghoz. Az azonos alapanyagtípusok esetén elmondható, hogy a bomlási folyamatok forrástól függetlenül közel azonos hőmérsékleten kezdődnek és fejeződnek be, ami alapján feltételezhető, hogy a nyerhető folyékony és gáz fázisú termékek minősége is hasonlóságot mutathat. Nagyobb különbség az LDPE1 és HDPE1 között van. Ezek azonos monomerből előállított műanyagok, ugyanakkor az LDPE számos elágazást tartalmazó molekulaszervezete kisebb termikus stabilitást eredményez az egyenes molekulaláncokból álló HDPE-vel szemben, ami kihatással lehet a keletkező szénhidrogének minőségére.

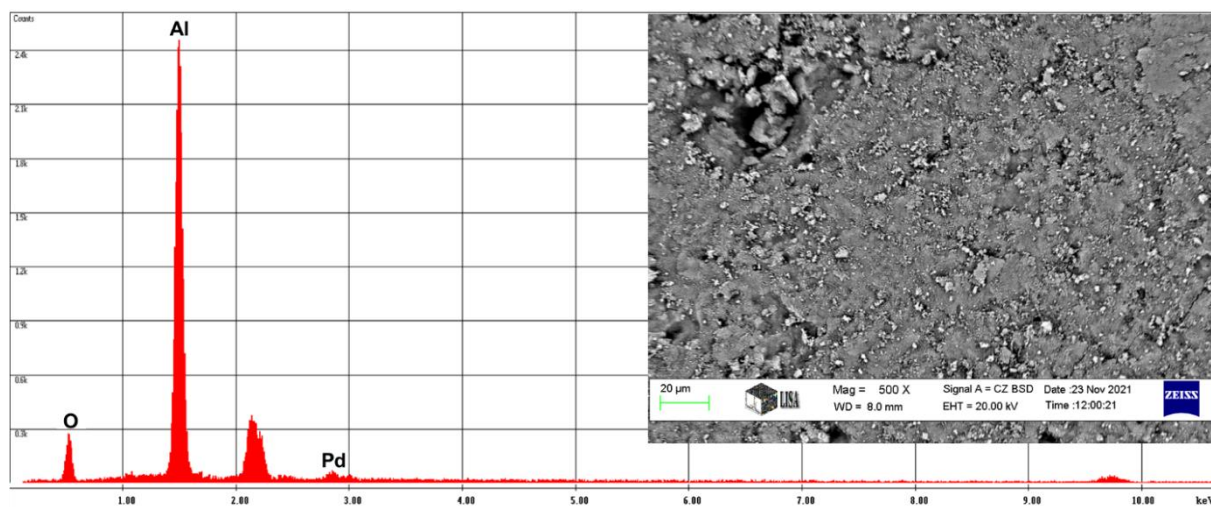


21. ábra A felhasznált anyagok TG és DTG görbéi.

3.1.2. Alkalmazott katalizátor

A pirolízis olajok olefintartalmának csökkentéséhez hidrogénezést alkalmaztam. Ehhez egy 3 g/kg névleges Pd tartalmú katalizátort (K1) használtam. A katalizátor jellemzéséhez szükséges SEM felvétel és EDS spektrum (22. ábra) elkészítésében a Miskolci Egyetem AVK-FKNI részéről Kovács Árpád, míg a BET fajlagos felület mérések esetén Miskolci Egyetem AVK-MI részéről Ferenczi Tibor segített. A katalizátorról megállapítható volt, hogy alumínium-oxid hordozóval rendelkezik, valamint az EDS spektrumon látható egy határozott Pd csúcs is. Több helyen mérve a szoftveres meghatározás átlagos 6,43 m/m% Pd tartalmat

mutatott. A SEM felvétel alapján nagy fajlagos felület feltételezhető, amit alátámaszt a BET meghatározásból származó $111,1 \text{ m}^2/\text{g}$ érték.



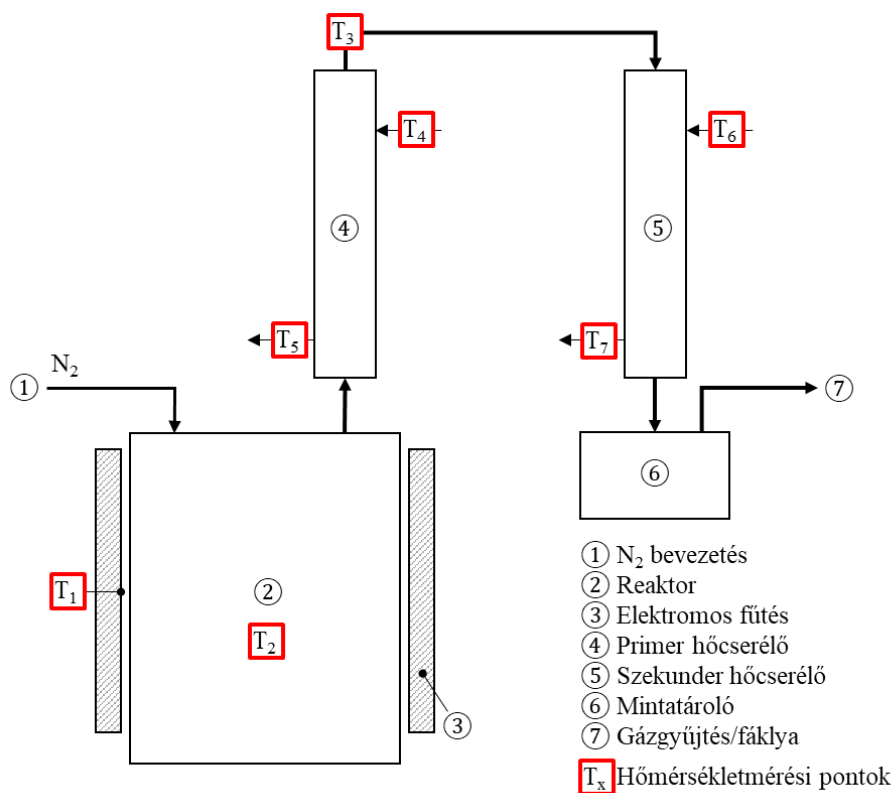
22. ábra A felhasznált katalizátor SEM felvétele és a hozzá tartozó EDS spektrum.

3.2. Kísérletek és kísérleti berendezések

3.2.1. Szakaszos üzemű pirolízis reaktor

Kutatómunkám meghatározó berendezése a Miskolci Egyetem Energia-, Kerámia- és Polimertechnológiai Intézetében található, rozsdamentes acélból készült, szakaszos üzemű reaktor (23. ábra). A $2,25 \text{ dm}^3$ befogadó képességű acél reaktor (2) $\sim 1 \text{ kW}$ teljesítményű elektromos fűtéssel rendelkezik (3). Működés során az alapanyag reaktortérbe helyezése után a reaktor (2) lezárásra kerül. A gáztömörség biztosításához a reaktor és annak fedele között grafit tömítőgyűrű helyezkedik el. A rendszerben levő levegő eltávolításához inert gázos öblítés alkalmazható. Ehhez a fedélen kialakításra került egy bevezető szelep (1). A rendszerhez két hőcserélő tartozik. A primer hőcserélő (4) hőmérséklete (T_4 - T_5) állítható térfogatáramú és hőmérsékletű levegővel szabályozható. A hőcserélővel lehetőség nyílik a szénhidrogén termékek megoszlásának irányítására az által, hogy a nagyobb molekulatömegű, nagyobb forrásponttal rendelkező komponenseket kondenzálni lehet ezen a szakaszon, így azok visszatérnek a reaktorba, ahol további krakkoláson mennek keresztül. A vízhűtéses szekunder hőcserélő (5) feladata ezzel szemben a szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú szénhidrogének kondenzálása, melyek olaj formájában gyűlnek össze az alatta elhelyezkedő mintatároló edényben (6). A szekunder hőcserélő (5) megfelelő hőmérsékletét (T_6 - T_7) egy

zártkörű vízkeringtető rendszer biztosítja. A szobahőmérsékleten gáz halmazállapotú szénhidrogének a mintagyűjtő edényből eltávozva gázzsákban gyűjthetők későbbi elemzés érdekében, vagy biztonságosan fáklyázhatók (7). A kutatás során több kísérletsorozatot is végrehajtottam a berendezéssel, melyek B1 és B2 jelöléssel szerepelnek a disszertációmban. A két sorozat között a legnagyobb eltérés a reaktorba adagolt alapanyag mennyiség volt. Az első, B1-es jelölésű sorozat esetén minden alkalommal 150 g, a B2-es sorozat esetén ~200-330 g műanyag hulladék került feldolgozásra mérésenként. A termogravimetrikus vizsgálatok alapján megállapítható volt, hogy a PS bomlása indul el és megy végbe leghamarabb, míg a HDPE rendelkezik a legnagyobb termikus stabilitással, ebben az esetben a bomlási folyamatok 530 °C-nál érnek véget. A rendszerben az inert atmoszférát a kísérleteket megelőző 10-15 perces N₂ öblítés biztosította. Az öblítést követően a reaktor külső hőmérséklete 710 °C-ra lett beállítva ~20 °C/perc felfűtési sebesség mellett.



23. ábra A szakaszos üzemű reaktor felépítése.

Minden esetben környezeti hőmérsékletről indulva történt a felfűtés és 530 °C belső hőmérséklet eléréséig tartottak a kísérletek, ami a termogravimetriás mérések alapján elegendő az összes bomlási folyamat befejeződéséhez. A reflux hőmérséklet 230 °C-ra volt beállítva

növelve ezzel a kisebb forráspontú szénhidrogének arányát az olajban [105]. A mérések során képződött kis molekulatömegű, szobahőmérsékleten nem kondenzálódó gázok (C₁-C₄) a B1-es sorozat esetén teljes térfogatban gyűjtésre kerültek későbbi elemzés céljából. A B1 sorozat során az egyes alapanyagokon felül (B1PP, B1PS, B1LDPE, B1HDPE) két keverék pirolízisét is elvégeztem. A B1MIX1 esetén a PP, PS, LDPE és a HDPE felhasználásával készült keverék tükrözi a magyarországi műanyagfelhasználás megoszlását a négy komponensre vetítve. A B1MIX2 jelölésű keverék esetében PS nem került felhasználásra. A B2-es sorozat esetén az egyes műanyagok csak külön-külön kerültek feldolgozásra, a további mintákat ezek keverésével állítottam elő. A kísérletsorozatok során készített minták jelöléseit a 3. táblázat foglalja össze.

3. táblázat A szakaszos üzemű reaktorral végzett kísérletekből származó minták jelölései.

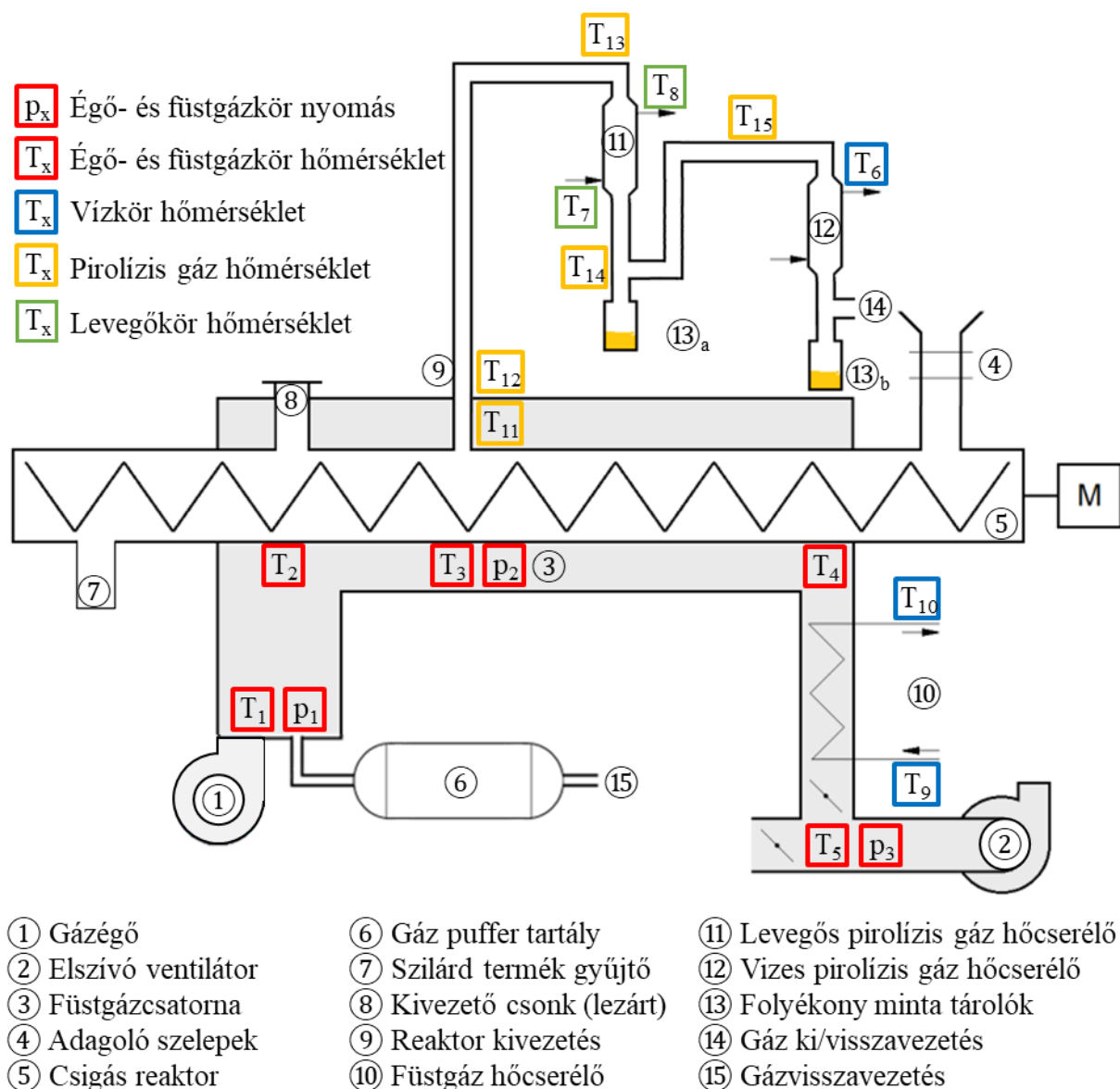
Jelölés	Alapanyagösszetétel [m/m%]				Megjegyzés
	PP	PS	LDPE	HDPE	
B1PP	100	-	-	-	
B1PS	-	100	-	-	
B1LDPE	-	-	100	-	
B1HDPE	-	-	-	100	
B1MIX1	45,5	20	20,5	14	
B1MIX2	56,88	-	25,62	17,5	
B2PP	100	-	-	-	
B2PS	-	100	-	-	
B2LDPE	-	-	100	-	
B2HDPE	-	-	-	100	
B2LDPEg350	-	-	100	-	B2LDPE 350 °C-on hidrogénezve
B2LDPEg210	-	-	100	-	B2 LDPE 210 °C-on hidrogénezve
B2MIX1	-	-	-	-	B2PP, B2PS, B2LDPE és B2HDPE benzinfrafrakciójának 25-10-40-20 V/V% arányú keveréke
B2MIX1h	-	-	-	-	B2MIX1 210 °C-on hidrogénezve
B2MIX1k	-	-	-	-	B2MIX1 és B2MIX1h 20-80 V/V% arányú keveréke
B2MIX1k+	-	-	-	-	B2MIX1k 10% etanol hozzáadását feltételező keveréke

3.2.2. Folyamatos üzemű pirolízis reaktor

Kutatómunkám során egy méretnövelt, földgáztüzelésű csigás reaktorral is végeztem méréseket. A berendezés mely az elmúlt évek alatt számos átalakításon és fejlesztésen esett át szabadalmi bejelentésre is került, melyben 30%-os részesedéssel rendelkezem. A rendszer jelenlegi felépítését a 24. ábra mutatja be. Ezzel a rendszerrel már inkább félüzemi körülmények között lehetett vizsgálni a műanyagpirolízisben rejlő lehetőségeket, kiemelten a folyamat energiamérlegét, és a pirolízis önfenntartó működésének lehetőségét.

A reaktor fűtése egy 10-70 kW teljesítményű földgázégővel (1) biztosított. Az égőhöz tartozik egy, az égési levegőt biztosító ventilátor, biztonsági mágnesszelep, manuálisan szabályozható szelep, valamint lángőr. A gázégő (1) mellett furatok találhatók, melyeken keresztül levegő áramolhat a füstgázcsatornába (3). A beáramló levegő mennyisége elsősorban az elszívó ventilátor (2) fordulatszámának állításával szabályozható. Mivel a levegőbevezető furatok keresztmetszete is állítható, ezért a reaktort körülvevő forró füstgáz hőmérséklete (T_1 - T_5) és nyomása (p_1 - p_3) is állítható. A füstgáz hűtését egy vízhűtéses hőcserélő (10) biztosította.

Az adagolás során egy pneumatikus, duplázaras zsiliprendszeren (4) keresztül jut az alapanyag a reaktorba (5). A szelepek működtetése során egyszerre mindig csak egy szelep lehet nyitva, így megakadályozva a reaktorban lévő gázok/gőzök környezetbe történő kijutását. A reaktorban az alapanyag szakaszosan közeledik a nagyhőmérsékletű térhez, ahol a bomlási folyamatok megtörténnek. A pirolízis során keletkező szilárd anyag egy, a reaktorhoz csatlakoztatott, gyűjtőedénybe (7) került, míg az illékony szénhidrogének a 9-es kivezetési ponton távoztak a rendszerből. A pirolízis gáz hőmérséklete folyamatosan nyomon követhető volt, a reaktorból való kilépéstől kezdve (T_{11}). A reaktorból kijutó gázok hőmérséklete a felszálló ágon, a reaktor szigetelését elhagyva ismét ellenőrzésre kerültek (T_{12}). A tovább haladó szénhidrogének egy levegőhűtéses hőcserélőben (11), 80-120 °C-ra hűlve és egy vízhűtéses hőcserélőben (12) kondenzálódtak, az olaj a két, hőcserélők után elhelyezkedő folyékony minta tárolókban kerültek összegyűjtésre (13). A kis molekulatömegű, nem kondenzálható gázok a gázkivezetésen (14) át a fáklyára, vagy a gázvisszavezetés (15) irányába egy puffer tartályba (16) kerültek. A puffer tartály (16) az esetlegesen ingadozó gáztermelődéskor kiegyenlítésére szolgált, hogy megbízható, állandó mennyiséget lehessen visszavezetni az égőbe (1). Gázmintavétel a (13_b)-as és (14)-es pontok között történt.



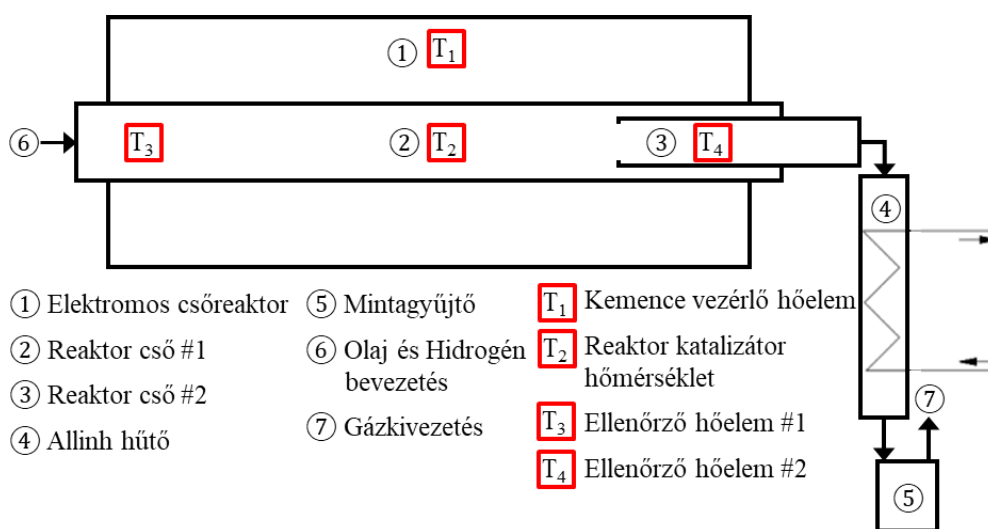
24. ábra A folyamatos üzemű pirolízis reaktor felépítése.

A reaktoron található vízűtéses hőcserélők két külön vízkörön voltak, mindkét kör esetén a víz térfogatárama manuálisan szabályozható. Az egyik vízkör a füstgáz hőcserélőt (10), (T_9 - T_{10}), míg a másik a vízűtéses pirolízisgáz hőcserélőt (12), (T_6) látja el. A betáplált víz közös a két hőcserélőnél, így a (T_9) hőmérséklet elegendő ennek nyomon követéséhez. A vízkör esetén a hőmérsékletmérési pontok (T_6 , T_9 , T_{10}) minden esetben az áramló közeg hőmérsékletét mérték. A levegőűtéses hőcserélő (11), (T_7 - T_8) esetén a betáplált levegő hőmérséklete külön fűtőtesttel szabályozható. A beáramló levegő hőmérsékletének beállítása a pirolízis gáz hőmérsékletének függvényében (T_{14}) automatikusan változtatható.

A reaktorról több kísérletet is elvégeztem, melyek során egyrészt az anyag és energiamérleg alakulásának vizsgálata volt a cél a hőmérséklet változtatásának hatására. Ehhez PP2-PP3 és LDPE1 anyagok kerültek felhasználásra 0,6 kg/h anyagáram mellett. Másrészt a gázvisszavezetés megvalósíthatóságát is vizsgáltam, melyhez PP1 anyagot használtam 1,4 kg/h anyagárammal. A gáztérfogatáram meghatározásához gázmérőt alkalmaztam.

3.2.3. Hidrogénező reaktor

A szakaszos üzemű reaktorról végzett mérésekből, a B1 és B2 kísérletsorozatból származó olajok atmoszférikus desztillációjával 205 °C-ig nyert frakcióját további hidrogénezéssel finomítottam a nyers pirolízisolajban lévő kettős kötésű szénhidrogének csökkentésének érdekében. Ehhez egy egyedi tervezésű reaktort használtam, mely elvi vázlatát a 25. ábra szemlélteti. A mérésekhez felhasznált olaj mennyisége minden esetben 30 ml volt. A kísérletek minden esetben elszívófülke alatt kerültek elvégzésre. A folyamatok hőigényét egy 650 W teljesítményű elektromos csőkemence biztosította (1). A katalizátor a (2)-es számú reaktor csőbe került betöltésre, amire azért volt szükség, hogy a katalizátor teljes keresztmetszetben kitöltse a reaktort, ezzel biztosítva, hogy a szénhidrogén gázok és a hidrogén is áthaladjon rajta.



25. ábra Hidrogénező csőreaktor felépítése.

A Pd tartalmú katalizátorok esetén a beadagolt katalizátor tömege 15 g volt. Kisebb katalizátor mennyiség esetén betölthető a (3)-as számú reaktor csőbe is, mely helyzete állítható, így a katalizátor minden esetben a (T_2)-es hőmérési pontnál helyezkedhet el.

A reaktorba külön vezetéken (6) történt a hidrogén és az olaj adagolása. A reaktorba jutva a hőmérséklet hatására az olaj gázhalmazállapotúvá vált. Minden kísérlet esetén a hidrogén térfogatáram 15 l/h, míg az olaj adagolási sebessége 50 ml/h volt. A reaktorból távozó gázok egy Allinh hűtőn (4) haladtak át. A hűtőközeg, ellenáramú bekötésben, ~10 °C hőmérsékletű víz volt, mely az illékonyabb (C₅-C₆) komponensek kondenzációját is elősegítette. A le nem kondenzált gázok és a hidrogén elvezetésre (7) került.

3.3. Egyéb vizsgálatok

A pirolízis kísérletek során vett gázminták elemzése gázkromatográfiás módszerrel történt, egy három kolonnás TCD detektorral és egy kolonnás FID detektorral szerelt Dani Master típusú gázkromatográffal és TCD detektorral és két kolonnával felszerelt Agilent 490 Micro GC típusú gázkromatográffal, melyben Dr. Nagy Gábor a Miskolci Egyetem AVK-EKPI részéről segített. A gázminták égéshőinek (HHV) meghatározása az alábbi képlet alkalmazásával történt:

$$HHV = \sum_{i=1}^n y_i \cdot HHV_i \quad (1)$$

ahol y_i a gázkeverék adott komponensének térfogathányada, HHV_i a gázkeverék adott komponensének égéshője (kJ/m³).

A kísérletek során kondenzált szénhidrogénolajok tárolása légmentesen zárt tárolóedényekben történt -10 °C-on. Az olajok további finomításához első lépésben atmoszférikus desztillációt alkalmaztam, mely során „benzin” (20-205 °C) és „dízel” (205-350 °C) frakciókra választottam szét a mintákat. A desztillációhoz a gömblombikba töltött olajokat egy fűtőkosárba helyeztem, majd 8 °C/perc sebességgel hevíteni kezdtem. A szénhidrogének kondenzálásához egy vízhűtéses Liebig hűtőt használtam. Az olaj és a hőcserélőbe távozó gáz hőmérsékletét folyamatosan nyomon követtem. 205 °C elérésénél a gyűjtőedényt lecseréltem. A módszer pontosságát biztosítva egy benzinkúton vásárolt, 10 V/V% etanolt tartalmazó referencia benzin (R.B.) minta desztillációját is elvégeztem.

