

**DOKTORI (PHD) ÉRTEKEZÉS**

DOI: 10.18136/PE.2014.551

**SZÉNHIDROGÉN-FRAKCIÓK ELŐÁLLÍTÁSA SZILÁRD HULLADÉKOK  
PIROLÍZISÉVEL ÉS A TERMÉKEK MINŐSÉGJAVÍTÁSA**

*Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok és Anyagtudományok Doktori  
Iskola keretében*

**KÉSZÍTETTE:  
BORSODI NIKOLETT  
OKLEVELES VEGYÉSZMÉRNÖK**

**TÉMAVEZETŐ:  
DR. MISKOLCZI NORBERT  
EGYETEMI DOCENS**

**PANNON EGYETEM  
MOL ÁSVÁNYOLAJ- ÉS SZÉNTÉCHNOLÓGIAI INTÉZETI TANSZÉK  
VESZPRÉM  
2014**

**SZÉNHYDROGÉN-FRAKCIÓK ELŐÁLLÍTÁSA SZILÁRD HULLADÉKOK PIROLÍZISÉVEL ÉS A TERMÉKEK MINŐSÉGJAVÍTÁSA**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében.

Írta:  
Borsodi Nikolett

Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok és Anyagtudományok Doktori Iskola keretében.

Témavezető: Dr. Miskolczi Norbert, egyetemi docens

Elfogadásra javaslom (igen/nem)

.....  
(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton ..... %-ot ért el.

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: ..... igen/nem

.....  
(aláírás)

Bíráló neve: ..... igen/nem

.....  
(aláírás)

Bíráló neve: ..... igen/nem

.....  
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján .....%-ot ért el.

Veszprém, .....

.....  
A Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése: .....

.....  
Az EDHT elnöke

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Miskolczi Norbertnek az elmúlt három évben nyújtott szakmai és erkölcsi támogatásáért.

Külön köszönettel tartozom a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék minden dolgozójának, hogy értékes munkájukkal hozzájárultak kutatási eredményeim eléréséhez. Hálás vagyok továbbá kollégáimnak azért a szakmai és baráti légkörért, amelyben dolgozhattam az elmúlt években.

Köszönettel tartozom Egedy Atliának és Szentes Adriennek, a közös munka során kapott támogatásért.

Ezúton szeretném megköszönni szüleimnek, testvéremnek, és családom többi tagjának, valamint barátaimnak azt a hatalmas szeretetet, ami mindig körülvett és erőt adott céljaim eléréséhez.

Veszprém,

Borsodi Nikolett

## TARTALOMJEGYZÉK

KIVONAT .....	4
ABSTRACT.....	5
AUSZUG .....	6
RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE .....	7
BEVEZETÉS .....	9
1 IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ .....	10
1.1 Műanyag hulladékok kezelése napjainkban és a várható trendek .....	10
1.1.1 A műanyag hulladékok kezelési lehetőségei .....	10
1.1.2 Műanyagok kezelése napjainkban .....	11
1.1.3 A műanyag hulladékok kezelésével kapcsolatos jelenlegi és várható trendek .....	12
1.2 A műanyagok „szennyezőanyag tartalma” és a krakkoláskor ennek kapcsán felmerülő problémák .....	14
1.2.1 A szennyeződést anyagában tartalmazó műanyagok krakkolása .....	15
1.2.2 A szennyeződést adalék formájában tartalmazó műanyagok krakkolása .....	17
1.2.3 Felületi és egyéb fizikai szennyeződést tartalmazó műanyagok krakkolása.....	18
1.3 A szennyezett kiindulási anyag feldolgozására alkalmas félüzemi és ipari krakkoló technológiák .....	20
1.4 A szennyezőanyag tartalom csökkentésének lehetőségei.....	22
1.4.1 Előzetes kezelés.....	23
1.4.2 Közbenső kezelés .....	24
1.4.3 Utólagos kezelés .....	30
1.5 Jogi és gazdasági háttér.....	31
1.5.1 Jogi szabályozások .....	31
1.5.2 Gazdasági szempontok .....	33
1.6 A termékek hasznosíthatóságának vizsgálata .....	37
1.6.1 Kőolajipari hasznosítás .....	38
1.6.2 Petrolkémiai alkalmazások .....	40
1.6.3 Olefíndús frakciók alkalmazása kémiai szintézisekben.....	41
1.6.4 Szén-nanocső előállítása.....	41
1.6.5 Adsorbensek előállítása .....	42
2 CÉLKITŰZÉS.....	43
3 VISZGÁLATI MÓDSZEREK ÉS FELHASZNÁLT ANYAGOK .....	44
3.1 Felhasznált anyagok.....	44
3.1.1 Műanyag és egyéb hulladékok.....	44
3.1.2 Katalizátorok és adsorbensek.....	46
3.2 Kísérleti berendezések .....	47
3.3 Kísérleti körülmények.....	49
3.4 Vizsgálati módszerek .....	51
3.4.1 Szabványosított módszerek .....	51
3.4.2 Nem szabványos módszerek.....	51
4 EREDMÉNYEK .....	54
4.1 Szennyezett műanyag hulladékok krakkolása és a szennyezőanyag tartalom csökkentés lehetőségei ...	54
4.1.1 Előzetes kezelés.....	54
4.1.2 Közbenső kezelés .....	58
4.1.3 Utólagos kezelés.....	90
4.2 Hőmérséklet-eloszlás modellezése.....	95
4.3 Szén-nanocső előállítása krakkógázokból.....	108
5 A TERMÉKEK IPARI ALKALMAZHATÓSÁGA.....	115
5.1 Gáztermék .....	116
5.2 Könnyűpárlat frakció .....	117
5.3 Középpárlat frakció.....	118
5.4 Maradék .....	119
ÖSSZEFOGLALÁS.....	121
IRODALOMJEGYZÉK.....	127
MELLÉKLETEK.....	0