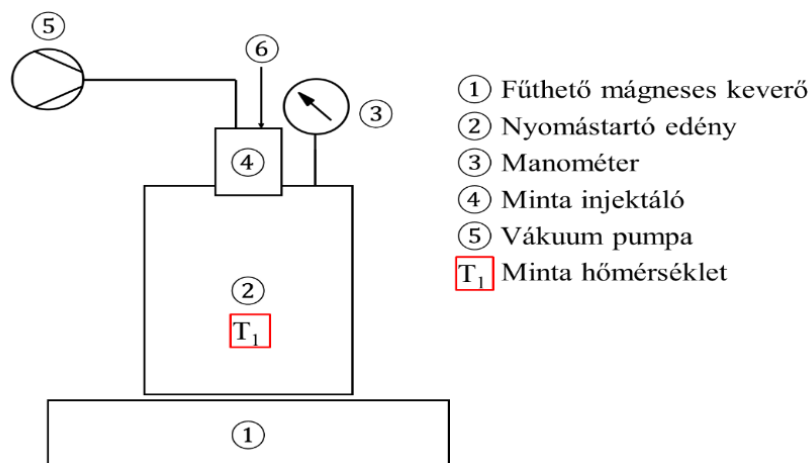
A desztillációval nyert benzin frakciók, a hidrogénezett minták, valamint az R.B. minta összetételének meghatározása egy Agilent 5975C MSD detektorral, Restek Rtx-DHA-150 kolonnával szerelt Agilent 7890A GC típusú gázkromatográf és tömegspektrométer (GC-MS) segítségével történt. A kalibráláshoz és a mennyiségi meghatározáshoz Restek DW-VOC

Mix #2 (cat. no.: 30038) és Restek DHA PiONA (cat. no.: 30730) standardok voltak használva. A mérések elvégzésében a Miskolci Egyetem AVK-KI részéről Muránszky Gábor segített.

A pirolízis olajak estén a hidrogénezés eredményességének gyors megállapítása érdekében egy ATR cellával ellátott Bruker Tensor 27 típusú FTIR spektrométert használtam. A mérések elvégzésében a Miskolci Egyetem AVK-EKPI-ből Dr. Szabó Tamás segített. A termoanalitikai vizsgálatokhoz egy MOM Derivatograph-C típusú derivatográfot használtam 10 °C/perc felfűtési sebességgel 1000 °C-ig, inert atmoszférában (8 l/h N₂). A mérések elvégzésében a Miskolci Egyetem AVK-EKPI-ből Tóth Csenge Emese segített. A mintákon végzett égéshőmeghatározás a MSZ 19954:1971 szabvány szerint történt egy Parr 6200-as bombakaloriméterrel. Az olajminták sűrűségének meghatározása az EN 228-as benzinszabvány szerinti sűrűségmeghatározással történt. A minták nedvességtartalmának meghatározásához egy Mettler Toledo HB43-S típusú nedvességmérő készüléket alkalmaztam 105 °C-on történő tömegállandóságig tartó szárítással. A műanyag és pirolíziskoksz minták hamutartalmát az ASTM D2584 szabvány szerint határoztam meg. A folyamatos üzemű reaktor esetén a füstgáz-levegő keverék oxigéntartalmának mérése Horiba PG-350 típusú füstgázelemző készülékkel történt.

Az illékonyság paraméterként a különböző szabványokban, mint nyári gőznyomás szerepel. A megfelelőségi tartomány szabványon belül is eltérhet, például az EN 228-as szabványban is eltérés van az adott tagállam nyári átlaghőmérsékletétől függően. Hidegebb éghajlattal rendelkező tagállamok esetén a megengedett felső határérték 70 kPa, míg a többi tagállam esetén 60 kPa [91]. Az illékonyság esetén a szárazgőznyomás-egyenértéket (DVPE - Dry Vapour Pressure) szükséges meghatározni, melyet a levegővel telített gőznyomásból (ASVP – Air Saturated Vapour Pressure) lehet számolni. Utóbbi meghatározása az EN 13016-1 szabvány szerint történik. A DVPE megfelelő értéke többek között az illékony szerves vegyületek (VOC – Volatile Organic Compounds) okozta környezetszennyezés szempontjából is fontos, ami gépjárművek esetében az üzemanyag párolgásából származó kibocsátást jelenti [106]. A környezeti hatások mellett a gépjármű indításánál is nagy szerepe van a gőznyomás értéknek [107].

A pirolízisolajokból származó benzinfrafrakciók esetén a DVPE meghatározását az EN 130016-1 szabványnak megfelelően végeztem el. A méréshez használt saját összeállítású eszköz vázlatát a 26. ábra szemlélteti.



26. ábra Gőznyomás meghatározásához összeállított berendezés elvi vázlata.

A mérés alapja, hogy a mintát vákuum alatt lévő, pontos hőmérsékletszabályozási lehetőséggel ellátott kamrába juttatom. A kamra belső térfogata a vizsgált, bevitt mintatérfogat ötszöröse kell legyen. A minta bejuttatását követően a hőmérsékletet 37,8 °C-ra kell emelni, majd a kialakult teljes gőznyomást kell lejegyezni. A kapott ASVP értékből az alábbi korrelációs képlettel határozható meg a DVPE:

$$DVPE = (0,956 \cdot ASVP) - 3,78 \quad (2)$$

ahol az ASVP a mért, levegővel telített gőznyomás, a DVPE a szárazgőznyomás-egyenérték.

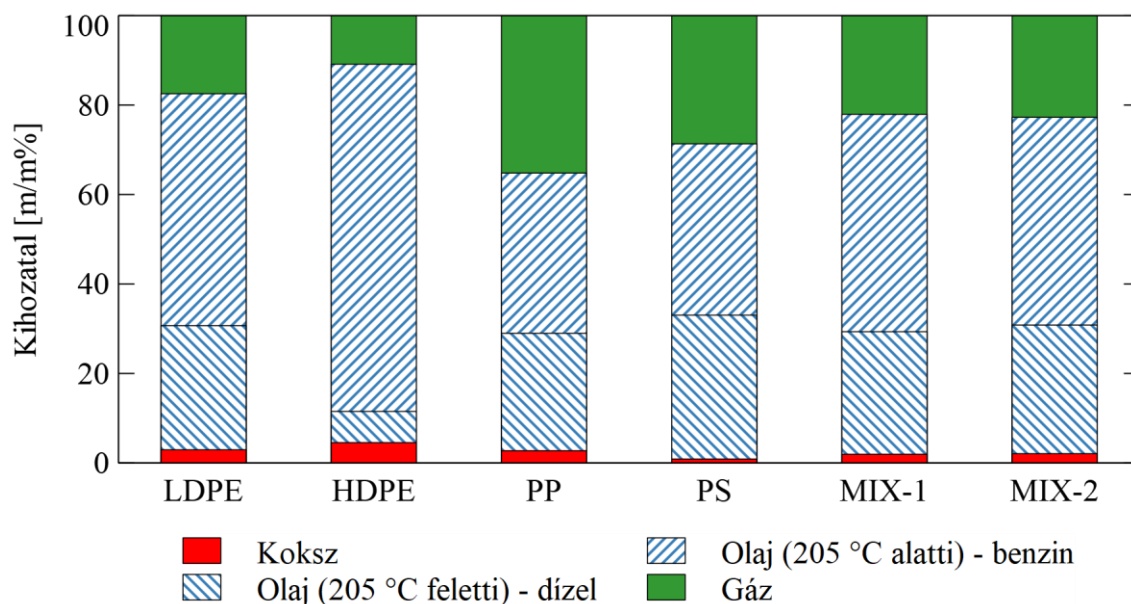
4. Eredmények és értékelésük

4.1. Szakaszos üzemű reaktorral elért eredmények

4.1.1. B1-es kísérletsorozat eredményei

A B1-es az első kísérletsorozat volt, melyet elvégeztem a műanyag hulladékok pirolízisének vizsgálatára. Célja az volt, hogy megállapítsam a PP, PS, LDPE és HDPE műanyagok potenciális olaj- és gázhozamát, a pirolízis olajokban és gázokban levő szénhidrogén komponensek megoszlását, valamint az anyagok együttes pirolízisének hatását a pirolízis termékek mennyiségére és minőségére.

A kísérletekhez HDPE, LDPE, PS és PP anyagokat használtam, mivel a fellelhető szakirodalmak alapján ezen anyagok hőbontása a fosszilis üzemanyagokban találhatóéhoz hasonló szénhidrogéneket eredményeznek. A kísérletekhez könnyen fellelhető műanyag hulladékokat használtam, mint műanyag palackokról származó kupakok (HDPE), fóliák (LDPE), evőeszközök (PS), valamint kerti tárolódobozok (PP). Az elvégzett kísérletek során használt alapanyagösszetételeket az 3. táblázat tartalmazza.



27. ábra A B1 kísérletsorozat kihozatalai.

Az egyes műanyag típusok mellett kettő, egy PS tartalmú (B1MIX1) és egy PS nélküli (B1MIX2) keverék pirolízisét is végrehajtottam. A pirolízis során nyert olajokat atmoszférikus desztillációval két frakcióra választottam szét, ezek a 205 °C alatti benzin frakció, a 205 °C

feletti dízel frakció. A B1 kísérletekből származó kihozatalokat a 27. ábra, a pirolízis során fejlődött gázok összetételeit és az azokból számított égéshőket pedig a 4. táblázat tartalmazza.

A külön pirolizált műanyagok közül a PS mutatta a legjobb hozamot olaj és benzin frakció tekintetében, 84,60 és 90,36 m/m%-kal. Ugyanakkor, a szakirodalom szerint a PS bomlása főleg depolimerizáció, így az olaj fő komponense sztirol, ami mellett hasonló aromás vegyületek lehetnek jelen [46], ez magyarázza a jó hozamokat. A PP pirolízise esetén tapasztalható a második legjobb hozam, míg az LDPE és a HDPE eredményezték a legkevesebb olaj és benzin hozamokat. A kevert alapanyagösszetételű kísérletek kihozatalai esetén észrevehető, hogy az egyes műanyag típusok aránya tükröződik a kihozatalokban is, ami arra enged következtetni, hogy a kísérletekhez felhasznált, különböző típusú műanyag hulladékok együttes pirolízise csak kis mértékben befolyásolja a termékek arányát.

4. táblázat Az alapmérésekből származó gázminták összetétele és égéshői.

	Mérték -egység	Kimutatási határ [ppm]	B1PP	B1PS	B1LDPE	B1HDPE	B1MIX1	B1MIX2
CO	V/V%	920	n.d.	n.d.	1,00	0,07	0,75	0,59
CO ₂	V/V%	440	0,54	6,63	0,90	0,34	0,82	0,99
H ₂ S	V/V%	1070	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
H ₂	V/V%	5000	n.d.	n.d.	n.d.	0,99	n.d.	n.d.
CH ₄	V/V%	240	16,3	46,6	20,3	16, 4	22,0	24,1
C ₂ H ₆	V/V%	2	19,1	12,6	20,5	21,9	18,7	18,9
C ₂ H ₄	V/V%	2	10,8	14,7	22,2	25,9	17,3	18,2
C ₃ H ₈	V/V%	1	5,30	3,30	10,0	9,04	8,64	7,30
C ₃ H ₆	V/V%	1	38,3	5,25	16,5	17,3	22,1	21,5
C ₄ H ₁₀	V/V%	1	0,71	7,01	2,30	1,90	1,44	1,11
C ₄ H ₈	V/V%	1	6,06	2,37	4,74	4,43	5,72	4,63
Egyéb	V/V%	-	2,89	1,54	1,56	1,73	2,53	2,68
Égéshő	MJ/m ³		78,28	56,07	70,56	71,65	72,45	70,42

A pirolízisgázok összetétele gázkromatográfiás módszerrel került meghatározásra. A gázösszetétel elemzésből megállapítható, hogy a két PE alapanyagból származó gáz főleg etánt és etént, a PS elsősorban metánt, míg a PP nagy mennyiségű propént tartalmaz. A PS esetén nem csupán az összetétel, de a gázhozam is (27. ábra) a legkisebb energiatartalmat jelzi. A keverékek esetén a gáz tükrözi a felhasznált alapanyag arányokat, jól hasznosítható összetételű és mennyiségű gázhozamokkal. A gázelemzés eredményei alapján elmondható, hogy egyik esetben sem volt kimutatható kénhidrogén, ami arra utal, hogy nem volt jelen kén a gázalmazállapotú termékekben, így valószínűleg az olajban sincs számottevő kéntartalmú vegyület.

A pirolízis során nyert benzin frakciók, valamint egy benzinkúton vásárolt referencia benzin (R.B.) GC-MS analízise is megtörtént. A mintákban talált komponensek térfogatszázalékos megoszlását vegyület típusok szerint csoportosítva a 5. táblázat tartalmazza. A táblázatban szereplő B1MIX2H jelölésű minta a B1MIX2-es minta hidrogénezése után nyert olaj.

A GC-MS analízis alapján elmondható, hogy a PP-ből származó minta tartalmaz legnagyobb mennyiségben olefint, 75,28 V/V%-ot. Ez a benzin frakcióra vonatkoztatva 53,57 V/V%-ban a 2,4-dimetil-1-heptén nevű komponensből adódik. Ennek a molekulának a többi komponenshez mért aránya egy másik problémát is jelent, ami a különböző benzin szabványok desztillációs követelményeit érinti, mivel így forráspont szerint egy szűk hőmérséklet tartományba esik az olaj térfogatának több mint fele. Aromás vegyület ebben az esetben csak nyomokban volt kimutatható.

5. táblázat A B1 sorozat és a R.B. minta komponenseinek vegyülettípus szerinti megoszlása.

	Alkén [V/V%]	Alkán [V/V%]	Aromás [V/V%]
R.B.	9,05	57,12	23,83
B1PP	75,28	24,43	0,29
B1PS	0,00	0,00	100,00
B1LDPE	70,65	27,84	1,50
B1HDPE	67,17	28,32	1,13
B1MIX1	46,06	22,72	31,21
B1MIX2	63,85	35,42	0,73
B1MIX2H	0,62	95,70	3,68

A PS pirolíziséből származó mintában csak aromás vegyületet lehetett kimutatni. A fő alkotók térfogatszázalékos megoszlás szerint 79,02% sztirol (az alapanyag monomere) 14,57% toluol, 5,27% etilbenzol, valamint kis mennyiségben más aromás vegyületek. Desztillációra vonatkozóan, hasonlóan a PP pirolízisből származó benzin frakcióhoz, forráspont szerint egy hőmérséklet tartományba csoportosulnak a komponensek. Ezek alapján a PS önállóan nem alkalmas szabványos üzemanyag előállítására, ugyanakkor, mint aromás vegyület forrás, alkalmazható a pirolízis során felhasznált műanyagkeverékben.

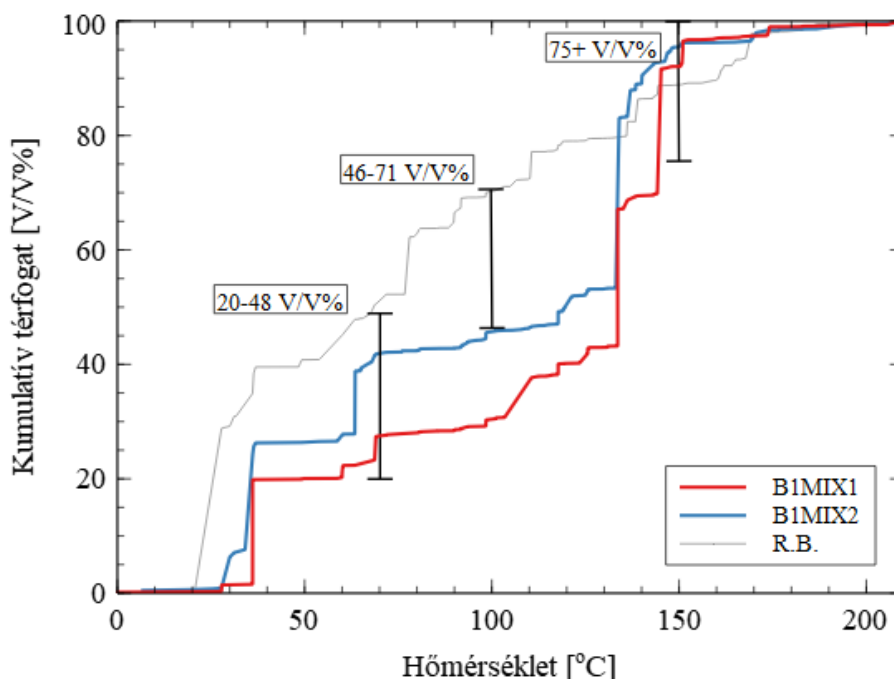
Az LDPE és a HDPE mind a pirolízis hozamait, mind az olajtermék tulajdonságait tekintve hasonló, ugyanakkor az LDPE hőbontásából származó minta 1,50 V/V%, míg a HDPE 1,13 V/V% aromás vegyületet tartalmazott. Ez az aromás tartalom a pirolízis alapanyagösszetételénél lehet kiemelt fontosságú, mivel a PS-ből származó aromás vegyületek mellett ezt is figyelembe kell venni, hogy a végösszeg a különböző szabványok határai között legyen. Az eltérés még a két anyag között, a C₅ és C₆ szénatomszámú molekuláknál tapasztalható. A HDPE kimutathatóan több pentént és hexént eredményezett az LDPE-nél. A szénhidrogének szénszám szerinti megoszlását tekintve a két PE olaj benzinfrafrakciójának összetétele közelít legjobban a referencia benzinéhez.

A keverékek esetében az egyes komponensek az alapanyagokéhoz hasonló aránnyal jelennek meg. A B1MIX1 minta esetében jól elkülönül a PS sztirol, toluol és etilbenzol tartalma, valamint a PP-ből származó 2,4-dimetil-1-heptén, míg az LDPE és a HDPE bomlástermékei a kisebb forráspontú tartomány részarányát növelik. A B1MIX2 benzin esetén szintén az alapanyagként alkalmazott LDPE/HDPE/PP keverék szerinti arányok ismerhetők fel. Ezek az eredmények megerősítik, hogy az alapanyagok együttes pirolízise nem befolyásolja számottevően a pirolízis olaj minőségét.

A hidrogénezés hatásait mutatja B1MIX2H mérési eredménye. A hidrogénezett minta esetében szinte teljes konverzió volt tapasztalható, ezáltal a szén kettőskötést tartalmazó molekulák aránya 0,62 V/V%-ra csökkent. Az eredmények alapján kijelenthető, hogy hidrogénezés alkalmazása lehetővé teszi az olefinek szinte teljes konverzióját. Ez a B1MIX2 minta esetén ~99% csökkenést jelentett (63,85%-ról 0,62%-ra).

A komponensek eloszlását jól szemlélteti egy, a GC-MS eredmények alapján készített, „számított” desztillációs görbe. A görbe a GC-MS által adott tömeg megoszlások sűrűség alapján átszámított kumulatív térfogathányadokat ábrázolja a komponensek forráspontjainak függvényében. A 28. ábra az EN 228-as benzin szabvány desztillációs követelményeit [91]

magába foglalva mutatja be a kevert alapanyagösszetételű kísérletekből származó benzinfrafrakciók, valamint a referencia benzin elemzése alapján számolt görbéket.



28. ábra B1MIX1, B1MIX2 benzin frakciók és az R.B. minta GC-MS eredményei alapján szerkesztett desztillációs görbék.

A görbéken több ugrásszerű növekedés is megfigyelhető. Az első, 30 és 40 °C közötti ugrás jelöli a benzin frakciók pentén tartalmát. A referencia benzin esetében az első lépcső a minta penténnél kisebb forráspontú izopentán tartalmát jelöli. A meredekebb emelkedés a B1MIX1 görbe esetén 134 °C-nál, a 2,4-dimetil-1-heptént, 145 °C-nál a sztírolt jelöli. Ennek a két komponensnek az együttes hatására a szabvány második, 100 °C-os lépcsője nem teljesül. A B1MIX2 görbe ellenben sokkal jobban közelíti ezt a lépcsőt, ugyanakkor az aromás vegyületek hiánya a mintában hátrányt jelent a szabványban foglalt egyéb követelmények tekintetében.

A hidrogénezett minták esetében elmondható, hogy a desztillációs görbe jóval egyenletesebb emelkedés mutat. A hidrogénezés után a 2,4-dimetilheptán ellenben ugyanazt az ugrásszerű emelkedést eredményezi, mint az alapkísérlet esetében. Habár az olefin koncentráció tekintetében előnyösebb tulajdonságokat mutatnak ezek a minták, a desztillációs követelmények szempontjából messze elmaradnak az EN 228 követelményeitől.

4.1.2. Modell létrehozása a pirolízis olaj várható minőségének megállapítására

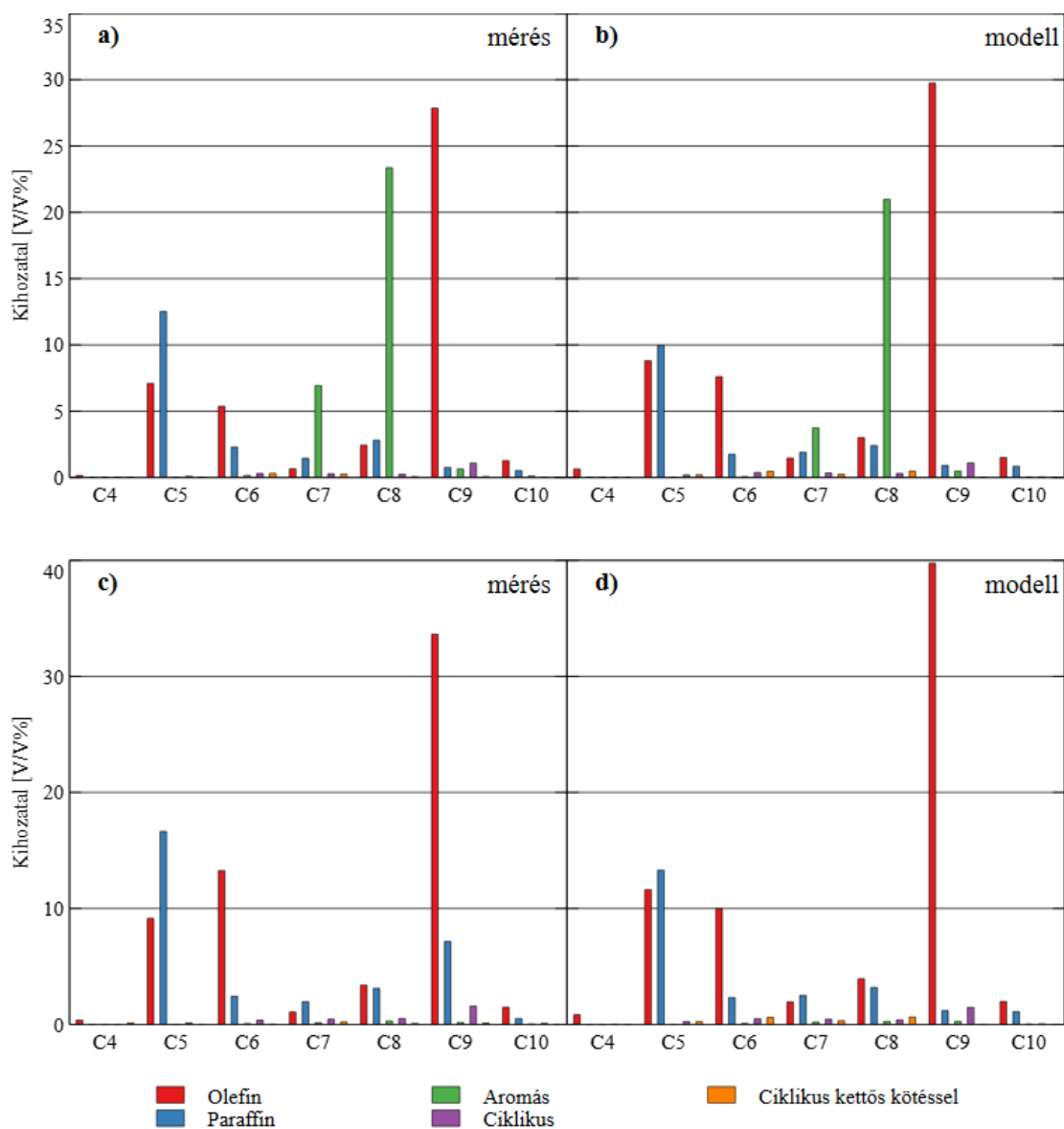
A B1-es kísérletsorozat eredményei egyértelműen rámutattak arra, hogy a választott alapanyagok alkalmasak lehetnek a szabványos benzint közelítő, vagy akár azzal megegyező minőségű olaj előállítására. Az eredmények ugyanakkor arra is rámutattak, hogy ehhez a PP/PS/PE hulladékok arányának megfelelő megválasztása, egy „receptúra” meghatározása kulcsfontosságú.

A pirolízis során keletkező olajok várható összetételének meghatározására elkészítettem egy modellt. A modell a PP, PS, LDPE és HDPE anyagokkal végzett kísérletek eredményeit veszi alapul. Elsősorban a GC-MS elemzések során kapott tömegarányokat dolgoztam fel, melyekből sűrűség adatok segítségével térfogatarányok számíthatók. A modell ezen felül számításba veszi a pirolízis és a desztilláció során várható hozamokat is.

A modell alapfeltevése, hogy az egyes alapanyagok együttes pirolízise során az egyes anyagok bomlástermékeinek összetételét nem befolyásolja számottevően a különböző anyagok jelenléte. Ez lehetővé teszi, hogy tetszőleges alapanyagösszetételből számítással előre meghatározható legyen a benzinfrakció összetétele, ami magában foglalja a komponensek minőségi és mennyiségi megoszlását is. Az így kapott adatok lehetővé teszik a különböző szénhidrogén komponensek szénatomszám szerinti megoszlásának, valamint vegyülettípus szerinti eloszlásának modellezését és predikcióját. Az eredmények validálásához két minta (B1MIX1 és B1MIX2) benzinfrakcióinak GC-MS elemzéséből származó adatokat használtam fel. A 29. ábra bemutatja a mért és a modell segítségével számított komponenseket, csoportosítva vegyülettípusok és szénatomszám szerint.