# **SZÉNHYDROGÉN-FRAKCIÓK ELŐÁLLÍTÁSA SZILÁRD HULLADÉKOK PIROLÍZISÉVEL ÉS A TERMÉKEK MINŐSÉGJAVÍTÁSA**

**BORSODI NIKOLETT**

**PANNON EGYETEM, MOL ÁSVÁNYOLAJ- ÉS SZÉNTÉCHNOLÓGIAI INTÉZETI  
TANSZÉK**

## **KIVONAT**

A szerző dolgozatában szennyezett műanyag hulladékok értékesebb szénhidrogén-frakciókká történő átalakítását tanulmányozta. Elsősorban azt vizsgálta, hogy a szennyeződések milyen hatással vannak a keletkezett termékek hozamára és összetételére, különös tekintettel azok heteroatom tartalmára. A termékek szennyezőanyag tartalmát a folyamatok különböző (előzetes, közbenső és utólagos) fázisaiban próbálta csökkenteni. A reaktorkonstrukció megváltoztatása miatt kialakult eltérő hőtranszport-folyamatok számítógépes modellezését is elvégezte. Ezen kívül a krakktermékek egy igen újszerű alkalmazási lehetőségének vizsgálatára is kitért, nevezetesen a szén-nanocső előállításának lehetőségére.

A hőbontási kísérleteket szakaszos és folyamatos berendezésekben végezte. A termékek vizsgálata főként gázkromatográfiás, Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiás, energiadiszperzív-röntgenfluoreszcens spektrométrával és egyéb szabványosított módszerekkel történt.

Megállapította, hogy az alkalmazott, szennyezőanyag tartalom csökkentésre irányuló módszerek mindegyike hatékonyak bizonyult, hatásfokuk azonban eltérő volt. A termékek szennyezői közül a legnagyobb mértékben a klór, kén, nitrogén és foszfortartalom volt csökkenthető függetlenül az alkalmazott módszertől, a fémtartalmak csak kisebb mértékben változtak.

Vizsgálta biobomló és lakossági szilárd hulladékok krakkolásának körülményeit is. Ennek eredményeképpen szinergens folyamatokat állapított meg a hulladékáramok egyes összetevői szennyezőanyag-tartalma és adalékai között. Ugyanakkor az alkalmazott katalizátorok hatékonyságát a hulladékáramok összetétele jelentősen befolyásolta.

A szakaszos reaktor alkalmazásakor számszerűsítette a hőátbocsátási tényezőiket és modellezte a hőmérséklet-eloszlást.

A szén-nanocső előállítására irányuló kísérletekben sikeresen állított elő szennyezett és hulladék műanyagokból szén-nanocsövet. Ilyen kiindulási anyagok alkalmazásával a szén-nanocső gyártás költségei jelentősen csökkenthetővé válnak.

# **PRODUCTION OF HYDROCARBON FRACTIONS BY PYROLYSIS OF SOLID WASTES AND UPGRADING THE PRODUCTS**

**NIKOLETT BORSODI**

**UNIVERSITY OF PANNONIA, INSTITUTIONAL DEPARTMENT OF MOL HYDRO-  
CARBON AND COAL PROCESSING**

## **ABSTRACT**

In this thesis the conversion of contaminated plastic wastes into valuable hydrocarbon fractions was investigated. Primarily the effect of the contaminations on the yield and composition in particular the heteroatom content of the pyrolysis products was studied. Reduction the concentration of contaminants in the pyrolysis products occurred before, in-situ or after the pyrolysis process. Because of the changed heat transport conditions in the new reactor construction the computational modeling of heat flow parameters was also carried out. Moreover a new way for utilization of the pyrolysis products was investigated: namely, production of carbon-nanotubes from pyrolysis gases.