A modell nemcsak a vegyes alapanyagokból származó pirolízis olajok várható összetételének számítását teszi lehetővé, hanem gyors és részletes elemzést is biztosít az adatok feldolgozásával. Az EN 228-as benzinszabvány figyelembevételével a modellt kiegészítettem az oxigéntartalmú adalékanyagok (pl.: metanol, etanol, izopropil alkohol stb.) térfogat szerinti megadásának lehetőségével. Az adalékok hozzáadása után a végeredmény úgy kerül kiszámításra, hogy figyelembe veszi az oxigéntartalom tömegszázalékos értékét, amelyet a szabvány előír. A számított eredmények jó hasonlóságot mutatnak a két keverék eredményei alapján szerkesztett diagrammokhoz. Megfigyelhető, hogy a modell által számított esetekben jelen van egy kisebb C₄-es csúcs. Ez a HDPE és LDPE benzin frakciójában jelen levő kis molekulatömegű komponensekből adódik. Ezen felül látható, hogy a modell átlagosan több C₉-es olefint mutat, mely elsősorban a PP-ből származó 2,4-dimetil-1-heptén miatt volt.

Ezeknek megfelelően a PS-ből származó aromás vegyületek mennyiségét a mértnél kisebbre becsülte a modell.



29. ábra B1MIX1 (a) és B1MIX2 (c) benzín frakciók GC-MS eredményeiből készített megoszlások vegyülettípus és szénszám szerint, valamint ezek a modell alapján számított megfelelői (b, d).

Egy lényegesebb, ugyanakkor a kísérletek tervezésének szempontjából elhanyagolható különbség, hogy a modell rendre nagyobb olefin/paraffin arányt ad meg a valós mérési eredményekhez képest, kifejezetten a C₅ és C₉ csoportokban. Mivel az olefin értékek így is a szabvány által előírtaknál jóval magasabbak, a minták hidrogénezése mindenképp szükséges marad. Összesen a B1MIX1 esetében alifás vegyülettípus, mint alifás, aromás és ciklikus

vegyületek szerint átlagosan 4,33 V/V%, míg szénszám szerint átlagosan 1,47 V/V% eltérés tapasztalható a C₅-C₁₀ tartományban. A B1MIX2 esetén ugyanezek rendre 0,53 V/V% and 1,12 V/V%. A modell összehasonlítása valós mérésekkel megerősíti a feltételezést, hogy a műanyag hulladékok együttes pirolízise a 205 °C alatti forráspontú molekulákat érintőleg nem befolyásolja szignifikánsan az olaj minőségét a komponensek eloszlása tekintetében. Fontos továbbá megjegyezni, hogy a modell alkalmazása feltételezi, hogy ugyanazon reaktort alkalmazzuk azonos pirolízis feltételek mellett, és csak a beadagolt alapanyag arányaiban van különbség.

4.1.3. B2-es kísérletsorozat eredményei

A B2-es kísérletsorozat fő célja a szabványos minőséget minél jobban közelítő olajkeverék előállítása volt. Korábbi tapasztalatok alapján a műanyag hulladékok együttes pirolízise nem befolyásolja szignifikánsan a komponensek eloszlását a benzin frakcióban, így második kísérletsorozatban az egyes műanyag típusok hőbontását és desztillációját csak külön, anyag típusonként végeztem el a benzin frakciók előállításához. Ennél a kísérletsorozatnál a felhasznált alapanyagok LDPE esetén fóliából készült regranulátumok, HDPE esetén műanyag kupakok, PP és PS esetén pedig darált, használt elektronikai alkatrész szállítóalécák voltak. Habár nedvesség, hamu és illóanyag tartalomban eltérés volt (20. ábra és 21. ábrák) a korábban használt alapanyagokhoz képest, ez főleg a műanyagban jelenlevő inert adalékanyagoknak tudható be. A derivatográffal végzett mérések alapján kapott görbék (21. ábra) jellegben közel azonosak voltak a korábban használt alapanyagoknál tapasztaltakkal. A B2-es kísérlet sorozatban alapanyagonként több párhuzamos mérés készült, a kihozatali eredményeket a 6. táblázat tartalmazza. A B2-es kísérletsorozatban LDPE esetén 4, HDPE esetén 5, PP-nél és PS-nél pedig 3-3 párhuzamos mérést végeztem. Habár a szilárd/olaj/gáz kihozatalokban számottevő különbség van az első kísérletsorozatnál elért eredményekhez képest (27. ábra), ez főleg az alapanyagok inert töltőanyag tartalmának tudható be. Az olajhozamok szórása, valamint a B1 sorozattal összehasonlítva a csökkent benzinhozam, a kísérletekhez használt alapanyag mennyiséggel magyarázható. Míg a B1-es sorozatnál minden esetben 150 g alapanyag került felhasználásra, a második sorozatnál változó, ~200-330 g műanyagot használtam fel. Ennek hatását az olajhozamra kiválóan mutatja az LDPE kísérletek eredménye, ahol a legkisebb anyagmennyiség 202,9 g volt, és 74,77% olaj hozamot lehetett elérni, míg egy 271 g anyagmennyiséggel végzett kísérletnél a hozam 84,28% volt. Ugyanezeknél a méréseknél arányosan nagyobb benzinhozamot mutatott a 202,9 g LDPE-vel végzett mérés. A jelenség a

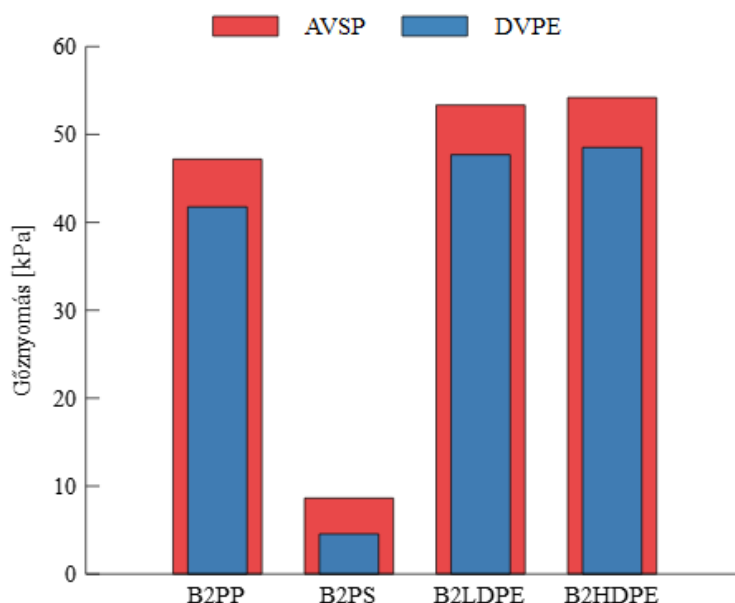
PS kivételével megfigyelhető minden anyag esetében. A megnövekedett olajhozam oka az lehet, hogy a nagyobb anyagmennyiségből hőbontás során egységnyi idő alatt több szénhidrogén keletkezik, mely esetben nagyobb nyomás, illetve nagyobb áramlási sebesség alakul ki a rendszerben. A primer hőcserélő ugyanakkora beállított hűtőlevegő térfogatáram és hőmérséklet mellett nem képes ugyanolyan hatékonysággal kondenzálni a nagyobb molekulatömegű szénhidrogéneket, így azok továbbjuthatnak a rendszeren. Ebből kifolyólag az alapanyag tömegéhez mérten kevesebb kis molekulatömegű szénhidrogén is képződik, tehát csökken a fajlagos benzinhozam.

6. táblázat B2-es kísérletsorozatból származó kihozatalok.

	Mértékegység	B2PP	B2PS	B2LDPE	B2HDPE
Szilárd	m/m%	9,61 ± 0,43	27,77 ± 0,25	1,45 ± 1,18	0,92 ± 0,08
Olaj	m/m%	72,14 ± 0,90	66,69 ± 0,66	79,1 ± 3,67	81,05 ± 2,61
Gáz	m/m%	18,26 ± 0,49	5,53 ± 0,41	19,45 ± 3,16	18,03 ± 2,58
Benzin	gbenzin/kgműanyag	366,8 ± 1,43	575,1 ± 1,71	306,4 ± 1,53	294,8 ± 0,65

Az illékonyság mérés eredményeit a 30. ábra tartalmazza. Az EN 228-as szabványban 45-60 kPa tartományban tekinthető megfelelőnek a nyári gőznyomás, a hidegebb éghajlatú tagállamok kivételével, ahol a felső határérték 70 kPa. Ezek alapján az LDPE és HDPE műanyagbenzinek megfelelnek a szabványnak 46,69 és 48,52 kPa DVPE értékekkel. A PP esetében a 41,76 kPa éppen a határérték alatt van, míg a PS esetében a 4,55 kPa a minimum érték csaknem tizede. A különbségek nem meglepőek, ha figyelembe vesszük a benzinek összetételét. Míg az LDPE és a HDPE esetében főleg az alacsonyabb forráspontú, C₅-C₇ molekulák dominálnak, PP esetén a fő alkotó 52,15 V/V%-ban a 2,4-dimetil-1-heptén, mely 134 °C-os forrásponttal rendelkezik, így alapvetően csökkenti a gőznyomás értéket. Hasonlóan a PS esetében is, a nagyobb forrásponttal rendelkező toluol és sztirol (13,43 és 75,72 V/V%) a két domináns komponens, melyek a kisebb forráspontú alifás vegyületeknél jóval kisebb illékonyságot eredményeznek. A keverék esetében is ezen vegyületek hatása érvényesül. Az LDPE és HDPE arányának növelésével ez az érték megfelelhet a szabvány előírásának. Az arányok változtatása mellett etanol hozzáadása is javíthat a gőznyomásértéken. Egy 2007-es tanulmányban [106] azt találták, hogy az etanol 2-10 V/V% történő hozzáadás ~7 kPa-al

növeli az üzemanyag gőznyomásértékét. A tiszta etanol gőznyomása a benzinénél jóval alacsonyabb ~16 kPa, ugyanakkor a szénhidrogénekkel azeotróp elegyet alkot. Az elegy gőznyomása így nőni fog [108]. Ez kisebb LDPE/HDPE arányok mellett is elegendő lehet, hogy a paraméter megfeleljen a szabványnak.



30. ábra B2PP, B2PS, B2LDPE és a B2HDPE minták mért ASVP és az abból számított DVPE értékei.

Az oktánszám az üzemanyagok kopogástűrő képességének leírására használt paraméter. Az összenyomott üzemanyag/levegő keverék idő előtti begyulladásával kapcsolatban ad információt, ami azért fontos, mivel az idő előtti begyulladás könnyen a motor meghibásodáshoz vezethet [109]. A szabványok két értéket, a RON-t (Research Octane Number) és a MON-t (Motor Octane Number) különböztetnek meg. Hagyományosan mind a két értéket méréssel határozzák meg.

A RON méréséhez referenciaüzemanyagot használnak, ismert RON értékkel. Ez alapvetően n-heptán és izooktán keveréke, mivel az n-heptán RON értéke 0-nak, az izooktáné 100-nak vehető. A referencia üzemanyagot ezután összehasonlítják a vizsgálni kívánt mintával egy teszt motorban. A mérés során beállított kompressziós arány mellett megfigyelhető az üzemanyag öngyulladása, ami összehasonlítható a referencia üzemanyagéval. A mérést az ASTM D2699 írja le [110]. A MON mérése hasonlóan teszt motorban történik. Mind a két

esetben aránylag nagy mintamennyiség (~2 liter) szükséges a mérések elvégzéséhez, mely előállítása a pirolízishez használt szakaszos üzemű reaktorban rendkívül időigényes, ugyanakkor léteznek számítási módszerek is a RON és MON értékek meghatározásához. A mért eredményekkel ellentétben a számítási módszerekhez szükséges a pontos összetétel ismerete, melyhez a GC-MS vizsgálatok megfelelő adatokat szolgáltatnak. Az összetétel mellett szükséges az egyes komponensek RON, MON értékeinek, illetve az alkalmazott modelltől függően a BRON (Blending Research Octane Number) és BMON (Blending Motor Octane Number) értékek ismerete, melyek figyelembe veszik az egyes komponensek kölcsönhatásait is. Az egyes műanyagbenzinek összetétele rendelkezésre állt, míg a vonatkozó RON, MON, BRON és BMON értékek nagy része (főleg C₈-as szénhidrogénig) fellelhetők voltak a szakirodalomban [111–115], valamint az ASTM STP 225-ös kutatási beszámolóban [116]. Érdekes megjegyezni, hogy a különféle számítási modellek, habár egyre komplexebbek, teljes mértékben nem képesek helyettesíteni a motoros méréssel történő meghatározást, mivel pontosságuk nem megfelelő. Ez a pontatlanság jobban érvényesül a pirolízis olajokból nyert benzin frakciók esetén. Ez egyrészt a hagyományos benzintől eltérő összetételből, másrészt abból adódik, hogy számos a műanyagbenzinekben jelenlevő komponens RON és MON értéke ismeretlen. A legtöbb összetett modell esetén a szénhidrogének arányán kívül figyelembe kell venni az egyes komponensek szerkezeti tulajdonságait is. A pirolízis olajok komponenseinek hiányzó adatai miatt viszont nem lehetséges az alkalmazásuk. Ennek okán egy egyszerűbb számítást alkalmaztam az egyes értékek meghatározására, melyet Nikolaou és társai [115] publikáltak:

$$RON_G = \sum_{i=1}^N K_i \cdot RON_i \cdot y_i \quad (3)$$

ahol y_i a komponensek térfogathányada, RON_i a hozzá tartozó oktánszám és a K_i egy súlyozási tényező, amely az alábbi képlettel számítható ki:

$$K_i = \frac{RON_i}{BRON_i} \cdot \frac{\sum_{i=1}^N y_i \cdot BRON_i}{\sum_{i=1}^N y_i \cdot RON_i} \quad (4)$$

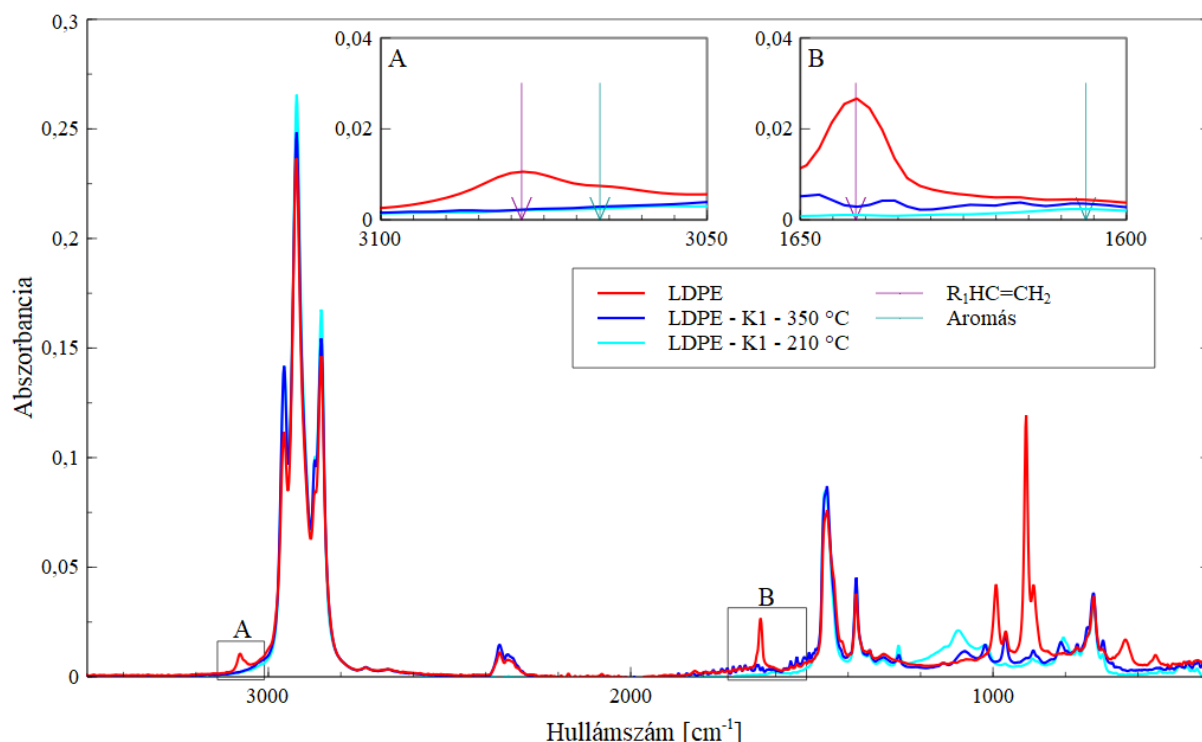
ahol a $BRON_i$ az adott komponenshez tartozó keverési oktánszám. MON meghatározására a képlet a megfelelő értékek behelyettesítésével szintén alkalmazható.

Az eredményeik alapján, melyhez GC-MS-el meghatározott összetételeket és a szakirodalomban fellelhető ON értékeket használtak, a számított oktánszámok ± 1 -el tértek el a mért eredményekhez képest. A képlettel számolt értékeket a 7. táblázat tartalmazza. A táblázatban a RON és MON értékek láthatóak, valamint azon komponensek térfogathányada melyekhez társítani lehetett RON, BRON, MON és BMON értékeket a szakirodalom alapján. Mint látható, még a referencia benzin esetén sem volt lehetséges az összes komponens azonosítása. Ezen felül a számítással kapott érték nagy mértékben eltér az elméleti 95-ös RON-tól.

7. táblázat Számított RON és MON értékek.

	RON	MON	Ismert térfogat [V/V%]
R.B.	72	64	98,6
B2PP	33	28	66,5
B2PS	114	102	99,5
B2LDPE	52	44	74,1
B2HDPE	51	42	75,3

Habár pontos értékek meghatározása nem lehetséges, mégis fontos információval szolgálnak ezek az eredmények. A HDPE és LDPE esetén, figyelembe véve a GC-MS eredményeket valószínűleg alacsonyabb oktánszám érhető el, mivel a fő komponensek lineáris olefinek. Hidrogénezés után ezek főleg normál paraffinok lesznek, melyeknek a legkisebb az oktánszámuk. Ez főleg a HDPE esetén jelenthet problémát, ugyanis az LDPE-ből származó benzinben több, a nagyobb oktánszámmal rendelkező, elágazódásokat tartalmazó szénhidrogén. A PP esetén a problémát a 2,4-dimetil-1-heptén jelenti, mivel C_9 szénszám felett az irodalomban egyáltalán nem található adat az oktánszámot illetően. Ugyanakkor feltételezhető, hogy ennek a komponensnek pozitív hatása van az oktánszámra, mivel hosszabb szénláncú, elágazásokat tartalmazó olefinként, vagy akár hidrogénezés után az ebből keletkező 2,4-dimetilheptán két elágazással rendelkező izoalkánként valószínűleg nagyobb oktánszámmal rendelkezik [112]. A PS esetében az aromás vegyületek jelenléte egyértelműen magas oktánszámot eredményez, ugyanakkor ez az olaj önmagában nem alkalmazható üzemanyagként.



31. ábra B2LDPE benzin, valamint 350 °C-on és 210 °C-on K1-es, 3 g/kg Pd tartalmú katalizátorral hidrogénezett B2LDPE benzin minták FTIR spektrumai.

A B2-es sorozatból származó benzinfrafrakciókat hidrogéneztem is az olefintartalom csökkentése érdekében. A hidrogénezés eredményességének gyors megállapítása érdekében FTIR (Fourier-Transzformációs Infravörös) spektroszkópiát használtam. Az LDPE benzinnel, valamint kettő, a 3 g/kg Pd tartalmú katalizátorral, eltérő hőmérsékleten végzett hidrogénezésből származó minták eredményeit a 31. ábra tartalmazza. A spektrumok alapján megállapítható a kiemelt „A” és „B” tartományok szerint a kettős kötést tartalmazó vegyületek csökkenése, különösen az alacsonyabb hőmérsékleten végzett hidrogénezésből származó mintánál. Az, hogy alacsonyabb hőmérsékleten jobb eredményt lehetett elérni, előnyös, mivel így kisebb az esetleges további bomlási folyamatok végbemenetelének valószínűsége. Az egyes műanyagtípusokból nyert benzinfrafrakciók mellett GC-MS elemzésre kerültek a hidrogénezett minták, valamint a külön benzinekből előállított három keverék. A B2MIX1, mely a modell alapján egy 40% LDPE-t, 20% HDPE-t, 25% PP-t és 15% PS-t tartalmazó alapanyagkeverékből nyerhető benzinnel megfelelő arányban tartalmazta az alapanyagokat, annak hidrogénezett mintája, valamint ezen olajok rendre, 20-80 V/V%-os keveréke.

A B1 és B2 sorozatból származó LDPE benzinek és utóbbi két hidrogénezett mintájának összetételeit vegyülettípusok szerint a 8. táblázat tartalmazza. Az eredmények alapján

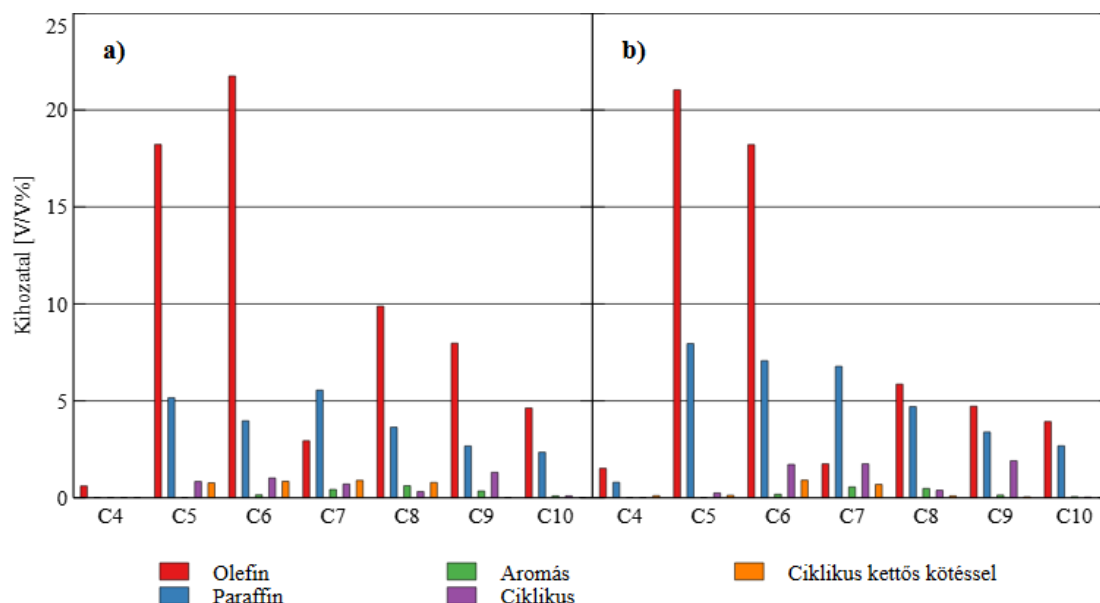
elmondható, hogy lényegi különbség a két sorozat között főleg az olefin/paraffin arányában fedezhető fel. A B1LDPE esetén a telített szénhidrogének 27,84 V/V%-ban vannak jelen, míg a B2LDPE-nél 37,26 V/V%-ban. Ennek oka visszavezethető a hozamoknál tapasztalt különbségre, a kísérletenként felhasznált alapanyagmennyiség miatt. Mivel nagyobb mértékben jutottak át a nagy molekulatömegű szénhidrogének a primer hőcserélőn, kevesebb tért vissza a reaktorba, ahol egy intenzív krakkolási folyamaton ment volna keresztül. A kevésbé intenzív krakkolás azt is eredményezi, hogy kevesebb nyílt láncvég képződik, így kisebb lesz az összes hidrogén veszteség. Habár ez pozitív jelenség, a benzin szabvány szerint még így is túl magas az olefinek aránya a termékben, így elkerülhetetlen a hidrogénezés. A két hidrogénezett mintát összehasonlítva a FTIR eredményekkel egyezések fedezhetőek fel az olefin tartalom csökkenését illetően. Mivel a 350 °C-on végzett mérés esetén 2,13% maradt, míg a 210 °C-on végzett esetben csupán 0,51%, elmondható, hogy a GC-MS eredmények is alátámasztják, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten végzett hidrogénezés az előnyösebb.

8. táblázat Az első és második kísérletsorozat LDPE benzin, valamint az utóbbiból származó két hidrogénezett minta összetételének összehasonlítása vegyülettípusok szerint.

	B1LDPE	B2LDPE	B2LDPEg350	B2LDPEg210
Katalizátor	-	-	K1	K1
Hidrogénezés hőmérséklete	-	-	350 °C	210 °C
Olefin [V/V%]	70,66	61,88	2,13	0,51
Paraffin [V/V%]	27,84	37,26	94,90	96,00
Aromás [V/V%]	1,50	0,86	2,97	3,49

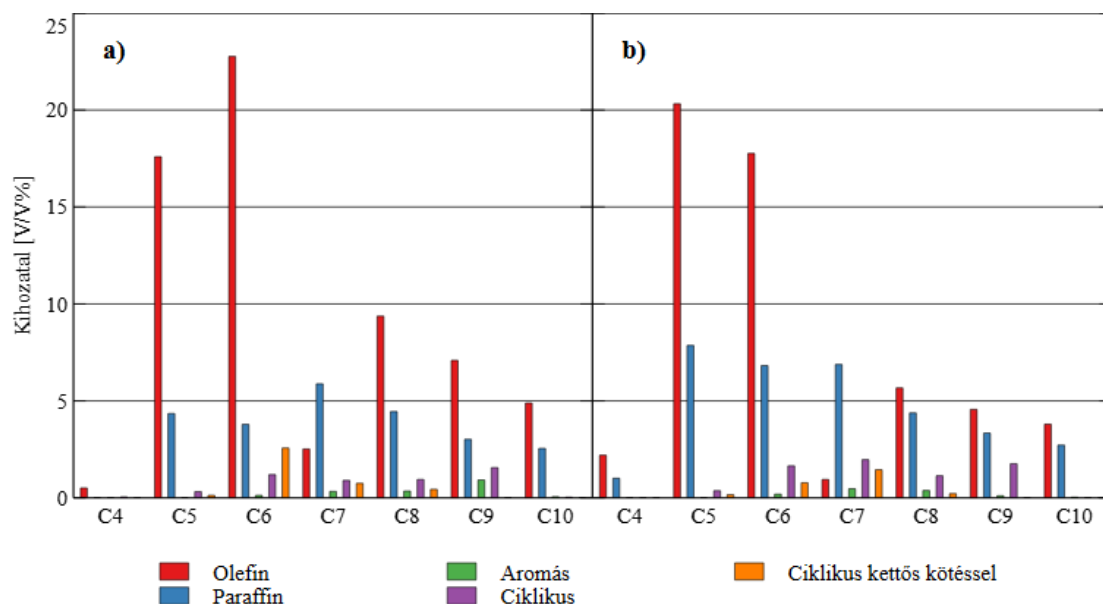
Vegyülettípuson túl érdemes szénszám szerinti összehasonlítást is elvégezni a két sorozat között, mivel ez az olefintartalmon felül nagyobb rálátást biztosít a pirolízis termékek minőségét illetően. Ezt az összehasonlítást tartalmazza a 32. ábra az LDPE benzinekre vonatkozóan. Habár sok hasonlóság fedezhető fel a két diagram között, érdemes megfigyelni, hogy a szénhidrogén megoszlás a B2LDPE esetén eltolódik a kisebb molekulatömegű szénhidrogének irányába, ahogy látható a C₇-C₉ szénszámú szénhidrogének arányának csökkenéséből. Kiemelt különbség, hogy a C₅ szénhidrogének a B2LDPE esetén meghaladják a C₆-os szénhidrogének mennyiségét. Ezáltal még hasonlóbb arányokat figyelhetünk meg a referencia benzinhoz

képest, aminél, ahogy a számított desztillációs görbéből is (28. ábra) leolvasható, szintén a C₅-ös szénhidrogéneknel tapasztalható egy nagyobb növekedés a görbén. Ennek az oka ugyancsak a pirolízis körülményeire vezethető vissza, ugyanis, a nagyobb olaj hozam, és kevésbé intenzív krakkolást, kiváltképp visszakondenzált szénhidrogének esetében kevesebb, a benzintartomány szélére jutó komponenst eredményezett (C₁₋₄ gáz és C₈₋₁₀ folyadék komponensek).



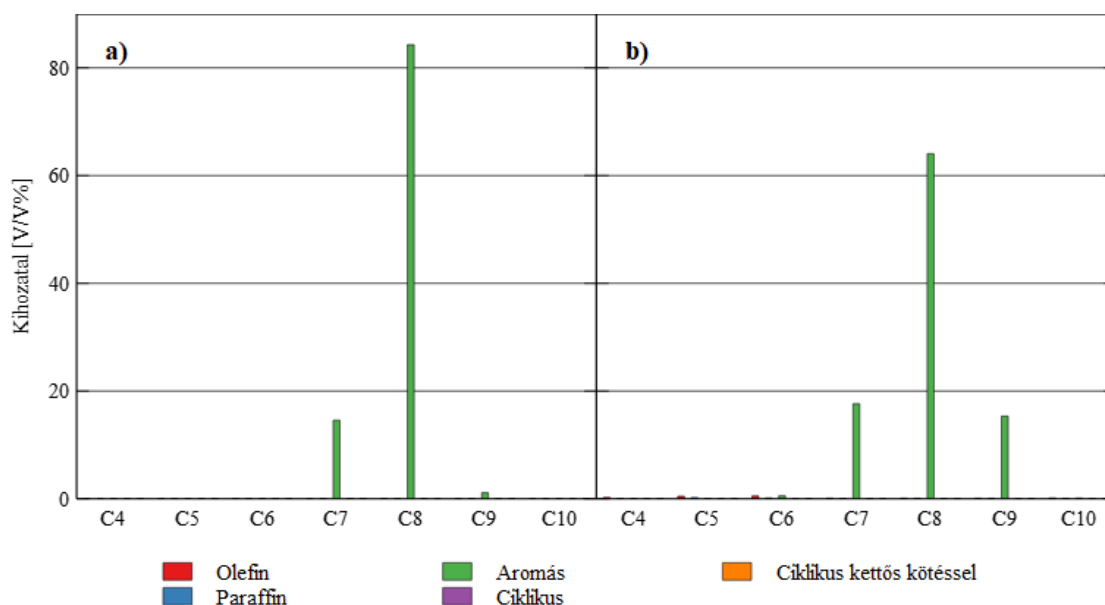
32. ábra B1LDPE (a) és B2LDPE (b) eredményeiből készített megoszlások vegyülettípus és szénszám szerint.

Hasonló összehasonlításban mutatja be a B1HDPE és a B2HDPE minták eredményeit 33. ábra. A HDPE-ből nyert benzinfrafrakciók esetében, hasonlóan az LDPE-nél tapasztaltaknál, megfigyelhető a komponensek arányának eltolódása a C₅-C₆-os szénhidrogének felé, valamint a B2HDPE minta esetén a paraffinok arányának növekedése is. Lényeges különbség a két olaj között csak a GC-MS eredmények részletes vizsgálatával fedezhető fel. Az LDPE-ből származó benzin minta esetében nagyobb arányban található elágazásokkal rendelkező szénhidrogén, ezzel szemben a HDPE olajában a lineáris molekulaszervezetű vegyületek dominálnak. Habár ez a szabványok legtöbb kritériumára nincs számottevő hatással, az elágazásokkal rendelkező szénhidrogének RON és MON értékei rendszerint nagyobbak a lineáris molekulákénál, így növelik az oktánszámot.



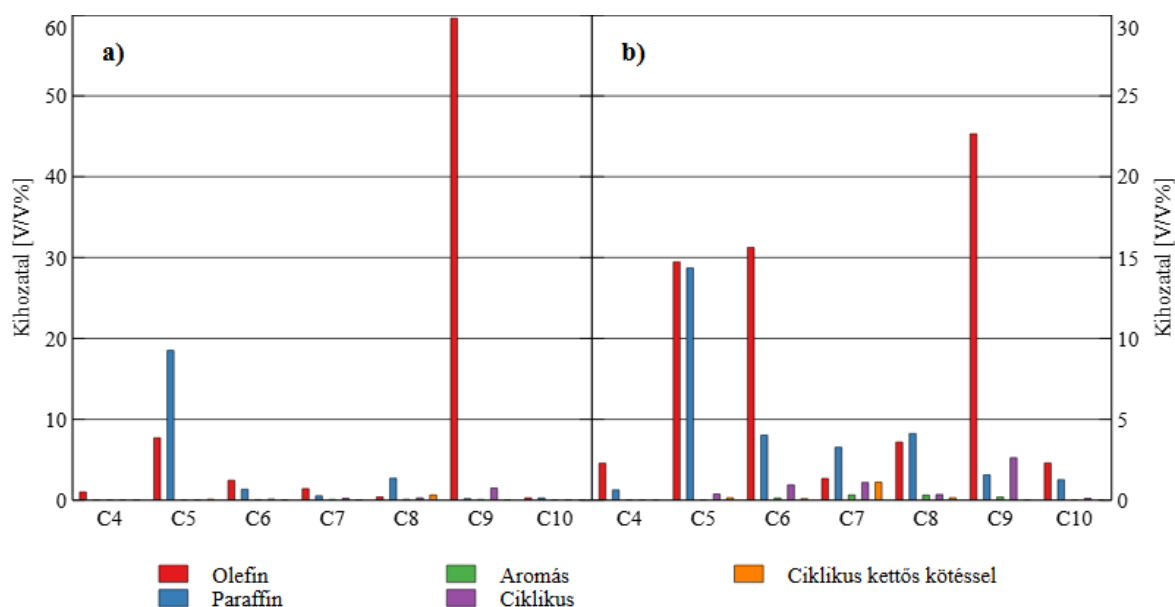
33. ábra B1HDPE (a) és B2HDPE (b) eredményeiből készített megoszlások vegyülettípus és szénszám szerint.

A 34. ábra mutatja be a B1PS és a B2PS benzín frakciók összehasonlítását szénszám és vegyülettípus szerint. A B2-es kísérletekből származó minta esetén továbbra is elmondható, hogy szinte csak aromás vegyületeket tartalmaz a termék, ugyanakkor azok minőségében eltérés tapasztalható.



34. ábra B1PS (a) és B2PS (b) eredményeiből készített megoszlások vegyülettípus és szénszám szerint.

Míg a B1PS esetén a fő komponensek, térfogatszázalékos megoszlást tekintve, 14,57 %-ban toluol, 5,26%-ban etilbenzol és 79,02%-ban sztirol, addig a B2PS-nél 17,63% toluol, 26,39% etilbenzol és 45,43% sztirol, valamint 10,08% izopropilbenzol is megtalálható. Habár még mindig a sztirol a domináns vegyület, nagyobb mértékben vannak jelen telített láncvégű aromás vegyületek is, mint az etilbenzol, valamint a C₉-es izopropilbenzol is megjelent. Az etilbenzol megnövekedett aránya nem jelent számottevő változást. Habár az R.B. mintában az aromás vegyületek főleg etilbenzol formájában vannak jelen, hidrogénezés hatására a sztirolból a vinil csoportok telítődésével ez a vegyület képződik. Az izopropilbenzol a toluol képződéssel függhet össze. Amennyiben a kötések a vinil csoportok polimerizációs kapcsolódási pontja helyett az aromás gyűrű és a vinil csoportok kapcsolódásánál szakadnak szét hőbontás közben, kialakulhat az említett szénhidrogén pár. A benzin szabvány szempontjából a nagyobb molekulatömegű aromás vegyület jelenléte nem jelent lényeges változást, ugyanis ezek az aromás vegyületek csak kis mértékben befolyásolják a legkritikusabb, desztillációs tulajdonságokat és a gőznyomásértékeket. Ettől eltekintve, mivel a toluol és az izopropilbenzol aránya közel 1:1 a (3)-as képlet alapján a RON és MON értékek nem változnak számottevően a sztirolhoz képest.

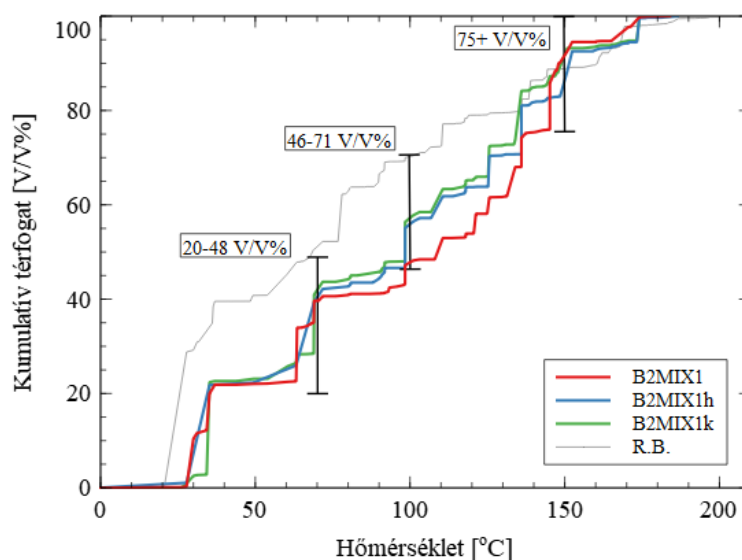


35. ábra B1PP(a) és B2PP (b) eredményeiből készített megoszlások vegyülettípus és szénszám szerint.

A 35. ábra a B1PP és a B2PP minták összehasonlítást tartalmazza. Továbbra is elmondható, hogy a PP tartalmaz a legnagyobb arányban kettős kötéssel rendelkező szénhidrogéneket a négy

alapanyagból nyert benzinek közül, ugyanakkor az összehasonlításból látható, hogy a B1PP esetén kiugróan nagy 2,4-dimetil-1-heptént jelentő C₉-es olefin érték kevesebb, mint felére csökkent, 53,57%-ról 19,26%-ra. A drasztikus csökkenés mellett érdemes kiemelni a C₆-os molekulák arányának növekedését. Ezek szerint a PP termikus bomlása során továbbra is elsősorban a polimerizációs kötés felbomlása preferált, ugyanakkor, mint az LDPE és a HDPE esetén is, a szénhidrogének eloszlása a kisebb szénatomszámú csoportok felé tolódott.

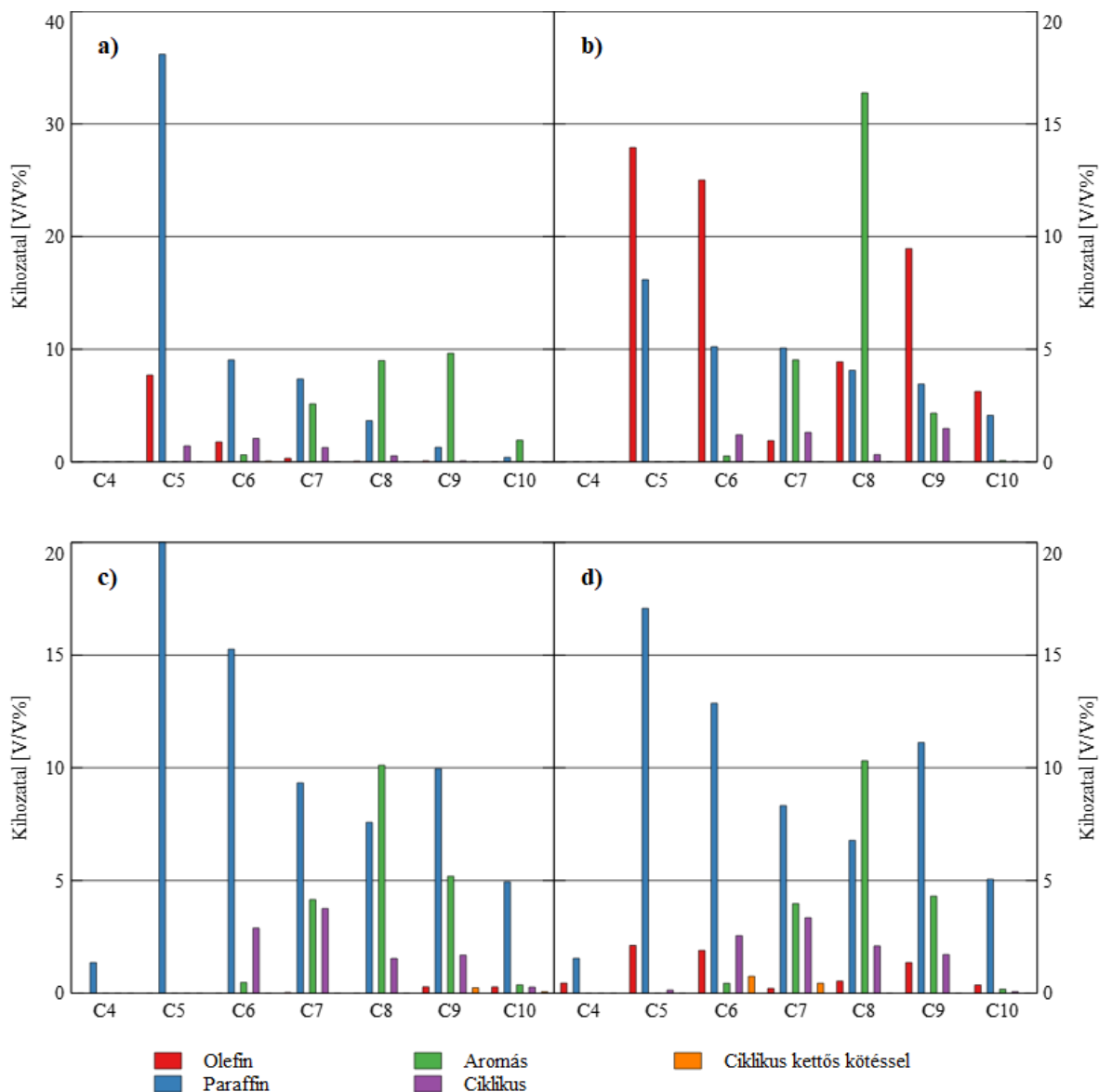
Összeségében az eredmények pozitívak, mivel előnyösebb és a referencia benzinhoz jobban hasonlító komponenseloszlások voltak mérhetők a B1-hez képest. A második mérésorozat benzinjeiből készített keverék is sokkal jobban közelít ahhoz, hogy megfeleljen az EN 228-as szabványnak. Az oktánszám esetén az aromás vegyületek mellett fontos a kettős kötést tartalmazó szénhidrogének jelenléte is, mivel ezek is növelik ezt az értéket. Ebből kifolyólag nem kívánatos a pirolízis benzinek olefintartalmának teljes konverziója. Ezért is lehet előnyös a B2MIX1k jelölésű minta, mely a B2MIX1 nyers és annak 210 °C-on hidrogénezett (B2MIX1h) mintájának keveréke. A három keverék számított desztillációs görbéit a 36. ábra mutatja be, összehasonlításban az R.B. mintával. Ahogy az ábrán látható, az EN 228-as desztillációs követelményeknek megfelel a benzinfrakciók keverékéből előállított minta.



36. ábra B2MIX1, B2MIX1h, B2MIX1k és az R.B. minta GC-MS eredményei alapján szerkesztett desztillációs görbék.

A görbe jellege is sokkal jobban hasonlít a referencia benzin lefutásához, köszönhetően a korábbi mintákhoz képest nagyobb mennyiségű C₅-C₇ szénhidrogének jelenlétének.

A hidrogénezés kisebb mértékben módosította a görbe lefutását, ugyanakkor ezek pozitív változást jelentettek, sokkal biztosabban teljesül a 100 °C-os desztillációs lépcső, mely a hidrogénezett mintákban a heptánnak köszönhető.



37. ábra R.B. (a), B2MIX1 (b), B2MIX1h (c) és B2MIX1k (d) eredményeiből készített megoszlások vegyülettípus és szénszám szerint.

A különböző vegyületcsoportok szénatomszám, és vegyülettípus szerinti összehasonlítása további információval szolgál. A B2MIX1 minták és az R.B. minta összehasonlítását a 37. ábra tartalmazza. A diagramok alapján megállapítható, hogy kis mértékű krakkolás végbemehetett a hidrogénezés során, erre utal a C₄-es szénhidrogének megjelenése mellett az aromás vegyületek eloszlásának megváltozása is a B2MIX1h és B2MIX1k minták esetében. Összehasonlítva a

referencia benzinből származó eredményekkel elmondható, hogy jobban közelítik a minták a szabványos üzemanyag eloszlását, mint a korábbi kísérletsorozatból származó minták, ugyanakkor még mindig nagyobb a C₆-C₁₀ szénhidrogének részaránya. Mindezek mellett olefin tartalom tekintetében az üzemanyag megfelel a szabványnak 8,14 V/V%-kal. Aromás vegyületeket összesen 19,20 V/V%-ban tartalmazott a minta. Mivel ez a 35 V/V% szabványos határérték alatt van, érdemes lehet növelni a PS arányát az alapanyagkeverékben, ezzel növelve az oktánszámot is, mivel a desztillációs paraméterek ezt még megengedik. A B2MIX1k, valamint ennek egy 10 V/V% etanol hozzáadásával nyerhető elegy (B2MIX1k+) számított értékeinek összehasonlítása az EN 228-as követelményekkel és az R.B. mintával a 9. táblázatban látható. A táblázatban zölddel kerültek jelölésre azok a paraméterek, melyek megfelelnek a szabványnak, pirossal melyek nem feleltek meg, szürkével azok az értékek melyek nem lettek meghatározva, és csillaggal jelölve szerepelnek a számítással meghatározott értékek. Az eredmények alapján a B2MIX1k minta a legtöbb paraméternek megfelel. A gőznyomás érték és az oktánszámok csak számítással lettek meghatározva. A számítások alapján a gőznyomás érték, valamint a RON és MON értékek nem teljesítik az előírásokat. Ugyanakkor az EN 228-as szabvány által megengedett etanol hozzáadása pozitív hatással bírhat ezekre az értékekre, kiemelten a gőznyomásra [106,108]. A számítások alapján, összehasonlítva az R.B. mintával, az etanol hozzáadásával az oktánszám kivételével minden paraméter megfelel az EN 228-as szabványnak, ugyanakkor a B2MIX1k+ minta esetén is, ahol 10 V/V% etanol hozzáadásával számoltam, a komponensek mindösszesen 73,5 V/V%-ához lehetett oktánszám és keverési oktánszám értékeket társítani. A fennmaradó szénhidrogének nagy részét a PP-ből származó 2,4-dimetilheptán, valamint 2,4-dimetil-1-heptén (etanol mellett 6,52 V/V%), valamint egyéb C₉-C₁₀ elágazásokkal rendelkező alifás komponensek teszik ki, melyek oktánszámai az irodalom alapján növelik a RON és MON értékeket [112]. Ólom- és kéntartalom esetében nem készült mérés, ugyanakkor a pirolízis gázban kénhidrogén nem volt kimutatható, valamint a GC-MS elemzés sem mutatott kén tartalmú vegyületet, ami arra utal, hogy ez a paraméter is teljesül, hasonlóan az ólom jelenléte is valószínűtlen. Összességében a mérési eredmények alátámasztják, hogy az EN 228-as szabvány számos előírása teljesíthető műanyag hulladékok pirolíziséből származó üzemanyagok esetén. A kritikus paraméter a hidrogénezés alkalmazásával ezek alapján nem az olefin koncentráció, hanem az oktánszámok. Ezek számítással történő összehasonlítása az R.B. mintával a C₉-es szénhidrogének ismeretlen referenciaértékei miatt nem lehetséges.

9. táblázat A B2MIX1k, B2MIX1+ és az R.B. minta összehasonlítása az EN 228-as szabvánnyal.

Paraméterek	Mérték egység	Határok				
		Min.	Max.	R.B.	B2MIX1k	B2MIX1k+
Kísérleti oktánszám		95	-	72*	49*	55*
Motor oktánszám		85	-	64*	46*	50*
Gőznyomás, nyári	kPa	45	60	-	39,92*	46,92*
Sűrűség (15 °C)	mg/cm ³	720	775	722	732	738*
Desztilláció:						
70 °C-ig elpárolgott	(V/V%)	20	48	50,32	40,94	36,85*
100 °C-ig elpárolgott	(V/V%)	46	71	70,15	56,37	60,73*
150 °C-ig elpárolgott	(V/V%)	75	-	88,79	87,94	89,15*
210 °C feletti maradék	(V/V%)	-	2	0,09	0	0*
Összetétel:						
Olefin	(V/V%)	-	18	10,06	6,93	6,24*
Aromás	(V/V%)	-	35	26,47	19,2	17,28*
Benzol	(V/V%)	-	1	0,75	0,43	0,39*
Oxigén	(m/m%)	-	3,7	3,23	0	2,05*
Etanol	(V/V%)	-	10	10	0	10*
Egyéb:						
Kén tartalom	mg/kg	-	10	-	-	
Ólom tartalom	g/l	-	0,005	-	-	

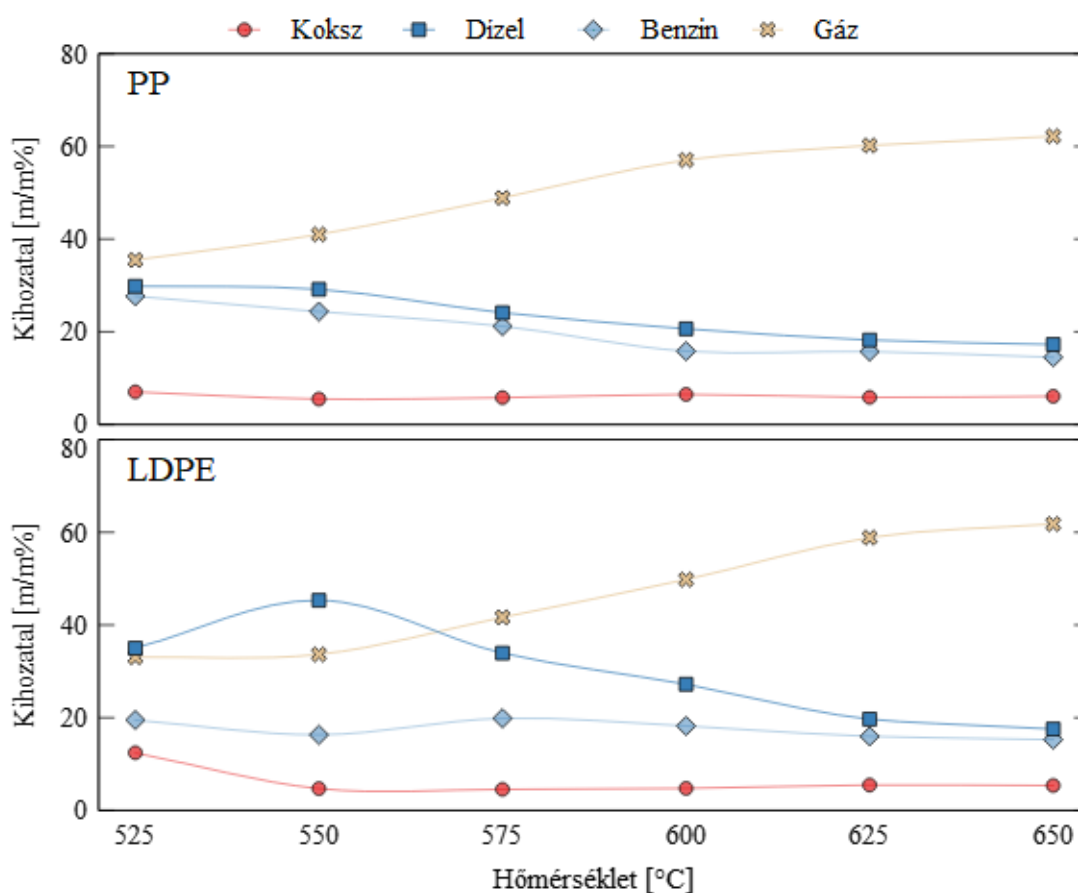
4.2. Folyamatos üzemű pirolízis reaktorról elért eredmények

A folyamatos üzemű pirolízisreaktorral lehetőség nyílt vizsgálni a hőmérséklet hatását a termékhozamokra és azok minőségére. A kísérletekhez a PP1, PP2, PP3 és az LDPE1 anyagokat használtam fel. A kísérletek további célja a pirolízis folyamat önfenntarthatóságának vizsgálata volt. Az önfenntarthatóság azáltal valósulhat meg, hogy a pirolízis során nyert, kis molekulatömegű, (C_1 - C_4) szénhidrogének eltüzeléséből felszabadítható hőenergia fedezni tudja a folyamat energiaszükségletét. Tapasztalataim szerint ennek eléréséhez a PP és PE anyagok szolgálnak a legjobb minőségű és legnagyobb hozamú gázzal (4. táblázat).