Pyrolysis experiments were carried out in batch as well in continuous reactors. Analysis of products occurred mainly by gas-chromatography, Fourier-transformed infrared spectroscopy, energy dispersive X-Ray fluorescent spectrometry and by other standardized methods.

It was concluded that all of the methods applied for reduction the concentration of contaminants were effective. However, their efficiency was different. Among the contaminations of the pyrolysis products mainly chlorine, sulphur, nitrogen and phosphorous content could be decreased independently of the applied method. In metal contents only slight decrease could be reached.

Decomposition of biodegradable plastics and municipal solid wastes was also studied. Synergistic effects were found between certain contaminants and additives of the waste streams. Nevertheless, the efficiency of the applied catalysts was strongly depended on the composition of the raw material.

Determination of the heat transmission coefficients and modeling heat-distribution of the batch reactor were carried out.

Carbon-nanotubes were successfully synthesized from contaminated and waste plastics. Using such raw materials significant cost benefits could be reached during carbon-nanotube production.

# **PRODUKTION VON KOHLENWASSERSTOFF-FRAKTIONEN DURCH PYROLYSE VON FESTEN ABFÄLLEN UND QUALITÄTSVERBESSERUNG DEN PRODUKTEN**

**NIKOLETT BORSODI**

**PANNONISCHE UNIVERSITÄT VESZPRÉM, INSTITUTSLEHRSTUHL FÜR MOL  
MINERALÖL- UND KOHLENVERARBEITUNG**

## **AUSZUG**

In dieser Arbeit wurde die Umwandlung von verschiedenen Kunststoffabfällen zu gültigen Kohlenwasserstoff-Fractionen untersucht. Vor allem wurden die Auswirkungen von Verschmutzungen auf die Ausbeute und die Zusammensetzung, besonders den Verschmutzungsgehalt der Pyrolyse-Produkte geprüft. Der Verschmutzungsgehalt der Pyrolyse-Produkte wurde mit verschiedenen Methoden (vor, während und nach der Pyrolyse) reduziert. In erster Linie wurde der Effekt der Verschmutzung auf die Produktion und der Anlage, im Einzelfall der Heteroatom-Gehalt in den Pyrolyse-Produkten, untersucht.

Die Reduzierung der Konzentration der Verschmutzung in den Pyrolyse-Produkten entstand vorher, während oder nach dem Pyrolyse-Prozess. Wegen der veränderten warmen Transport-Bedingungen in der neuen Reaktor-Konstruktion wurde die rechnerische Gestaltung der Hitze-Durchlauf-Parameter auch durchgeführt. Ferner wurde ein neuer Weg der Verwendung der Pyrolyse-Produkte geprüft: und zwar die Produktion von Karbon-Nanotubes aus Pyrolyse-Gasen.

Die Pyrolyse Experimente wurden sowohl als Teilmenge als auch im fortlaufendem Reaktorprozess geprüft. Die Analyse der Produkte erfolgte hauptsächlich mit Gas-Chromatographie, Fourier-transformierter Infrarot-Spektroskopie, Energie-streuender X-Ray fluoreszierende Spektrometrie und anderen standardisierten Methoden. Es wurde beschlossen, dass alle Methoden, die zur Verringerung der Konzentration der Schadstoffe erfolgreich waren. Allerdings war deren Effizienz unterschiedlich. Unter den Verunreinigern der Pyrolyse-Produkte wurden hauptsächlich Chlor, Schwefel, Stickstoff sowie der Phosphorgehalt bei der jeweils angewandten Methode selbständig verringert. Bei den Metallgehalten konnten nur geringfügige Verringerungen erreicht werden.

Die Auflösung von abbaubaren Kunststoffen und kommunalem Festmüll wurde auch untersucht. Synergie-Effekte wurden zwischen bestimmten Verunreinigern und Additiven der Abfall-Ströme gefunden. Dennoch war die Effizienz der angewandten Katalysatoren stark abhängig von der Beschaffenheit des Roh-Materials.

Während der Bestimmung der Hitzeübertragung waren die Beiwerte und formgebende Hitzeverteilung des Mengenreaktors kalkuliert und dafür auch ein Computermodell hergestellt.

Karbon-Nanotubes wurden erfolgreich aus belasteten und Kunststoff-Abfällen hergestellt. Durch die Verwendung solcher Roh-Materialien könnten erhebliche Kosteneinsparungen während der Karbon-Nanotubes-Herstellung erreicht werden.