4.2.1. Anyag- és energiamérleg változása a pirolízis hőmérsékletének növelésével

A hozamarányok és a termékek minőségi változását vizsgáló mérősorozatok során a pirolízist 6-6 hőmérsékleten végeztem el, 525-650 °C között, 25 °C-os lépcsőkkel emelkedve. A termogravimetrikus analízis szerint (21. ábra) a kezdő 525 °C elegendő lehet mind a két anyag teljes bomlásához. A pirolízis hőmérsékletének emelésével intenzívebb krakkolási folyamatok mehetnek végbe, ami akár a folyékony és gáz halmazállapotú termékek minőségi romlását is eredményezheti. A kísérleteket 600 g/h adagolási sebességgel végeztem el. Az adagolás ezeknél a méréseknél, hogy az alapanyag megfelelően a reaktorba jusson, 20 percenként történt, majd a csiga működtetésével az anyag a T_3 -as pontig került behúzásra (24. ábra). A kezdeti felfűtés után minden hőmérséklet esetén 2 óráig tartott a mérés. Az 525 °C-ra történő felfűtés után egy órán keresztül adagoltam az alapanyagot. Ez idő alatt a rendszer hőmérséklete, és a pirolízisgáz hozamok stabilizálódtak. Ezt követően egy órán keresztül tartott az adatok rögzítése, a minták összegyűjtése és a gázminták elemzése. Az 1+1 órás mérések ezután minden hőmérsékleten ismétlődtek. A kísérletek során a benzin frakció növelését célzó reflux nem került alkalmazásra. A pirolízisből származó kihozatalokat a 38. ábra tartalmazza. Az ábrán megfigyelhető, hogy a LDPE esetén, 525 és 550 °C hőmérsékleteknél az olaj, azon belül kiemelten a dízel frakció, a trendtől eltérően kiugróan magas értéket mutat. Az olaj hozam növekedése mellett, hasonló éles esés figyelhető meg a pirolízis kokszt arányánál. A jelenség abból adódhat, hogy a LDPE nagyobb termikus stabilitással rendelkezik, mint a PP, így az 525 °C-os hőmérsékleten nem volt teljes a beadagolt alapanyag termikus bomlása. Az 550 °C-os és nagyobb hőmérsékleten végzett kísérletek esetén viszont végbement a beadagolt műanyag teljes bomlása, és a PP esetén tapasztalhatóhoz hasonló trend alakult ki a hozamokat tekintve. A hozamok alapján megfigyelhető a gáztermékek arányának folyamatos növekedése. Ez a hőmérséklet emelésével történő

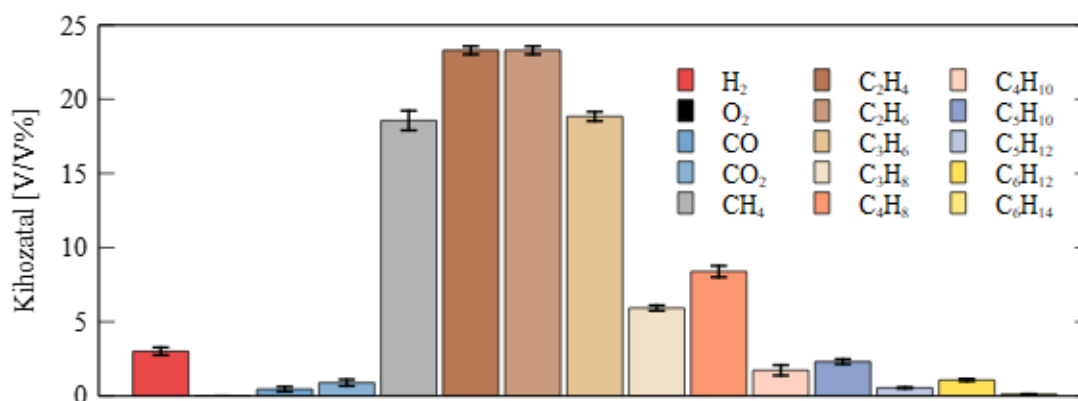
intenzívebb termikus hatás következménye, mely alapján a keletkező szénhidrogén komponensek összetétele folyamatosan a kisebb molekulatömegű vegyületek felé tolódik. Habár a PP esetén a pirolízis olajban levő benzin és dízel frakciók arányában csekély eltérés figyelhető meg a hőmérséklet emelésével, az LDPE esetén nagyobb hőmérsékleten nő a benzinfrakció aránya.



38. ábra PP és LDPE anyagokkal végzett kísérletek hozamai.

A növekedő gázhozam mellett, habár ígéretes a pirolízis folyamatok önfenntartását tekintve, fontos a gáz minőségét is vizsgálni. Tekintettel arra, hogy az adagolás 20 percenként történt, érdemesnek tartottam megvizsgálni a pirolízisgáz összetételének változását egy adott adagolási periódus alatt. Ezt mutatja a 39. ábra, amin LDPE-vel végzett kísérlet 525 °C-on történt adagolási periódusában vett 7 gázminta átlagai szerepelnek komponensekre bontva. Ahogy az ábrán látható, adott adagolási perióduson belül nem tapasztalható számottevő szórás, így egy tetszőleges időpontban vételezett minta is megfelelő a gázösszetétel jellemzésére. Az ezek alapján gyűjtött, PP-el végzett kísérletek során nyert gázok térfogatszázalékos megoszlásait és

az azokból számított égéshőket a 10. táblázat, míg a LDPE-vel végzett kísérletekből nyert gázokét a 11. táblázat tartalmazza. A PP-el végzett kísérletek során 525 °C-on 0,139 m³/h gázhozamot mértem, mely égetésével az égéshő alapján 12,46 MJ/h energia fejleszthető. A gáz fő komponensei a C₃ szénhidrogének voltak, 37,27 V/V%-kal, ezt követték a C₂ szénhidrogének 26,1 V/V%-kal majd 15,4 V/V% metán és 13,9 V/V%-kal C₄-es gázok. Ezen felül említésre méltó a 2,52 V/V% hidrogén tartalom is. A hőmérséklet emelése növelte a gázhozamot, ugyanakkor rontotta annak égéshőjét. A H₂ koncentrációja folyamatosan növekszik a hőmérséklet emelkedésével, 2,52 V/V%-ról (525 °C) 8,52 V/V%-ra (650 °C). Ez egyrészt hozzájárul az égéshő és a fűtőérték csökkenéséhez, továbbá magyarázza a többi gázkomponens esetében az olefinek arányának növekedését is, ugyanis a nagyobb hőmérséklet kedvez a hidrogén molekulalánccról történő leválásának. Megfigyelhető továbbá egy folyamatos csökkenés a C₂-nél nagyobb molekulatömegű szénhidrogének arányában is. Ezekből égéshő tekintetében a legfontosabb a propén csökkenése, 32,8 V/V%-ról (525 °C) 18,3 V/V%-ra (650 °C). Összeségében a gázösszetétel változása az égéshő esetén 14,56%-os, míg a fűtőértéket nézve 24,8 %-os csökkenéssel járt a pirolízis hőmérsékletének 525 °C-ról 650 °C-ra való emelésével.



39. ábra LDPE 525 °C-on végzett mérés adagolási periódusában vételezett gázminták átlagos komponens hozamai.

Az egységnyi gázmennyiségből felszabadítható energia mennyisége csökkent, ugyanakkor érdemes figyelembe venni a gázhozamokat is, melyek növekedést mutattak a hőmérséklet emelkedésével. A gázhozammal összevetve égéshő alapján 650 °C-on összesen 23,76 MJ/h a fejleszthető energia mennyisége, ami összesen 90,69%-os emelkedést jelent. LDPE esetén,

hasonlóan az PP-hez, az 525 °C-on végzett kísérlet eredményezte a legnagyobb égéshővel rendelkező gázt.

10. táblázat PP-vel végzett kísérletsorozat gázhozamainak összetételei és energiatartalmai.

		525 °C	550 °C	575 °C	600 °C	625 °C	650 °C
Térfogat- áram	m³/h	0,14	0,16	0,20	0,24	0,27	0,30
H₂	V/V%	2,52	2,99	4,49	5,57	6,60	8,52
O₂	V/V%	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CO	V/V%	n.d.	n.d.	0,25	0,36	0,53	0,65
CO₂	V/V%	0,93	0,60	0,50	0,37	0,43	0,21
CH₄	V/V%	15,4	15,6	20,3	22,6	24,0	29,0
C₂H₆	V/V%	14,7	13,2	13,1	12,8	14,9	14,1
C₂H₄	V/V%	11,4	11,0	11,5	11,8	15,0	15,5
C₃H₈	V/V%	4,47	4,30	3,94	3,71	3,52	2,82
C₃H₆	V/V%	32,8	30,8	25,6	23,7	21,5	18,3
C₄H₁₀	V/V%	0,80	0,83	0,79	0,84	0,72	0,50
C₄H₈	V/V%	13,1	15,2	14,7	14,9	11,4	9,18
C₅H₁₂	V/V%	2,32	2,79	2,07	1,58	0,64	0,42
C₅H₁₀	V/V%	0,82	1,60	1,59	1,39	0,71	0,67
C₆H₁₄	V/V%	0,01	0,02	0,02	0,04	0,02	0,00
C₆H₁₂	V/V%	0,73	1,07	1,15	0,34	0,03	0,13
Égéshő	MJ/m³	92,2	91,7	87,4	85,8	83,3	78,8
Fűtőérték	MJ/m³	79,1	78,9	72,3	69,6	66,3	59,5

A PE-ből nyert gázban nagyobb, 38,1 V/V% arányban voltak jelen C₂ szénhidrogének, ezt követték 24,73 V/V%-kal a C₃ molekulák, majd 18,6 V/V%-kal a metán. A C₄ és C₅ szénhidrogének tekintetében is kisebb hozamot lehetett elérni, ugyanakkor több, 3,01 V/V% hidrogén fejlődött és kisebb olefin arány volt tapasztalható. A hőmérséklet emelésével ugyanúgy a gáz minőségi romlása volt tapasztalható, mint a PP esetén, habár a csökkenés ezúttal a C₃-nál nagyobb szénhidrogének esetén volt szignifikáns. Összehasonlítva, PP-ből nyert C₃ szénhidrogéneknel, 525-650 °C között 43,22% csökkenés volt tapasztalható, míg az

LDPE-nél 17,88%. A PP-hez képest a metán és a C₂ szénhidrogének alakulása is változó. Metán esetén PP-nél 89,18%-os növekedés volt tapasztalható, ez LDPE-nél 41,48%.

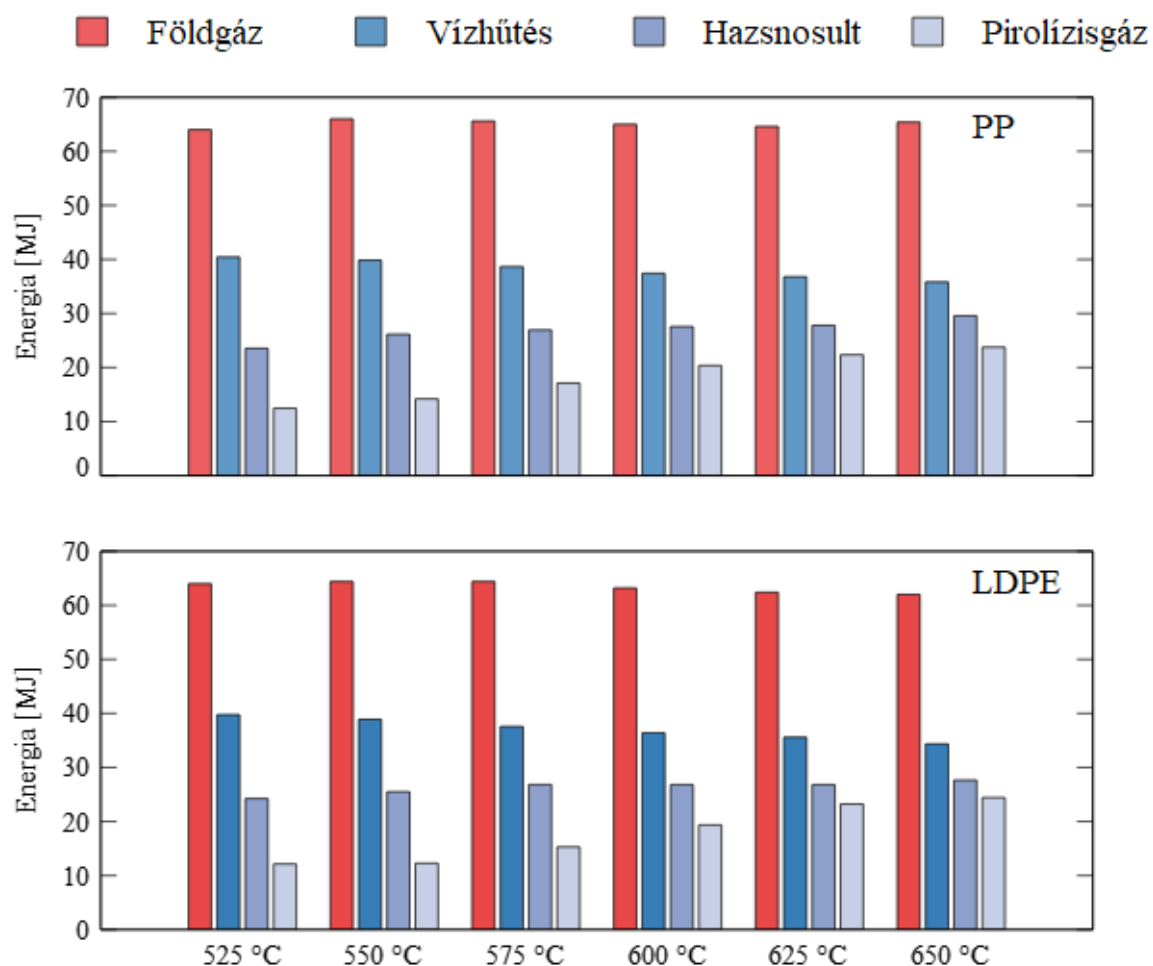
11. táblázat LDPE-vel végzett kísérletsorozat gázhozamainak összetételei és energiatartalmai.

		525 °C	550 °C	575 °C	600 °C	625 °C	650 °C
Térfogat- áram	m³/h	0,14	0,14	0,18	0,24	0,29	0,30
H₂	V/V%	3,01	4,05	4,87	5,78	7,08	6,85
O₂	V/V%	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	n.d.
CO	V/V%	0,46	n.d.	0,19	0,30	0,42	0,45
CO₂	V/V%	0,90	1,26	1,02	0,79	0,72	0,35
CH₄	V/V%	18,6	18,1	19,0	23,9	26,8	26,3
C₂H₆	V/V%	14,8	13,7	13,3	13,8	13,4	12,7
C₂H₄	V/V%	23,3	23,7	23,8	25,9	25,0	26,4
C₃H₈	V/V%	5,93	5,28	4,40	3,52	2,86	2,65
C₃H₆	V/V%	18,8	19,1	19,5	18,1	17,2	17,7
C₄H₁₀	V/V%	1,73	1,55	1,24	0,72	0,52	0,50
C₄H₈	V/V%	8,39	8,76	8,62	5,70	4,96	4,99
C₅H₁₂	V/V%	0,55	0,59	0,47	0,19	0,13	0,13
C₅H₁₀	V/V%	2,32	2,51	2,29	0,97	0,68	0,73
C₆H₁₄	V/V%	0,13	0,14	0,12	0,03	0,02	0,03
C₆H₁₂	V/V%	1,08	1,26	1,14	0,30	0,21	0,22
Égéshő	MJ/m³	87,2	86,4	85,1	82,1	79,5	79,9
Fűtőérték	MJ/m³	72,6	71,9	70,4	65,1	61,1	62,0

A C₂ szénhidrogéneket nézve PP-nél 13,71%-os növekedés volt szemben az LDPE esetén tapasztalható 2,84%-os növekedéssel. A jelenség, hasonlóan az olajokban lévő komponensek eloszlásához a molekulaszervezetből ered. A PP-nél nagyobb hőmérsékleteken preferenciálisan válhat le a molekulaláncon lévő, kisebb kötési energiával rendelkező metilgyök, míg LDPE esetén továbbra is a véletlenszerű törés a domináns reakció. A H₂ koncentrációja ebben az esetben is folyamatosan növekszik a hőmérséklet emelkedésével, 3,01 V/V%-ról (525 °C) 6,85 V/V%-ra (650 °C), ezzel együtt hasonlóan a PP-hez, nő az olefinek aránya a gázban.

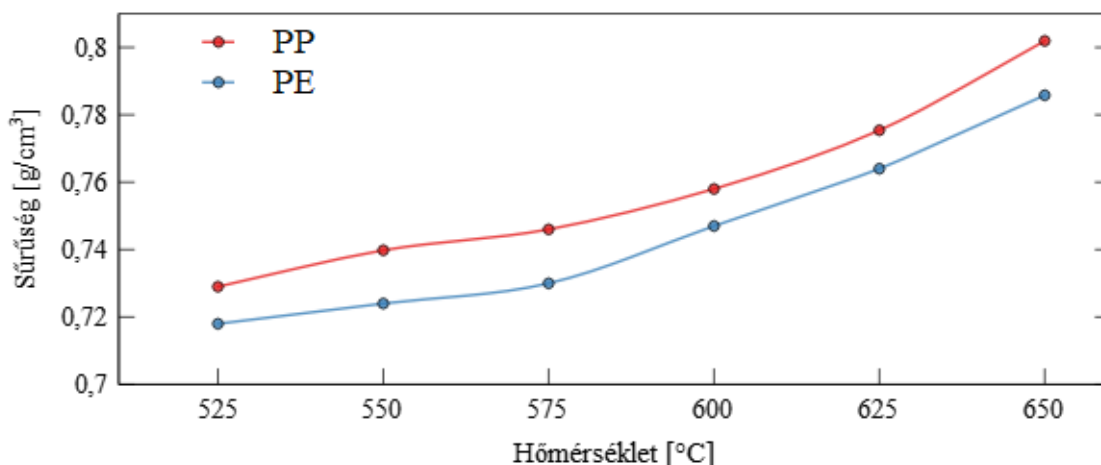
Égéshő és fűtőérték tekintetében az 525 °C-on mért gázösszetétel alapján az LDPE 5,41%-kal kisebb égéshővel és 8,21%-kal kisebb fűtőértékkel rendelkező gázt eredményezett hasonló 0,139 m³/h gázhozam mellett, ami égéshő alapján 12,13 MJ/h energiát jelent. 650 °C-on égéshő alapján a gázból fejleszthető energia 24,43 MJ/h volt, ami 101,40%-os növekedést jelent. Habár az elmondható, hogy alapvetően PP pirolízise jobb minőségű gázt eredményez alacsonyabb hőmérsékleten, 650 °C-on égéshő és fűtőérték tekintetében is az LDPE-ből származó gáz kedvezőbb.

A pirolízis hőmérsékletének emelésével tehát nagyobb gázhozam érhető el, annak minőségi romlásával. Ezzel együtt a gáz jelentette energiamennyiség növekedése nem lineáris a hőmérséklet emelésével, ahogy azt a 40. ábra mutatja, feltüntetve az adott mérési periódusokban a reaktor fűtésének energiaigényét is.



40. ábra PP és LDPE anyagokkal végzett kísérletek energiamérlege, valamint a fejlődött pirolízisgázzal nyerhető energiamennyiségek.

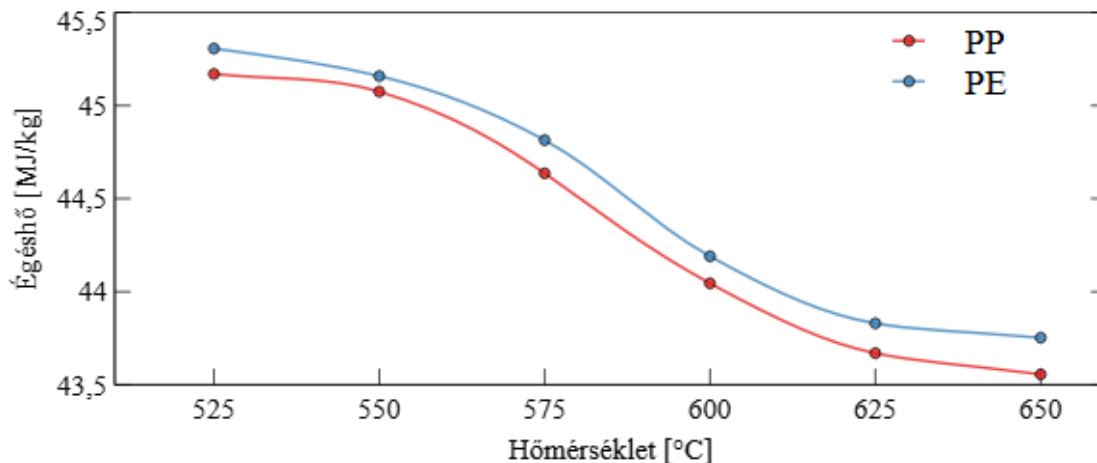
A kezdeti 525 °C-on a PP és LDPE pirolízisével nyert gázok a földgáz által bevitt összes energia 19,47 és 18,96%-át tették ki. A hőmérséklet emelésével LDPE esetében 575 és 600 °C-on ezek az arányok 26,10 és 31,33% voltak, míg 650 °C-on 36,33%. Hasonló trend figyelhető meg LDPE esetén, ahol 575 és 600 °C-on 23,74 és 30,64% volt a pirolízisgáz által fedezhető arány, 650 °C-on pedig 39,40%. Az eredmények rámutatnak, hogy gáztermelés szempontjából a ~600 °C ideális a befektetett és a gáz által visszanyerhető energiák arányának szempontjából. Érdekes figyelembe venni, továbbá a reaktor fűtésére hasznosult energiamennyiségeket is. Ebben az esetben 600 °C-on a PP az energiaigény 63,54%-át, míg az LDPE 72,23%-át volt képes fedezni. Ezek alapján a feltüntetett üzempáraméterek mellett PP és LDPE műanyagok használatával a teljes bevitt energiamennyiségre vonatkozóan, 600 °C-on ~2000 g/óra alapanyag felhasználása szükséges, míg, ha a reaktor fűtésére hasznosult energiát vesszük alapul, ~850 g alapanyag is képes megfelelő mennyiségű és minőségű gáz termelésére. Ezzel együtt érdemes megjegyezni, hogy az alkalmazott reaktor egy kísérleti berendezés. Ebből kifolyólag a reaktor fűtésére fordítandó tüzelőanyag mennyisége csökkenthető a tüzelés optimalizálásával, mint az égési levegő előmelegítésével, a hőveszteségek csökkentésével, valamint a hőátadás hatásfokának növelésével.



41. ábra PP és LDPE anyagokból nyert olajok benzinfrafrakcióinak sűrűség értékei a hőmérséklet függvényében.

A gáz által nyerhető energia mellett érdemes továbbá az olaj minőségét is vizsgálni. A gázok esetén tapasztalható növekvő hidrogén mennyiség, az olefinek arányának növekedésével jár, ugyanakkor az aromástartalom növekedését is indikálhatja az olajban. Hasonlóan a PVC bomlásához (13. ábra) PP és LDPE esetén is a molekulaláncról leszakadó hidrogének következtében aromás szénhidrogének képződhetnek. A benzinben található alifás

komponensek jellemzően $0,64\text{--}0,75\text{ g/cm}^3$ sűrűséggel rendelkeznek, míg ezen a tartományon az aromás vegyületek $0,8\text{ g/cm}^3$ -nél nagyobb sűrűséggel bírnak [117]. Ezzel az ismerettel könnyen eldönthető, hogyan változott a termelt olaj minősége, komponenseloszlás tekintetében a hőmérséklet emelésének hatására a sűrűség mérésével. Ezeket az eredményeket a 41. ábra szemlélteti. A benzinfrafrakciók esetén mind a két anyagból származó olajok hasonló változásokon mentek keresztül. 525 °C -nál a PP $0,729\text{ g/cm}^3$, míg a LDPE $0,718\text{ g/cm}^3$. A különbség a kettő között szintén az anyagok molekulaszervezetéből, és ez által a bomlástermékek eltéréséből ered. A PP bomlásából nagyobb valószínűséggel származnak elágazással rendelkező szénhidrogének, melyek sűrűsége nagyobb a lineáris molekulákénál [117]. Ezzel együtt a kezdeti hőmérséklet esetén a sűrűség alapján főleg alifás szénhidrogének képződhetnek a benzin tartományban. Mind a két esetben megfigyelhető továbbá, hogy a hőmérséklet emelkedésével drasztikusan nő a sűrűség, 650 °C -nál már $0,802$ és $0,786\text{ g/cm}^3$ volt rendre a PP és LDPE benzineknél. Ezek az értékek az aromás tartalom növekedésére utalnak. Amennyiben üzemanyagelőállítás a folyamat célja, úgy ez hátrányos is lehet, ugyanis benzolképződés esetén annak mennyisége meghaladhatja az EN 228-as szabványban maximalizált $1\text{ V/V\%}$ -ot.

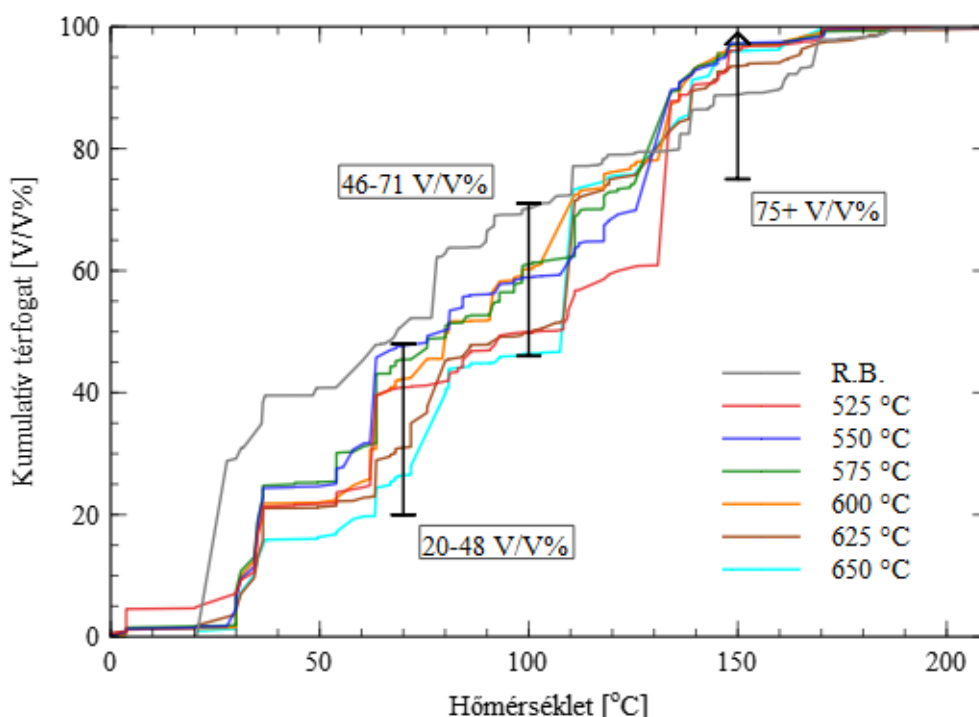


42. ábra PP és LDPE anyagokból nyert olajok benzinfrafrakcióinak égéshője a hőmérséklet függvényében.

A sűrűség növekedésén felül aromás vegyületek arányának növekedésére utal a műanyagbenzinek égéshője is. Irodalmi értékek alapján a benzintartományban levő szénhidrogének közül legjobb fűtőértékkel a lineáris alkánok rendelkeznek. Ezeket követik az elágazással rendelkező alkánok, ebben a sorrendben az alkének, a ciklikus szénhidrogének, majd az aromás vegyületek [111]. A PP és LDPE benzinfrafrakciók égéshőit a 42. ábra mutatja

be. Égэшőк esetében, hasonlóan a sűrűséghez, ugyanaz a trend figyelhető meg a két anyag esetén. Az LDPE minták rendre nagyobb égэшőт mutattak, ami alátámasztja, hogy az olajokban több alifás vegyület található, mint a PP mintákban. A PP esetén az égэшő csökkenése 525-ről 650 °C-ra 1,61 MJ/kg, míg LDPE esetén 1,55 MJ/kg volt, ami 3,57 és 3,43%-os csökkenést jelent. Továbbá, hasonlóan a gázok esetén meghatározott égэшőкhöz, a legnagyobb minőségi változás 575 és 600 °C között volt tapasztalható.

A sűrűség és az égэшő fontos információkkal szolgál a pirolízisolaj minőségét tekintve, ugyanakkor a benzinfrafrakciókban található komponensek eloszlásának változása csak GC-MS analízissel tárható fel részletesen. Üzemanyag célú felhasználás szempontjából fontos a forráspont szerinti eloszlás. Ezeket az eloszlásokat PP, és LDPE tekintetében a GC-MS eredmények alapján szerkesztett desztillációs görbék mutatják be a 43. és 45. ábrák összevetve az EN 228-as szabvány desztillációs paramétereivel. PP esetén, eltérően a szakaszos üzemű reaktorból származó B1PP eredménnyel, az összes EN 228-as desztillációs követelmény teljesül. Ez elsősorban a mintában található 2,4-dimetil-1-heptén komponens kisebb arányának köszönhető. Az említett komponens 525 °C-on 26,89 V/V% volt, ami a hőmérséklet emelésével drasztikusan csökkent, 650 °C-on a benzinfrafrakció térfogatának már csak 7,26 %-át tette ki.

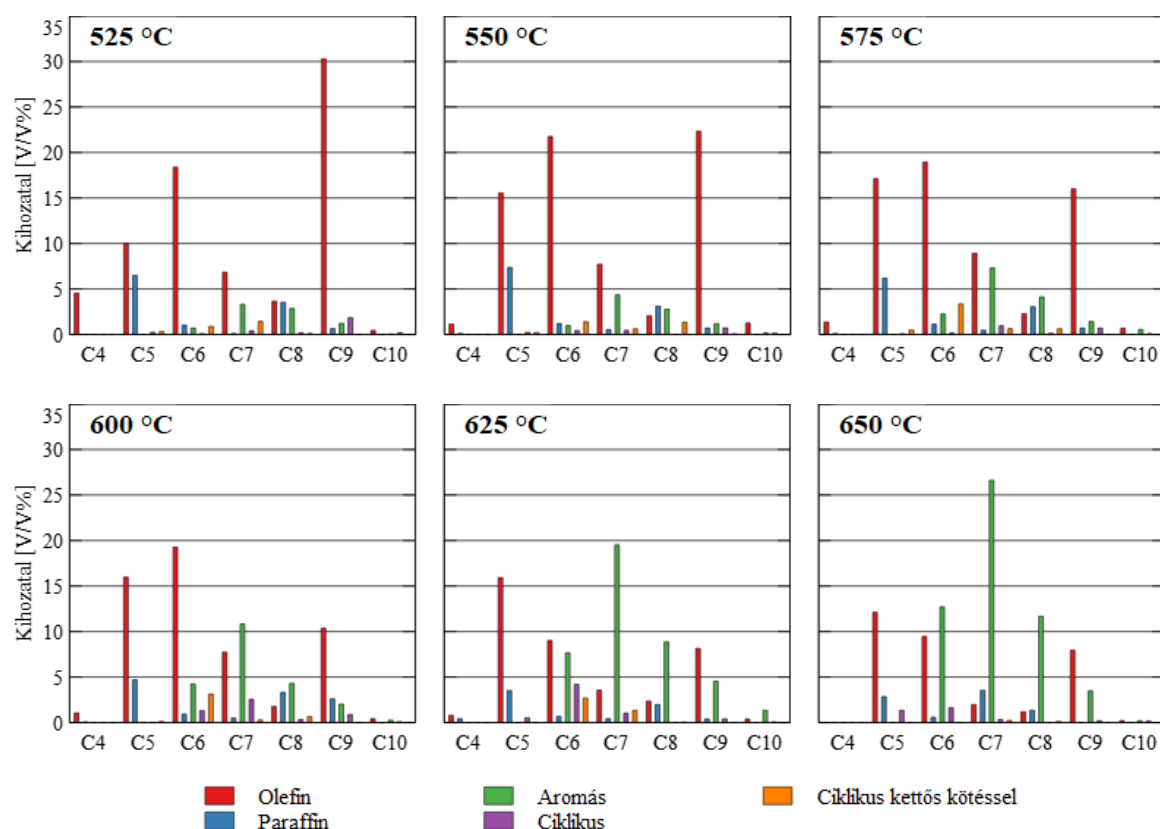


43. ábra PP-vel végzett pirolízis kísérletek benzinfrafrakcióinak GC-MS eredményei alapján szerkesztett desztillációs görbék.

A komponensek eloszlásában forráspont szerint a GC-MS eredmények alapján megállapítható, hogy a hőmérséklet emelése kedvez a kisebb forráspontú szénhidrogének keletkezésének a benzin tartományban. A 550-575 °C közötti tartományt vizsgálva általános növekedés figyelhető meg a 100 °C alatti forráspontú komponenseknél. Ezzel szemben a 600-650 °C között végzett kísérletek esetén a hőmérséklet növelésével a 100-150 °C közötti tartomány felé tolódik el a képződött szénhidrogének aránya, ami több másodlagos, ciklikus és aromás vegyületek képződését eredményező reakció lejátszódását jelenti.

A számítással meghatározott desztillációs görbe mellett a komponensek eloszlását a vegyülettípus és szénszám szerinti megoszlással érdemes jellemezni, melyek a PP-vel végzett kísérletre vonatkozóan a 44. ábrán szerepelnek. 525 °C-on 85,76 V/V% alifás vegyület keletkezett, melynek döntő része (74,17%) olefin volt. Ezen belül is kiugró érték a PP-re jellemző 2,4-dimetil-1-heptén (C₉) 26,89 V/V%-kal. A minta további 8,39 V/V%-a aromás vegyületet tartalmazott. Ezen belül a fő komponens a toluol, 3,31 V/V%-kal, a többi komponens, kisebb arányokban főleg etilbenzol, sztirol, izopropilbenzol és xilol. Üzemanyag célú felhasználás szempontjából a leglényegesebb aromás vegyület a benzol, 0,70 V/V%-ban volt jelen, ami alapján teljesül az EN 228 legfeljebb 1 V/V%-os benzoltartalom előírása. A benzinfrafrakció maradék térfogathányadát ciklikus szénhidrogének tették ki. 550 °C-on az alifás komponensek 0,92%-kal csökkentek. A 43. ábráról leolvasható eltolódás itt a kisebb (C₅-C₆) szénatomszámú komponensek növekedésén látható, ami elsősorban a domináns 2,4-dimetil-1-heptén csökkenésével jár (19,75%). Ez a benzin szabvány szempontjából előnyös változás, ugyanakkor a megnövekedett aromás tartalom (9,48%) esetén, habár továbbra is a toluol a domináns vegyület (4,34%), a benzol tartalom 0,98 V/V%-ra nőtt, mely épp a határérték alatt helyezkedik el. 575 °C-on az alifás komponensek térfogataránya 76,96 V/V%-ra csökken, míg az aromás mennyiség 15,67 V/V%-ra nő. Az aromás komponensek arányának növekedése alapvetően előnyös üzemanyag célú felhasználás szempontjából, ugyanakkor a minta benzol tartalma ezen a hőmérsékleten 2,25 V/V% volt, ami már magasban a szabványos határérték felett van. Az aromás tartalmon kívül a ciklikus vegyületek aránya is 7,22 V/V%-ra nőtt, melynek nagy része a C₆-C₇ tartományban helyezkedik el. A hőmérséklet további emelésével egyre nagyobb mértékben csökken az alifás vegyületek aránya, ezzel együtt nő elsősorban az aromás, másodsorban a ciklikus szénhidrogének koncentrációja. 600 °C-on 68,74 V/V% alifás mellett 21,67 V/V% aromás és 9,36 V/V% ciklikus vegyület volt található a mintában. A benzol tartalom az előző hőmérsékletéhez képest majdnem megkétszereződött, 4,24 V/V%-ra, míg az aromás tartalom nagy részét továbbra is a toluol tette ki, 10,83 V/V%-kal. 625 °C-on az alifás

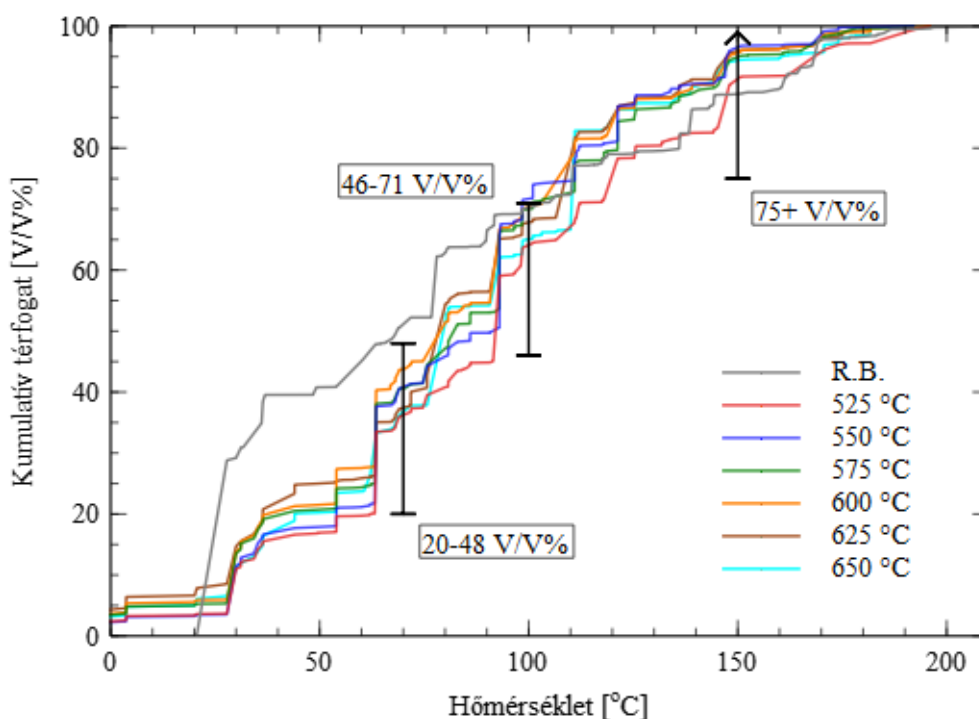
tartalom 47,62 V/V%-ra csökken, 41,93 V/V% aromás és 10,34 V/V% ciklikus arányok mellett, 7,65 V/V% benzol tartalommal. Ezen a hőmérsékleten ugyanakkor változik a szénatomszám szerinti megoszlás, kiemelkedő ugrás tapasztalható a C₈-C₉ aromás vegyületek tekintetében. Habár az aromás vegyületek 19,51 V/V%-át a toluol teszi ki, a C₈ xilol, sztirol, etilbenzol vegyületek aránya 8,86 V/V%-ra nőtt, míg a C₉ aromás komponensek 4,54 V/V%-ot tettek ki. Ezek között szignifikáns, 0,81 V/V% mennyiségben megjelent az indén nevű policiklusos aromás vegyület is. 650 °C-ra emelve a pirolízis hőmérsékletét a mintában 32,93 V/V% alifás, 54,67 V/V% aromás és 4,08 V/V% ciklikus vegyület volt megtalálható. A benzol tartalom 12,75 V/V%-ra nőtt, a toluol 26,61 V/V%-ra, míg a C₈ és C₉ vegyületek rendre 11,67 és 3,49 V/V%-ot tettek ki. Az eredmények vizsgálata rámutat több trendváltozásra is a hőmérséklet emelésével. Az egyik trend 550-ről 575 °C-ra emelésénél figyelhető meg, ahol nagyobb mértékű változás tapasztalható az alifás vegyületek arányában. Míg 525-ről 550 °C-ra ez a változás 0,91% volt, 550-ről 575-re már 7,90%-os csökkenés történt.



44. ábra PP-vel végzett pirolízis kísérletek benzinfrakcióinak GC-MS eredményeiből készített megoszlások vegyülettípus és szénszám szerint.

Ez az egyre nagyobb csökkenéssel járó trend 625 °C-ig tart, ahol az előző hőmérséklethez képest 21,12%-os csökkenés történt, ugyanakkor tovább emelve a hőmérsékletet 650 °C-ra a különbség már csak 6,38% volt. Hasonló, ugyanakkor növekvő trend figyelhető meg az aromás és a ciklikus vegyületek tekintetében, ugyanakkor 625-ről 650 °C-ra a ciklikus szénhidrogének esetén is csökkenés tapasztalható, 10,34 V/V%-ról 4,08 V/V%-ra. Habár az EN 228 35 V/V% aromás tartalmat engedélyez, a benzol tartalom növekedése miatt üzemanyag célú előállítás szempontjából legfeljebb az 550 °C-os PP pirolízis hőmérséklet felel meg a szabványnak.

LDPE esetén elmondható, hogy a számított desztillációs görbék (45. ábra) az 550 °C-on végzett kísérlet kivételével megfelelnek az EN 228 desztillációs követelményeinek. A desztillációs görbén 525 °C-on figyelhetők meg nagyobb ugrások, 63 és 93 °C-nál melyek a minta hexén és heptén tartalmát jelölik. A 75 °C alatti tartományt tekintve általános növekedés tapasztalható a hőmérséklet emelésével, ugyanakkor 625 °C esetén ez a trend megfordul. A 75-100 °C-os tartományban is hasonló trend mutatkozik.

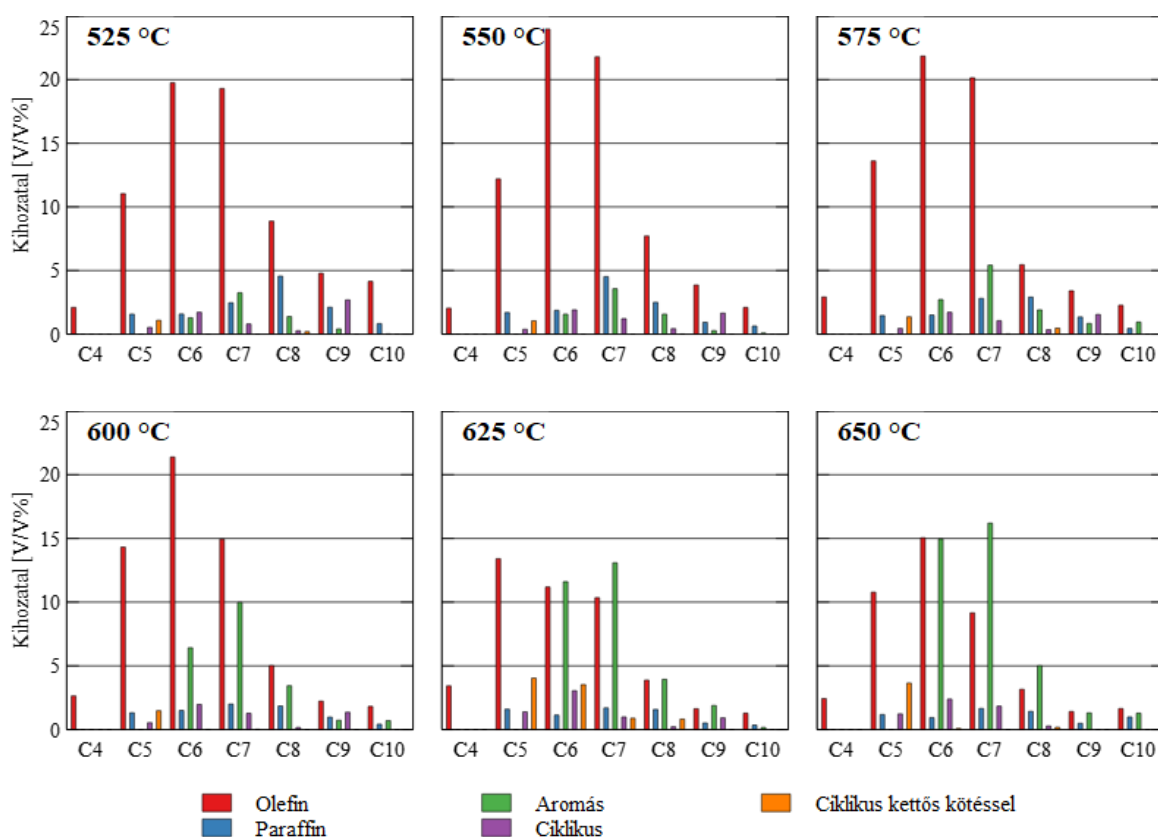


45. ábra LDPE-vel végzett pirolízis kísérletek benzinfrakcióinak GC-MS eredményei alapján szerkesztett desztillációs görbék.

A 100 °C-os követelményt egyedül az 550 °C-on végzett kísérletből származó minta nem teljesíti, 71,5 V/V% térfogatcsökkenés mellett. A 100-150 °C-os tartományban a kezdeti, 525 °C-on végzett kísérlet görbéje mutatja a legnagyobb hasonlóságot a referencia benzin

görbájével. Hasonlóan a PP-esetén tapasztalt eredményekhez, LDPE esetén is a hőmérséklet növelése a kisebb molekulatömegű, alacsonyabb forráspontú szénhidrogének képződését segíti elő. A 650 °C-on végzett kísérlet esetén viszont szintén megfigyelhető, hogy nő a 100-150 °C közé eső komponensek aránya, ami szintén az aromás vegyületek képződését jelzi.

A LDPE-el végzett kísérletekből származó komponensmegoszlások vegyülettípus és szénszám szerint a 46. ábrán láthatók. 525 °C-on 83,55 V/V% alifás vegyület volt található a mintában. Ezek vegyülettípus szerint túlnyomó részt (70,43 V/V%) olefinek a C₅-C₇ tartományban, melyek elsősorban pentén, hexén és heptén vegyületek. Aromás tekintetében a PP-hez hasonlóan a toluol volt jelen a legnagyobb mennyiségben, 6,37-ből 3,28 V/V%-ban. Üzemanyag célú felhasználást tekintve az LDPE esetén már ezen a hőmérsékleten is problémát jelent a benzol, 1,29 V/V%-kal, mely már önmagában nem felel meg az európai benzin szabványnak. Ciklikus vegyület 7,30 V/V%-ban volt a mintában, melyből a legnagyobb mennyiségben jelenlévő komponens az izobutilciklopentán volt, 2,72 V/V%-ban. A hőmérséklet növelésével 550 °C-ra az LDPE esetében 2,65 V/V%-kal több alifás szénhidrogén volt kinyerhető.



46. ábra LDPE-vel végzett pirolízis kísérletek benzinfrakcióinak GC-MS eredményeiből készített megoszlások vegyülettípus és szénszám szerint.

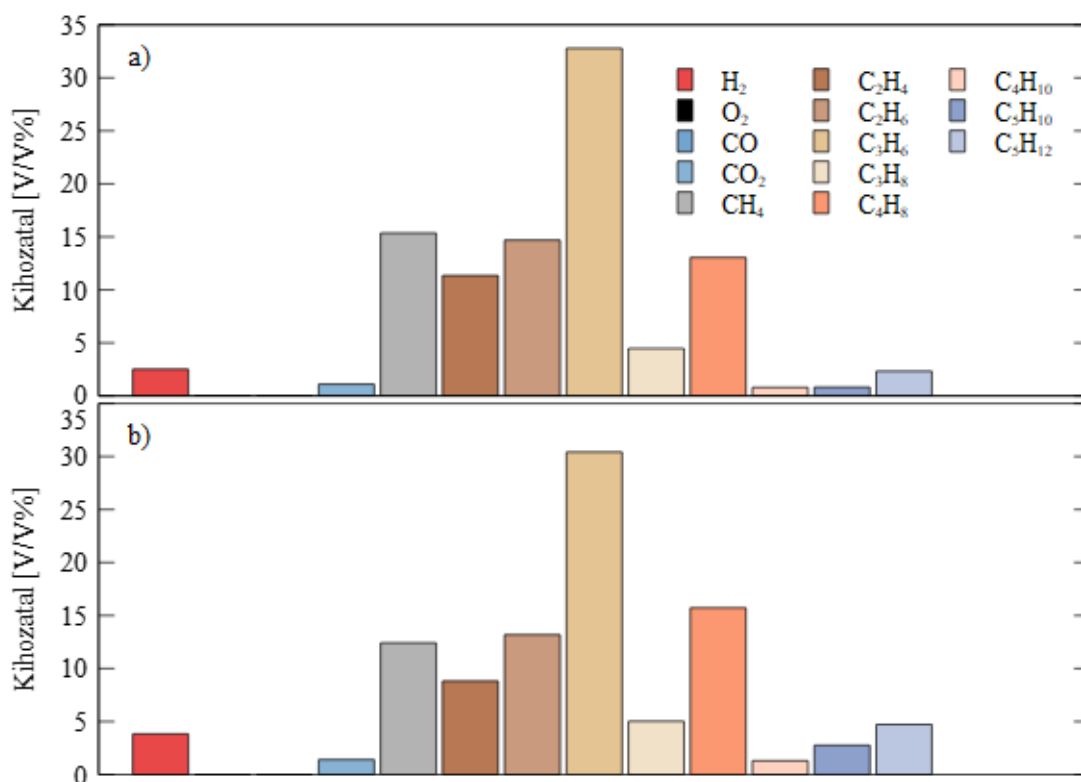
Ezek eloszlása javarészt hasonló az 525 °C-os mintáéhoz, kivételt képez a jobban kiugró C₆, mely főleg a 15,94 V/V%-os hexén arálynak köszönhető. Aromás vegyületek tekintetében, 0,70 V/V%-os növekedés volt tapasztalható, ebből a benzol 1,58 V/V%-ot tett ki. A ciklikus vegyületek aránya 0,65 V/V%-kal csökkent. Nagyobb csökkenés az alifás szénhidrogének esetén itt is az 575 °C-on végzett pirolízis során nyert minta esetén figyelhető meg, 5,32 V/V%-kal, míg az aromás vegyületek térfogathányada 11,85 V/V%-ra nőtt. Ennek továbbra is több mint felét a toluol tette ki (6,35 V/V%), mellette a másik legnagyobb mennyiségben a benzol volt jelen (3,19 V/V%). 600 és 625 °C esetén egyre nagyobb, 9,09 és 18,55 V/V%-os alifás vegyület csökkenés figyelhető meg, mely főleg az aromás szénhidrogének arányának növekedésével járt, ami 21,26 és 30,70 V/V% volt. Ezzel együtt a benzol mennyisége egyre meghatározóbb lett, 6,42-ről 11,61 V/V%-ra nőtt. A ciklikus szénhidrogének aránya ezen a két hőmérsékleten 6,69 és 15,86 V/V% voltak. 650 °C-nál ismét a PP-nél tapasztalható trend jelent meg. Az alifás tartalom kis mértékben, 1,93 V/V%-kal csökkent, ugyanakkor a ciklikus tartalom 9,65 V/V%-ra mérséklődött. Ezek mellett az aromás tartalom 38,77 V/V%-ra nőtt, melyben a fő komponensek a benzol és a toluol voltak rendre 14,96 és 16,20 V/V%-kal. A PP-vel összehasonlítva elmondható, hogy hasonló trendek figyelhetők meg az LDPE pirolízisénel is. A legnagyobb különbség az alapanyag termikus stabilitásából eredő ideális pirolízis hőmérsékleten felül az aromás vegyületek aránya a benzinfrakcióban. Habár PP-nél minden hőmérsékleten több aromás szénhidrogén keletkezett, a benzol tartalom kisebb volt, ami előnyös az üzemanyag célú felhasználás tekintetében.

4.2.2. A gázvisszavezetés megvalósíthatóságának vizsgálata

Az pirolízis hőmérséklet hatásának vizsgálatából származó eredmények alapján elvégeztem egy kísérletet növelt, 1200 g/h adagolási sebességgel, PP alapanyagot felhasználva. A kísérlet célja az volt, hogy megállapítsam, milyen hatással bír a növelt anyagáram a pirolízis termékek hozamára, valamint a gáz égéshőjére. A gáz és az olaj összetételi elemzése alapján 525 °C-on nyerhetők a legjobb minőségű termékek, így ezen a hőmérsékleten végeztem el a kísérletet, valamint csökkentettem a reaktor fűtését biztosító földgázmennyiséget. A földgáz mennyiségének csökkentéséhez a reaktor felfűtéséhez és a korábbiakban alkalmazott 1,6 m³/h értéket szakaszosan csökkenteni kezdtem. A szívóventilátor fordulatszámának, azaz a hígító levegő csökkentésével 0,95 m³/h földgázáram mellett is elérhető volt a stabil működés. Ez szignifikánsan csökkentette a reaktor fűtésére fordított energiát, 64-ről 38 MJ/h-ra. Ezáltal

tovább csökkenthető az önfenntartáshoz szükséges energiamennyiség, amit a pirolízisgáz tüzelése kell, hogy fedezzen.

A mérés során a korábban tapasztaltakhoz közel álló kihozatali eredményeket kaptam. Olaj tekintetében a hozam 57,49-ről 58,07 m/m%-ra nőtt, míg a gáz 35,47-ről 35,08 m/m%-ra csökkent. A pirolízisgáz összetételi elemzésének eredményét a 47. ábra szemlélteti. Ahogy az ábrán látszódik, számottevő különbség nincs a gázösszetételek között, ugyanakkor az 1200 g/h tömegárammal végzett kísérlet esetén kiemelendő a hidrogén, a metán, a C₃ és a C₅ szénhidrogének arányainak változása. A hidrogén és a C₅ frakciók rendre 1,31 és 4,23 V/V%-os növekedést mutattak, míg a metán és C₃ gázok aránya a gázban 2,94 és 1,82 V/V%-kal csökkent. A változások kis mértékben növelték a gáz égéshőjét és fűtőértékét, 92 és 79 MJ/m³-ről 94 és 82 MJ/m³-re. A hőcserélők által elnyelt hőmennyiség 19,46 MJ/h volt. A termelt pirolízisgáz elégetésével ~24,08 MJ/h volt nyerhető. Ezek alapján 1200 g/h alapanyag termikus bontása elegendő éghető gáz fejlődésével jár a pirolízis energiaigényének kielégítésére, habár jelen esetben a rendszer teljes energiaigényét még nem képes fedezni.



47. ábra A 600 g/h (a) és 1200 g/h (b) alapanyagárammal végzett kísérletek gázösszetétele.

A tényleges gázvisszavezetés megvalósítására irányuló kísérlet során PP1-es műanyag hulladékot használtam. Ennek az alapanyagának a termogravimetrikus analízis alapján 87,28% az illóanyag tartalma (21. ábra), így érdemes volt azzal számolni, hogy fajlagosan kevesebb szénhidrogén keletkezik a pirolízise során. Ebből kifolyólag 1400 g/h adagolási sebességet határoztam meg. Összevetve a 4.2.1-es fejezetben leírtakkal, valamint az 1200 g/h adagolási sebességgel végzett kísérletből származó tapasztalatokkal, a pirolízis hőmérsékletének 600 °C-t választottam, ami a korábbi eredmények szerint elegendő mennyiségű és minőségű gázt biztosíthat a reaktor önfenntartásához. A hőmérsékletváltozások tekintetében a reaktorból kilépő szénhidrogének hőmérséklete szemlélteti legjobban a reaktor stabil működését (T_{12} - 24. ábra). A hőmérséklet változásai a 12. táblázatban kerültek összefoglalásra a reaktor energiaellátását jellemző üzemi paraméterekkel együtt.

12. táblázat A reaktorból kilépő gázok hőmérséklete a gázvisszacsatolás során.

	Mértékegység	I. szakasz	II. szakasz
Átlag	°C	349,4	354,3
Szórás	°C	5,96	2,34
Minimum	°C	340,1	349,3
Maximum	°C	362,9	359,5
Földgázáram	m ³ /h	0,95	0
Pir. gázáram	m ³ /h	0	0,51
Levegő	m ³ /h	13	13
Fűtőgáz égéshő	MJ/m ³	40	87
Bevitt energia	MJ/h	38	44,37

A táblázatban feltüntetett I-es és II-es szakasz kettő, a gázvisszacsatolást megelőző és egy azt követő adagolási periódus során felvett értékeket jelölnek. A két adagolási periódus között történt a földgáz szakaszos kiváltása a termelt pirolízisgázra. A gázvisszavezetést megelőzően az I. szakaszban az adagolási periódus során (20 perc) a reaktor fűtése 0,95 m³/h földgáz fűtéssel volt biztosítva, mely 38 MJ/h energiabevitelt jelentett, a földgázra jellemző átlagos ~40 MJ/m³ égéshővel számolva. Ebben a szakaszban a T_{12} -es hőmérséklet átlagosan 349,43 °C volt. A II. szakaszban, az addigi üzemre jellemző 0,51 m³/h pirolízisgáz hozam átlagos 86 MJ/m³

égéshő mellett 44,37 MJ/h energiát szolgáltatott a reaktor számára. Ez elegendő volt a reaktor energiaigényének fedezésére. A nagyobb energiabevitel némileg növelte az adagolási periódusra jellemző átlagos hőmérsékletértéket, 354,31 °C-ra, ugyanakkor a minimum és maximum hőmérsékletek között csupán 10,19 °C különbség volt, ami stabil működésre utal.

Összeségében a kísérlet bebizonyította, hogy a műanyagpirolízis önfenntarthatóvá tehető a folyamat során képződő éghető gázok felhasználásával. Az önfenntartás biztosításához ugyanakkor az üzemi paraméterek, úgymint adagolás sebessége, a pirolízis reaktor hőmérséklete, vagy az alkalmazott alapanyag típus megválasztása kulcsfontosságú a megvalósítás során.

5. Összefoglalás

Disszertációm témája elsősorban annak vizsgálata volt, hogy lehetséges-e műanyag hulladékból szabványos benzin üzemanyag előállítása. Másodsorban a pirolízis önfenntarthatóságának vizsgálatát tűztem ki célul. Ennek tekintetében a gázhozam arányának és minőségének változását vizsgáltam a hőmérséklet változásának függvényében. Kísérleteimet egy laboratóriumi méretű, szakaszos üzemű üstreaktorral kezdtem, melyben különféle PP, PS, LDPE és HDPE típusú, lakossági hulladékból származó műanyagokat dolgoztam fel. A szakaszos üzemű reaktorral több kísérletsorozatot is végeztem.

Az első kísérletsorozat során egységesen 150 g alapanyagokat felhasználva, inert atmoszférában, 530 °C belső hőmérsékletig tartott a hőbontás. Az pirolízisből származó olajat desztilláció alkalmazásával benzin (>205 °C) és dízel (205-350 °C) frakciókra bontottam. A benzinfrafrakciók és a gázminták elemzésével hasznos információkat nyertem a termékek potenciális felhasználásáról. Gáz tekintetében bebizonyosodott, hogy viszonylag nagy égéshővel rendelkező fűtőanyag nyerhető. PP esetében 78,28 MJ/m³, PS-nél 56,07 MJ/m³, LDPE és HDPE esetén pedig rendre 70,56 és 71,65 MJ/m³ értékeket számoltam. A benzinfrafrakciók elemzése alapján elmondható, hogy mindegyik anyagtípus tartalmaz a benzinben található komponenseket. A PP és a PE anyagok az alifás szénhidrogéneket, a PS az aromás molekulákat szolgáltatották. Ugyanakkor ahhoz, hogy a desztillátum megfeleljen az EN 228-as szabványnak, hidrogénezésre is szükség van az olefintartalom csökkentése végett. Az eredmények alapján arra következtettem, hogy az anyagok együttes pirolízise nincs szignifikáns hatással a benzin tartományban lévő komponensek eloszlására, az anyagtípusonként végzett hőbontáshoz képest. Ez alapján készítettem egy modellt, mely adott pirolízis paraméterek mellett, a külön pirolizált anyagok elemzéséből származó adatokkal, képes jó pontossággal prediktálni egy kevert alapanyagminőségű adagból nyerhető műanyagbenzin összetételét. Ebből fakadóan úgy állapítottam meg, hogy megfelelő nagyobb mennyiségben (200-330 g) külön pirolizált anyagok benzinfrafrakciójának keverésével is előállítani egy, az EN 228-as szabvány legtöbb előírásának megfelelő keveréket.

A második kísérletsorozat során ennek megfelelően külön műanyag típusokból, nagyobb mennyiségben állítottam elő a műanyagbenzineket. Az olajok elemzése után a vonatkozó üzemi paraméterek alapján elkészített modell segítségével meghatároztam keverékeket, melyek alkalmasak lehetnek a szabvány követelményeinek teljesítésére. Legjobb eredménnyel A B2MIX1k jelölésű minta járt, mely 25% PP, 15% PS, 40% LDPE és 20% HDPE benzin

felhasználásával készült. A minta 20-80 V/V%-ban tartalmazta ennek a keveréknek a nyers és hidrogénezett változatait. A mért és számolt eredmények, összehasonlítva egy benzinkúton vásárolt 10 V/V%-os etanol tartalmú benzinnel, jól közelítették a szabványos értékeket. A desztillációs követelmények, az összetételi előírások, valamint a sűrűség megfelelt a szabványnak. Olefin tekintetében 6,93 V/V%-ot, aromás tekintetében 19,2 V/V%-ot, benzol tekintetében pedig 0,43 V/V%-ot lehetett elérni, mely mind a szabvány által meghatározott maximális határértékek alatt helyezkedtek el. Számítás alapján egyedül a nyári gőznyomásérték maradt el a szabványtól. Ugyanakkor az értékeket átszámolva, a szabvány által megengedett 10 V/V% etanol hozzáadását feltételezve ez a kritérium is teljesül. Az oktánszám tekintetében az összehasonlító számítások alapján a pirolízis olaj elmarad az EN 228-as szabványtól, ugyanakkor az ismeretlen ON számú C₉-es molekulák a szakirodalom alapján tovább növelhetik ezeket az értékeket.

A szakaszos üzemű berendezéssel végzett kísérletek során már kiderült, hogy a PP és a PE anyagok eredményeznek nagyobb mennyiségű és jobb minőségű pirolízisgázt, így ezeknek az anyagoknak a viselkedését vizsgáltam a termikus bontás során alkalmazott hőmérséklet emelésével. A méréseket 6 hőmérsékleten, 525 és 650 °C között 25 °C-os lépcsőkkel végeztem. A folyamatos üzemű berendezés esetén PP felhasználásával már 575 °C hőmérsékleten volt elérhető a rendszer hőveszteségek nélküli energiaigényének fedezése. A reaktor fűtésére hasznosult 17,10 MJ/h-al szemben a termelt gáz égetésével 17,12 MJ/h energia volt felszabadítható. PE estén 600 °C-on lett elegendő a gáz az önfenntartáshoz, 17,33 MJ/h fűtésre fordított energiával szemben 19,36 MJ/h volt termelhető a pirolízisgáz elégetésével.

Emelt, 1200 g/h adagolási sebesség mellett hasonló olaj és gázhozamok voltak elérhetőek, mint a 600 g/h-val végzett mérések esetén. Ezek alapján elvégeztem egy, a pirolízisgáz visszavezetésének megvalósítását vizsgáló kísérletet, mely során 1400 g/h alapanyagáram és 600 °C pirolízishőmérséklet mellett teljes földgázkiváltással is elérhető volt a reaktor stabil működése. Ezek alapján megállapítható, hogy lehetséges a folyamatok önfenntartása PP, PE, illetve ezen anyagokat tartalmazó keverék pirolízise során. Ugyanakkor a hőmérséklet emelésével csökken az olajhozam aránya és minősége, ami üzemanyagelőállítás célú műanyagpirolízis esetén hátrányos lehet.

Új tudományos eredmények

1. Kutatómunkám során megállapítottam, hogy polipropilén (PP), polisztirol (PS), kis sűrűségű polietilén (LDPE), nagy sűrűségű polietilén (HDPE) 45,5-20-20,5-14 és 56,88-0-25,62-17,5 arányú keverékek üstreaktorban, 20 °C/perc felfűtési sebesség mellett, inert atmoszférában, 230 °C-os reflux alkalmazásával, 530 °C eléréséig végzett pirolízise során termelt olajok atmoszferikus desztillációjával nyert 20-205 °C közötti párlatok összetétele, valamint az egyes műanyag hulladék típusok során külön-külön termelt olajok 20-205 °C közötti párlatainak azonos arányú vegyítéséből származó termékek vegyülettípus, mint alifás, aromás és ciklikus vegyületek szerint átlagosan 4,33 V/V%, míg szénszám szerint átlagosan 1,47 V/V% eltérés tapasztalható a C₅-C₁₀ tartományban, ami alapján kijelenthető, hogy a PP, PS, LDPE és HDPE anyagok együttes pirolízise azonos üzemi paraméterek alkalmazásával nem befolyásolja számottevően a 20-205 °C közötti párlatok komponenseloszlását.
2. Kutatómunkám során megállapítottam, hogy polipropilén (PP), polisztirol (PS), kis sűrűségű polietilén (LDPE) és nagy sűrűségű polietilén (HDPE) üstreaktorban, 20 °C/perc felfűtési sebesség mellett, inert atmoszférában, 230 °C-os reflux alkalmazásával, 530 °C eléréséig végzett pirolízisek során termelt olajok atmoszferikus desztillációjával nyert 20-205 °C közötti párlatok összetételi elemzéséből származó adatok alapján létrehozott modell segítségével meghatározott, 25-15-40-20 arányú keverékének 20-80 arányú nyers és hidrogénezett keveréke megfelel az EN 228 európai benzin szabvány nyári gőznyomás és sűrűség előírásainak, a 70- 100- 150- és 210 °C-os desztillációs követelményeinek, valamint a megengedett olefin, aromás, benzol, oxigén és etanol komponensek mennyiségi előírásainak, mely által a szabvány 15 pontjából 11 teljesül. A kísérleti és a motor oktászámok (RON-MON), valamint a kén és az ólomtartalom vizsgálata nem történt meg, ugyanakkor a kén és az ólom esetén, ezen elemek hiánya az alapanyagban és a köztes termékekben arra enged következtetni, hogy a vonatkozó előírások szintén teljesíthetők a leírt módszerrel.
3. Kutatómunkám során megállapítottam, hogy polipropilén (PP) és kis sűrűségű polietilén (LDPE) műanyag hulladékok folyamatos üzemű, külső fűtésű, félüzemi méretű csigas reaktorban 525–650 °C közötti hőmérséklet-tartományban végzett

pirolíziseinek vizsgálata alapján a standard állapoton gázfázisú pirolízisgáz elégetéséből nyerhető energiamennyiség tekintetében $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ az optimális pirolízis hőmérséklet, magasabb hőmérsékleten már csökken az energetikai hatékonyság növekedésének mértéke. PP esetében, 87,28 m/m% illóanyagtartalmú műanyag hulladékkal, a kutatómunkám során alkalmazott reaktorban az önfenntartás a termelt standard állapoton gázfázisú pirolízis termékek gázégőhöz történő visszavezetésével és az abban történő elégetésével, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on végzett pirolízis során 1400 g/h adagolási sebesség mellett megvalósítható volt.

4. Kutatómunkám során megállapítottam, hogy polipropilén (PP) és kis sűrűségű polietilén (LDPE) műanyag hulladékok folyamatos üzemű, csigás reaktorban $525\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérséklet-tartományban, végzett pirolízisei során a hőmérséklet emelésével a standard állapoton gázfázisú termékek égéshője csökken, mivel a gázkomponensek megoszlása a kisebb (C_2H_x , CH_4 és H_2) molekulatömegű gázkomponensek felé tolódik el, ugyanakkor a gázhozam arányának növekedésével az égetéssel felszabadítható hőenergia mennyisége nő. A vizsgált hőmérséklet tartományban PP esetén a gáztermékek égetésével egy órás üzemi periódusra vetítve $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 12,46 MJ volt, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 23,76 MJ, amely 91%-os növekedést jelent. LDPE esetén a gáztermékek égetésével egy órás üzemi periódusra vetítve $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 12,13 MJ volt, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 24,43 MJ, amely 101%-os növekedést jelent.
5. Kutatómunkám során megállapítottam, hogy polipropilén (PP) és kis sűrűségű polietilén (LDPE) műanyag hulladékok folyamatos üzemű, csigás reaktorban $525\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérséklet-tartományban végzett pirolízisei során a hőmérséklet emelkedésével a $20\text{--}205\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti párlatban az aromás szénhidrogének aránya növekedést mutat rendre 8,39 és 6,36 V/V%-ról 54,67 és 38,77 V/V%-ra. Az aromás tartalmon belül nő a benzol komponens aránya is, PP esetén 0,70-ről 12,71 V/V%-ra, LDPE esetén 1,29-ről 14,96 V/V%-ra. Ezek alapján az EN 228 benzinszabvány által maximum 1 V/V% megengedett benzoltartalomra vonatkozó előírását csak az $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on történő PP pirolízise teljesíti, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ felett és LDPE esetén csupán a műanyagbenzin más, benzolt nem tartalmazó olaj keverésével felelhet meg a szabványnak.

Summary

The primary objective of my thesis was to investigate the possibility of producing standard-quality gasoline fuel from plastic waste. The secondary goal was to assess the self-sustainability of the pyrolysis process. In this regard, I examined the changes in the yield and quality of the pyrolysis gas as a function of temperature.

I started my experiments using a laboratory-scale, batch reactor. Using this system I processed various types of plastics (PP, PS, LDPE, and HDPE) sourced from municipal plastic waste. With the batch reactor, I conducted several experimental series.

In the first series of experiments, I used a uniform 150 g of raw material, and the thermal degradation was carried in an inert atmosphere, reaching an internal temperature of 530 °C. The oil from the pyrolysis was distilled into gasoline (>205 °C) and diesel (205–350 °C) fractions. By analysing the gasoline fractions and gas samples, I gained valuable information about the potential applications of the products. Regarding the gas, I found it possessed good calorific value. For PP, I calculated a value of 78.28 MJ/m³, for PS 56.07 MJ/m³, and for LDPE and HDPE 70.56 and 71.65 MJ/m³, respectively. The analysis of the gasoline fractions revealed that each type of material contained components typically found in gasoline. The PP and PE materials produced aliphatic hydrocarbons, while PS provided aromatic molecules. However, for compliance with the EN 228 standard, hydrogenation of the oil is necessary to reduce olefin content. Based on the results, I concluded that the co-pyrolysis of the materials does not significantly influence the distribution of components in the gasoline range, compared to the results of thermal cracking of individual plastics. Accordingly, I developed a model that, using data from the analysis of separately pyrolyzed materials, can predict the composition of plastic gasoline obtained from a mixed-quality batch with good accuracy under specific pyrolysis parameters. Consequently, I determined that it is also possible to produce a mixture complying with most of the standard parameters by blending the gasoline fractions of separately pyrolyzed materials in suitable quantities.

In the second series of experiments, I produced plastic gasoline from different types of plastics in larger quantities (200-330 g raw material). Based on the analysis of the oils and the relevant operational parameters, a model was developed to identify mixtures that could potentially meet the requirements of the applicable standards. Sample B2MIX1k yielded the best results; it was a mixture of 40% LDPE, 20% HDPE, 25% PP, and 15% PS gasoline. The sample contained 20-80 V/V% of both the raw and hydrogenated versions of this blend. The

measured and calculated results, compared to gasoline purchased at a gas station with 10 V/V% ethanol, closely matched the standard values. Based on distillation requirements, compositional specifications, density, and comparative calculations, the values, the RON and MON values also met the standard. Olefin content was 6,93 V/V%, aromatic content was 19,2 V/V%, and benzene content was 0,43 V/V%, which are all below the maximum limits specified by the EN 228 standard. Only the summer vapour pressure value did not meet the requirements. However, after recalculating the values with the addition of 10 V/V% ethanol, as allowed by the standard, this criterion was also met. Regarding octane number, comparative calculations indicated that the pyrolysis oil falls short of the EN 228 standard. Nevertheless, according to the literature, the unknown ON values of C₉ molecules could further increase these values.

In the experiments conducted with the batch reactor, it was already evident that PP and PE produce a greater amount and better quality of pyrolysis gas, so I focused on investigating the behaviour of these materials while increasing the temperature of the thermal decomposition. The measurements were conducted at six temperatures, from 525 to 650 °C, in 25 °C increments. In the case of a continuous operation system using PP, the energy demand of the process could already be covered without heat losses at a temperature of 575 °C. While 17.10 MJ/h was required for reactor heating, the combustion of the produced gas could release 17.12 MJ/h of energy. In the case of PE, 600 °C was needed to achieve same result, with 17,33 MJ/h required for heating, while 19,36 MJ/h was producible by burning the pyrolysis gas.

At an increased feed rate of 1200 g/h, similar oil and gas yield distributions were achieved as in the 600 g/h experiments. Based on these results, I conducted an experiment to examine the recirculation of the pyrolysis gas. During this experiment, with a feed rate of 1400 g/h and a pyrolysis temperature of 600 °C, stable reactor operation was achieved while fully replacing the natural gas. Based on these results, it can be concluded that self-sustainability of the process is feasible during the pyrolysis of PP, PE, and mixtures containing these materials. However, with increasing temperature, the oil yield and quality may decrease, which is disadvantageous for fuel production aimed plastic pyrolysis.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik munkámat segítették. Köszönöm témavezetőimnek, Dr. Dobó Zsoltnak és Prof. Dr. Palotás Árpád Bencének, akik szakértelmükkel és tanácsaikkal segítettek a disszertációhoz vezető úton. Köszönettel tartozom az Energia-, Kerámia- és Polimertechnológiai Intézet minden munkatársának, akikhez kivétel nélkül fordulhattam szakmai és személyes támogatásért egyaránt. Köszönöm Dr. Muránszky Gábornak, Ferenczi Tibornak, Kovács Árpádnak, Dr. Szabó Tamásnak és Tóth Csenge Emesének a kutatásomhoz kapcsolódó mérések során nyújtott segítségüket és tanácsaikat.

Publikációs tevékenység

Nemzetközi rangos folyóiratcikkek

- 1) **Hegedüs Balázs**, Palotás Árpád Bence, Muránszky Gábor, Dobó Zsolt: Investigation of gasoline-like transportation fuel obtained by plastic waste pyrolysis and distillation, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 447, pp. 141500 [2024] If.: 9.8 (D1)
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141500>

Folyóiratcikkek

- 1) **Hegedüs Balázs**, Dobó Zsolt: Gasoline like fuel from plastic waste pyrolysis and hydrotreatment, *Analecta Technica Szegedinensia*, Vol. 15, No. 2, pp. 58-63. [2021],
DOI: <https://doi.org/10.14232/analecta.2021.2.58-63>
- 2) Dobó Zsolt, Mahner Tamara, **Hegedüs Balázs**, Nagy Gábor: The influence of PET and PBT contamination during transportation fuel production via pyrolysis, *Analecta Technica Szegedinensia*, Vol. 15, No. 1, pp. 82-87. [2021],
DOI: <https://doi.org/10.14232/analecta.2021.1.82-87>
- 3) **Hegedüs Balázs**, Dobó Zsolt: Műanyag hulladék pirolíziséből származó termékek energetikai jellemzése, *Doktorandusz Almanach*, Vol. 1, pp. 197-202. [2022],
ISSN: 2939-7294

Nemzetközi konferenciakiadványban publikált cikkek

- 1) **Hegedüs Balázs**, Palotás Árpád Bence, Dobó Zsolt: Plastic waste, as a source of alternative fuel, *11th European Combustion Meeting*, Rouen, Franciaország, 2023.04.26-28.

Nemzetközi konferencia előadások

- 1) **Hegedüs Balázs**: Gasoline like hydrocarbon production from plastic waste, *Doktoranduszok Fóruma*, Miskolc, 2021.11.19.
- 2) **Hegedüs Balázs**, Dobó Zsolt: Pyrolysis of plastic waste for transportation fuel production, *Science Cannot Wait: New Horizons*, Kassa, Szlovákia, 2021.11.29-30. (poszter)
- 3) **Hegedüs Balázs**, Dobó Zsolt: Plastic waste treatment by pyrolysis, *ICOSTEE22*, Szeged, 2022. 03. 24. (poszter)

- 4) **Hegedüs Balázs**, Palotás Árpád Bence, Dobó Zsolt: Plastic waste, as a source of alternative fuel, *11th European Combustion Meeting*, Rouen, Franciaország, 2023.04.26-28. (poszter)
- 5) **Hegedüs Balázs**, Dobó Zsolt: Energetic characterization of liquid, solid, and gaseous products derived from plastic pyrolysis, *ICOSTEE24*, Szeged, 2024. 05. 31. (poszter)

Egyéb konferencia előadások

- 1) **Hegedüs Balázs**, Dobó Zsolt: Műanyag hulladék, mint alternatív üzemanyagforrás, 8. *Magyar Égéstudományi Bizottság Égéstudományi konferencia*, Budapest, 2023. 11. 24.
- 2) **Hegedüs Balázs**, Dobó Zsolt: Üzemanyag előállítás lehetősége műanyag hulladékból, *XIV. Országos Anyagtudományi Konferencia*, Balatonalmádi, 2023. 10. 08-14.

Irodalomjegyzék

- [1] L. Lebreton, A. Andrady, Future scenarios of global plastic waste generation and disposal, *Palgrave Communications* 5 (2019). <https://doi.org/10.1057/s41599-018-0212-7>.
- [2] A.L. Andrady, M.A. Neal, Applications and societal benefits of plastics, *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* 364 (2009) 1977–1984. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0304>.
- [3] E. Beckman, The world of plastics, in numbers, *The Conversation* (n.d.). <http://theconversation.com/the-world-of-plastics-in-numbers-100291> (accessed May 3, 2022).
- [4] Knowledge hub • Plastics Europe, Plastics Europe (n.d.). <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/> (accessed September 26, 2024).
- [5] Műanyagipari Szaklap - Polimerek Magazin, (n.d.). <http://polimerek.hu/archivum/> (accessed September 26, 2024).
- [6] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci Adv* 3 (2017) e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
- [7] R.C. Thompson, S.H. Swan, C.J. Moore, F.S. vom Saal, Our plastic age, *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* 364 (2009) 1973–1976. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0054>.
- [8] W.C. Li, H.F. Tse, L. Fok, Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects, *Science of The Total Environment* 566–567 (2016) 333–349. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.084>.
- [9] A.D. Vethaak, H.A. Leslie, Plastic Debris Is a Human Health Issue, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 6825–6826. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02569>.
- [10] J.C. Prata, J.P. da Costa, I. Lopes, A.C. Duarte, T. Rocha-Santos, Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects, *Science of The Total Environment* 702 (2020) 134455. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134455>.
- [11] J. Payne, P. McKeown, M.D. Jones, A circular economy approach to plastic waste, *Polymer Degradation and Stability* (2019) 170–181.
- [12] A.K. Panda, R.K. Singh, D.K. Mishra, Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 233–248. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.005>.
- [13] N. Singh, T.R. Walker, Plastic recycling: A panacea or environmental pollution problem, *Npj Mater. Sustain.* 2 (2024) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s44296-024-00024-w>.
- [14] A. Khan, Z. Jia, Recent insights into uptake, toxicity, and molecular targets of microplastics and nanoplastics relevant to human health impacts, *iScience* 26 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.106061>.
- [15] P.G.C. Nayanathara Thathsarani Pilapitiya, A.S. Ratnayake, The world of plastic waste: A review, *Cleaner Materials* 11 (2024) 100220. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2024.100220>.
- [16] G. Burillo, R.L. Clough, T. Czvikovszky, O. Guven, A.L. Moel, W. Liu, A. Singh, J. Yang, T. Zaharescu, Polymer recycling: potential application of radiation technology, *Radiation Physics and Chemistry* (2002) 41–51.
- [17] A.P. Azavedo de Carvalho, C.A. Conte Junior, Green strategies for active food packaging: A systematic review on active properties of graphene-based nanomaterials and biodegradable polymers, *Trends in Food Science & Technology* 103 (2020) 130–143.
- [18] B. Laycock, M. Nikolic, J.M. Colwell, E. Gauthier, P. Halley, S. Bottle, G. George, Lifetime prediction of biodegradable polymers, *Progress in Polymer Science* (2017) 144–189.

- [19] Plastics flows and their impacts on the environment, OECD (2022). https://www.oecd.org/en/publications/global-plastics-outlook_de747aef-en/full-report/component-7.html (accessed November 18, 2024).
- [20] G. Scott, Green Polymers, Polymer Degradation and Stability (2000) 1–7.
- [21] Á. Nagy, R. Kuti, The Environmental Impact of Plastic Waste Incineration, 15 (2016) 231–237.
- [22] R. Verma, K.S. Vinoda, M. Papireddy, A.N.S. Gowda, Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review, Procedia Environmental Sciences 35 (2016) 701–708. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.069>.
- [23] M. Shen, T. Hu, W. Huang, B. Song, M. Qin, H. Yi, G. Zeng, Y. Zhang, Can incineration completely eliminate plastic wastes? An investigation of microplastics and heavy metals in the bottom ash and fly ash from an incineration plant, Science of The Total Environment 779 (2021) 146528. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146528>.
- [24] R. Xiao, B. Jin, H. Zhou, Z. Zhong, M. Zhang, Air gasification of polypropylene plastic waste in fluidized bed gasifier, Energy Conversion and Management 48 (2006) 778–786.
- [25] T.P. Wampler, ed., Applied Pyrolysis Handbook, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2006. <https://doi.org/10.1201/9781420017496>.
- [26] I. Czupy, A. Vagvolgyi, Mezőgazdasági (növénytermesztés, állattartás, erdészeti) hulladékok kezelése és hasznosítása, 2011. <https://doi.org/10.13140/2.1.3322.6560>.
- [27] C. Syred, A.J. Griffiths, N. Syred, D. Beedie, D. James, A clean, efficient system for producing Charcoal, Heat and Power (CHaP), Fuel (2006) 1566–1578.
- [28] G. Wang, Y. Dai, H. Yang, Q. Xiong, K. Wang, J. Zhou, Y. Li, S. Wang, A Review of Recent Advances in Biomass Pyrolysis, Energy Fuels 34 (2020) 15557–15578. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03107>.
- [29] R. Kumar Mishra, B. Singh, B. Acharya, A comprehensive review on activated carbon from pyrolysis of lignocellulosic biomass: An application for energy and the environment, Carbon Resources Conversion 7 (2024) 100228. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2024.100228>.
- [30] A.-C. Johansson, L. Sandström, O.G.W. Öhrman, H. Jilvero, Co-pyrolysis of woody biomass and plastic waste in both analytical and pilot scale, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 134 (2018) 102–113.
- [31] A. Radenovic, Pyrolysis of Coal, Kem. Ind. (2006) 311–319.
- [32] G.W. Huber, A. Corma, Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass, Angewandte Chemie 46 (2007) 7184–7021.
- [33] A. Fivga, I. Dimitriou, Pyrolysis of plastic waste for production of heavy fuel substitute: A techno-economic assessment, Energy 149 (2018) 865–874. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.02.094>.
- [34] S.V. Kulkarni, Y. Shastri, Economic Analysis and Life Cycle Assessment of Pyrolysis of Plastic Waste in Mumbai, India, in: S.K. Ghosh (Ed.), Sustainable Waste Management: Policies and Case Studies, Springer, Singapore, 2020: pp. 453–463. https://doi.org/10.1007/978-981-13-7071-7_40.
- [35] F. Riedewald, Y. Patel, E. Wilson, S. Santos, M. Sousa-Gallagher, Economic assessment of a 40,000 t/y mixed plastic waste pyrolysis plant using direct heat treatment with molten metal: A case study of a plant located in Belgium, Waste Management 120 (2021) 698–707. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.10.039>.
- [36] M. Byun, R. Dickson, B. Brigljević, B. Lee, D. Lim, M. Upadhyay, S. Sargunan S Paramanatham, V.M. Nagulapati, J. Haider, H. Lim, Demonstration of feasible waste plastic pyrolysis through decentralized biomass heating business model, Journal of Cleaner Production 361 (2022) 132092. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132092>.

- [37] M. Larrain, S. Van Passel, G. Thomassen, U. Kresovic, N. Alderweireldt, E. Moerman, P. Billen, Economic performance of pyrolysis of mixed plastic waste: Open-loop versus closed-loop recycling, *Journal of Cleaner Production* 270 (2020) 122442. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122442>.
- [38] D.A. Wijesekara, P. Sargent, C.J. Ennis, D. Hughes, Prospects of using chars derived from mixed post waste plastic pyrolysis in civil engineering applications, *Journal of Cleaner Production* 317 (2021) 128212. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128212>.
- [39] D.G. Kulas, A. Zolghadr, U.S. Chaudhari, D.R. Shonnard, Economic and environmental analysis of plastics pyrolysis after secondary sortation of mixed plastic waste, *Journal of Cleaner Production* 384 (2023) 135542. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135542>.
- [40] F. Zhang, Y. Zhao, D. Wang, M. Yan, J. Zhang, P. Zhang, T. Ding, L. Chen, C. Chen, Current technologies for plastic waste treatment: A review, *Journal of Cleaner Production* 282 (2021) 124523. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124523>.
- [41] P. Kasar, D.K. Sharma, M. Ahmaruzzaman, Thermal and catalytic decomposition of waste plastics and its co-processing with petroleum residue through pyrolysis process, *Journal of Cleaner Production* 265 (2020) 121639. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121639>.
- [42] K.P. Gopinath, V.M. Nagarajan, A. Krishnan, R. Malolan, A critical review on the influence of energy, environmental and economic factors on various processes used to handle and recycle plastic wastes: Development of a comprehensive index, *Journal of Cleaner Production* 274 (2020) 123031. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123031>.
- [43] E.A. Williams, P.T. Williams, Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste, (n.d.) 17.
- [44] G. Elordi, M. Olazar, G. Lopez, M. Artetxe, J. Bilbao, Product Yields and Compositions in the Continuous Pyrolysis of High-Density Polyethylene in a Conical Spouted Bed Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 6650–6659. <https://doi.org/10.1021/ie200186m>.
- [45] M. Sogancioglu, E. Yel, G. Ahmetli, Investigation of the Effect of Polystyrene (PS) Waste Washing Process and Pyrolysis Temperature on (PS) Pyrolysis Product Quality, *Energy Procedia* 118 (2017) 189–194. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.029>.
- [46] A. Demirbas, Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72 (2004) 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.03.001>.
- [47] K. Jagodzińska, I.N. Zaini, R. Svanberg, W. Yang, P.G. Jönsson, Pyrolysis of excavated waste from landfill mining: Characterisation of the process products, *Journal of Cleaner Production* 279 (2021) 123541. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123541>.
- [48] K. Murata, K. Sato, Y. Sakata, Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71 (2004) 569–589. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.08.010>.
- [49] R. Miranda, J. Yang, C. Roy, C. Vasile, Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC I. Kinetic study, *Polymer Degradation and Stability* 72 (2001) 469–491. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00048-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00048-9).
- [50] A. López, I. de Marco, B.M. Caballero, M.F. Laresgoiti, A. Adrados, Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor, *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.037>.
- [51] L.S. Diaz Silvarrey, A.N. Phan, Kinetic study of municipal plastic waste, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 16352–16364. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.202>.
- [52] R. Miandad, Plastic waste to liquid oil through catalytic pyrolysis using natural and synthetic zeolite catalysts, *Waste Management* (2017) 13.

- [53] M. Utami, Pt-promoted sulfated zirconia as catalyst for hydrocracking of LDPE plastic waste into liquid fuels, *Materials Chemistry and Physics* (2018) 8.
- [54] N. Miskolczi, A. Angyal, L. Bartha, I. Valkai, Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 1032–1040. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.019>.
- [55] R.C. Mordi, R. Fields, J. Dwyer, Gasoline range chemicals from zeolite-catalysed thermal degradation of polypropylene, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 374. <https://doi.org/10.1039/c39920000374>.
- [56] M. Mariappan, M.S. Panithasan, G. Venkadesan, Pyrolysis plastic oil production and optimisation followed by maximum possible replacement of diesel with bio-oil/methanol blends in a CRDI engine, *Journal of Cleaner Production* 312 (2021) 127687. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127687>.
- [57] E. Butler, G. Devlin, K. McDonnell, Waste Polyolefins to Liquid Fuels via Pyrolysis: Review of Commercial State-of-the-Art and Recent Laboratory Research, *Waste Biomass Valor* 2 (2011) 227–255. <https://doi.org/10.1007/s12649-011-9067-5>.
- [58] S.D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua, A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy Conversion and Management* 115 (2016) 308–326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>.
- [59] X. Zhang, H. Lei, G. Yadavalli, L. Zhu, Y. Wei, Y. Liu, Gasoline-range hydrocarbons produced from microwave-induced pyrolysis of low-density polyethylene over ZSM-5, *Fuel* 144 (2015) 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.013>.
- [60] R. Miandad, M.A. Barakat, A.S. Aburizaiza, M. Rehan, A.S. Nizami, Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review, *Process Safety and Environmental Protection* 102 (2016) 822–838. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.022>.
- [61] K.-B. Park, Two-stage pyrolysis of polystyrene_ Pyrolysis oil as a source of fuels or benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes, (n.d.) 9.
- [62] S. Fan, Y. Zhang, L. Cui, T. Maqsood, S. Nižetić, Cleaner production of aviation oil from microwave-assisted pyrolysis of plastic wastes, *Journal of Cleaner Production* 390 (2023) 136102. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136102>.
- [63] Y. Cui, Y. Zhang, L. Cui, Y. Liu, B. Li, W. Liu, Microwave-assisted pyrolysis of polypropylene plastic for liquid oil production, *Journal of Cleaner Production* 411 (2023) 137303. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137303>.
- [64] Pyrolysis technology for plastic waste recycling: A state-of-the-art review, *Progress in Energy and Combustion Science* 93 (2022) 101021. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101021>.
- [65] L. Markó, *Szerves kémia 1*, Vegyipari Egyetem, Szerves Kémia Tanszék, Veszprém, 1978. <https://link.oszk.hu/libriurl.php?LN=hu&DB=any&SRY=an&SRE=000001501060>.
- [66] E.K.C. Moens, K. De Smit, Y.W. Marien, A.D. Trigilio, P.H.M. Van Steenberge, K.M. Van Geem, J.-L. Dubois, D.R. D’hooge, Progress in Reaction Mechanisms and Reactor Technologies for Thermochemical Recycling of Poly(methyl methacrylate), *Polymers* (2020).
- [67] K.-B. Park, Y.-S. Jeong, B. Guzelciftci, J.-S. Kim, Two-stage pyrolysis of polystyrene: Pyrolysis oil as a source of fuels or benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes, *Applied Energy* 259 (2020) 114240. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114240>.
- [68] B. Han, Y. Chen, Y. Wu, D. Hua, Z. Chen, W. Feng, M. Yang, Q. Xie, Co-pyrolysis behaviors and kinetics of plastics–biomass blends through thermogravimetric analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2014).

- [69] I. de Marco, B. Caballero, A. Torres, M.F. Laresgoiti, M.J. Chomón, M.A. Cabrero, Recycling polymeric wastes by means of pyrolysis, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 77 (2002) 817–824. <https://doi.org/10.1002/jctb.636>.
- [70] Z. Dobó, Z. Jakab, G. Nagy, T. Koós, K. Szemmelveisz, G. Muránszky, Transportation fuel from plastic wastes: Production, purification and SI engine tests, *Energy* 189 (2019) 116353. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116353>.
- [71] A.J. Peacock, *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*, CRC Press, 2000.
- [72] P.T. Williams, E.A. William, Interaction of plastic in mixed plastics pyrolysis, *Energy and Fuels* (1990) 407–411.
- [73] Y.-H. Seo, K.-H. Lee, D.-H. Shin, Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70 (2003) 383–398. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00186-9](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00186-9).
- [74] A. Abbas, S. Shubar, Pyrolysis of High-density Polyethylene for the Production of Fuel-like Liquid Hydrocarbon, *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering* 9 (2008) 23–29.
- [75] J.A. Onwudili, N. Insura, P.T. Williams, Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86 (2009) 293–303. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.07.008>.
- [76] J. Yu, L. Sun, C. Ma, Y. Qiao, H. Yao, Thermal degradation of PVC: A review, *Waste Management* 48 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.041>.
- [77] İ. Çit, A. Sinağ, T. Yumak, S. Uçar, Z. Mısırlıoğlu, M. Canel, Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET, *Polym. Bull.* 64 (2010) 817–834. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0225-x>.
- [78] R. Miranda, H. Pakdel, C. Roy, C. Vasile, Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC II. Product analysis, *Polymer Degradation and Stability* 73 (2001) 47–67. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00066-0).
- [79] Y. Sakata, Md.A. Uddin, A. Muto, Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51 (1999) 135–155. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00013-3](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00013-3).
- [80] P.T. Williams, Yield and Composition of Gases and Oils/Waxes from the Feedstock Recycling of Waste Plastic, in: *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006: pp. 285–313. <https://doi.org/10.1002/0470021543.ch11>.
- [81] D.W. Stephan, *Catalysis, FLPs, and Beyond*, *Chem* (2020) 1520–1526.
- [82] Z. Ma, F. Zaera, *Heterogeneous Catalysis by Metals*, in: *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2006.
- [83] S. Bárány, P. Baumli, J. Emmer, Z. Hutmáiné Göndör, J. Némethné Sóvágó, A. Báder, *Fizikai kémia műszakiaknak*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2009.
- [84] (PDF) Recycling of Waste Plastics into Pyrolytic Fuels and Their Use in IC Engines, (n.d.). https://www.researchgate.net/publication/340894392_Recycling_of_Waste_Plastics_in_to_Pyrolytic_Fuels_and_Their_Use_in_IC_Engines (accessed November 19, 2024).
- [85] V. Chintala, P. Godkhe, S. Phadtare, M. Tadpatrikar, J.K. Pandey, S. Kumar, A comparative assessment of single cylinder diesel engine characteristics with plasto-oils derived from municipal mixed plastic waste, *Energy Conversion and Management* (2018).
- [86] V.K. Kaimal, P. Vijayabalan, A detailed study of combustion characteristics of a DI diesel engine using waste plastic oil and its blends, *Energy Conversion and Management* (2015).

- [87] K. Naima, A. Liazid, Waste oils as alternative fuel for diesel engine: A review, *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels* (2013).
- [88] M. Mani, C. Subash, G. Nagarajan, Performance, emission and combustion characteristics of a DI diesel engine using waste plastic oil, *Applied Thermal Engineering* (2009).
- [89] R. Kumar, M.K. Mishra, S.K. Singh, A. Kumar, Experimental evaluation of waste plastic oil and its blends on a single cylinder diesel engine, *Journal of Mechanical Science and Technology* (2016).
- [90] K.V. Kareddula, K.R. Puli, Influence of plastic oil with ethanol gasoline blending on multi cylinder spark ignition engine, *Alexandria Engineering Journal* (2018).
- [91] Directive 2009/30/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 amending Directive 98/70/EC as regards the specification of petrol, diesel and gas-oil and introducing a mechanism to monitor and reduce greenhouse gas emissions and amending Council Directive 1999/32/EC as regards the specification of fuel used by inland waterway vessels and repealing Directive 93/12/EEC (Text with EEA relevance), 2009. <http://data.europa.eu/eli/dir/2009/30/oj/eng> (accessed May 5, 2022).
- [92] Brazil: Fuels: Diesel and Gasoline | Transport Policy, (n.d.). <https://www.transportpolicy.net/standard/brazil-fuels-diesel-and-gasoline/> (accessed September 26, 2024).
- [93] Fuels: China, (n.d.). <https://dieselnet.com/standards/cn/fuel.php> (accessed May 11, 2022).
- [94] Australia: Fuels: Diesel and Gasoline | Transport Policy, (n.d.). <https://www.transportpolicy.net/standard/australia-fuels-diesel-and-gasoline/> (accessed September 26, 2024).
- [95] M. Hajbabaie, G. Karavalakis, J.W. Miller, M. Villela, K.H. Xu, T.D. Durbin, Impact of olefin content on criteria and toxic emissions from modern gasoline vehicles, *Fuel* 107 (2013) 671–679. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.031>.
- [96] R.C.C. Pereira, V.M.D. Pasa, Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline, *Fuel* 85 (2006) 1860–1865. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.01.022>.
- [97] A. Gruia, Hydrotreating, in: 2008: pp. 321–354. https://doi.org/10.1007/1-4020-2820-2_8.
- [98] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, Overview of support effects in hydrotreating catalysts, *Catalysis Today* 86 (2003) 5–16. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00400-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00400-0).
- [99] *Hydroprocessing for Clean Energy: Design, Operation, and Optimization* | Wiley, Wiley.Com (n.d.). <https://www.wiley.com/en-us/Hydroprocessing+for+Clean+Energy%3A+Design%2C+Operation%2C+and+Optimization-p-9781118921357> (accessed May 5, 2022).
- [100] P.G. Menon, Coke on catalysts-harmful, harmless, invisible and beneficial types, *Journal of Molecular Catalysis* 59 (1990) 207–220. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(90\)85053-K](https://doi.org/10.1016/0304-5102(90)85053-K).
- [101] S.-H. Jung, M.-H. Cho, B.-S. Kang, J.-S. Kim, Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.009>.
- [102] S.S. Park, D.K. Seo, S.H. Lee, T.-U. Yu, J. Hwang, Study on pyrolysis characteristics of refuse plastic fuel using lab-scale tube furnace and thermogravimetric analysis reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 97 (2012) 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.06.009>.

- [103] J.M. Heikkinen, J.C. Hordijk, W. de Jong, H. Spliethoff, Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71 (2004) 883–900. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.001>.
- [104] I. Ahmad, M. Ismail Khan, M. Ishaq, H. Khan, K. Gul, W. Ahmad, Catalytic efficiency of some novel nanostructured heterogeneous solid catalysts in pyrolysis of HDPE, *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 2512–2519. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.009>.
- [105] Z. Dobó, T. Mahner, G. Kecsmár, G. Nagy, THE INFLUENCE OF REFLUX TEMPERATURE ON THE YIELD OF TRANSPORTATION FUELS DURING PLASTIC WASTE PYROLYSIS, *Materials Science and Engineering* 45 (2020) 77–83. <https://doi.org/10.32974.mse.2020.007>.
- [106] G. Martini, U. Manfredi, G. Mellios, A. Krasenbrink, G. De Santi, S. McArragher, N. Thompson, J. Baro, P.J. Zemroch, F. Boggio, A. Celasco, C. Cucchi, G.F. (Barry) Cahill, Effects of Gasoline Vapour Pressure and Ethanol Content on Evaporative Emissions from Modern European Cars, in: 2007: pp. 2007-01–1928. <https://doi.org/10.4271/2007-01-1928>.
- [107] V.F. Andersen, J.E. Anderson, T.J. Wallington, S.A. Mueller, O.J. Nielsen, Vapor Pressures of Alcohol–Gasoline Blends, *Energy Fuels* 24 (2010) 3647–3654. <https://doi.org/10.1021/ef100254w>.
- [108] R. Stradling, F.-J. Martel, J. Ariztegui, J. Beeckmann, S.D. Bjordal, P. Blosser, J. Canovas, A. Clark, N. Elliott, J. Farenback-Brateman, P. Gomez-Acebo, P.M. Sanchez, P. Scorletti, J.S. McArragher, P. Zemroch, K.D. Rose, Volatility and vehicle driveability performance of ethanol/gasoline blends: A literature review, *CONCAWE Reports* (2009).
- [109] E. Stauffer, J.A. Dolan, R. Newman, CHAPTER 7 - Flammable and Combustible Liquids, in: E. Stauffer, J.A. Dolan, R. Newman (Eds.), *Fire Debris Analysis*, Academic Press, Burlington, 2008: pp. 199–233. <https://doi.org/10.1016/B978-012663971-1.50011-7>.
- [110] D2699 Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel, (n.d.). <https://www.astm.org/d2699-15a.html> (accessed June 9, 2023).
- [111] F. vom Lehn, L. Cai, R. Tripathi, R. Broda, H. Pitsch, A property database of fuel compounds with emphasis on spark-ignition engine applications, *Applications in Energy and Combustion Science* 5 (2021) 100018. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2020.100018>.
- [112] A.G. Abdul Jameel, V. Van Oudenhoven, A.-H. Emwas, S.M. Sarathy, Predicting Octane Number Using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Artificial Neural Networks, *Energy Fuels* 32 (2018) 6309–6329. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00556>.
- [113] J.H. Al-Fahemi, N.A. Albis, E.A.M. Gad, QSPR Models for Octane Number Prediction, *Journal of Theoretical Chemistry* 2014 (2014) 1–6. <https://doi.org/10.1155/2014/520652>.
- [114] W. Wang, Z. Li, M.A. Oehlschlaeger, D. Healy, H.J. Curran, S.M. Sarathy, M. Mehl, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, An experimental and modeling study of the autoignition of 3-methylheptane, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013) 335–343. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2012.06.001>.
- [115] N. Nikolaou, C.E. Papadopoulos, I.A. Gaglias, K.G. Pitarakis, A new non-linear calculation method of isomerisation gasoline research octane number based on gas chromatographic data, *Fuel* 83 (2004) 517–523. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.09.011>.
- [116] Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons, (n.d.). <https://www.astm.org/stp225-eb.html> (accessed June 9, 2023).

- [117] C.L. Yaws, R.W. Pike, Chapter 3 - Density of liquid—Organic compounds, in: C.L. Yaws (Ed.), *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2009: pp. 106–197. <https://doi.org/10.1016/B978-081551596-8.50008-0>.