

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

MŰANYAGOK TERMIKUS DEGRADÁCIÓJÁNAK ÉS A TERMÉKEK HASZNOSÍTHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA

*Készült a Veszprémi Egyetem, Vegyészmérnöki Tudományok Doktori Iskola,
Kőolajipari és petrokkémiai eljárások és termékek alprogram keretében*

KÉSZÍTETTE:
MISKOLCZI NORBERT
OKLEVELES VEGYÉSZMÉRNÖK

TÉMAVEZETŐ:
DR. BARTHA LÁSZLÓ
TANSZÉKVEZETŐ EGYETEMI DOCENS

VESZPRÉMI EGYETEM
ÁSVÁNYOLAJ- ÉS SZÉNTÉCHNOLÓGIAI TANSZÉK
VESZPRÉM
2005

**MŰANYAGOK TERMIKUS DEGRADÁCIÓJÁNAK ÉS A TERMÉKEK
HASZNOSÍTHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Miskolczi Norbert

Készült a Veszprémi Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok Doktori Iskola keretében

Témavezető: Dr. Bartha László, Tanszékvezető 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 EDT elnöke

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Bartha László tanszékvezető Úrnak, dolgozatom elkészítése során nyújtott folyamatos és lekiismeretes támogatásáért, hasznos tanácsaiért.

Külön köszönettel tartozom Dr. Kalló Dénes professzor, Dr. Deák Gyula egyetemi docens, és Dr. Jóvér Béla Uraknak dolgozatom elkészítése során nyújtott értékes tanácsaiért.

Köszönettel tartozom továbbá az Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék azon dolgozóinak, akik kísérleti munkám során segítségemre voltak.

Végül de nem utolsósorban hálás köszönettel tartozom Szüleimnek akik szeretettel támogatták és ösztönözték tanulmányaimat.

Veszprém, 2005. augusztus 25.

Miskolczi Norbert

Tartalomjegyzék

BEVEZETÉS	1
1. Irodalmi összefoglaló	2
1.1. A műanyagok.....	2
1.1.1. A műanyagok előállításának és felhasználásának változása.....	2
1.1.2. Fontosabb műanyagok tulajdonságai, felhasználásuk [8,15,16].....	4
1.2. Műanyag hulladékok [9-40]	5
1.2.1. A műanyag hulladékok kezelésének lehetőségei [14-32]	6
1.2.2. Kémiai újrahasznosítás laboratóriumi eljárásai	7
1.2.3. Iparilag megvalósított kémiai újrahasznosítási eljárások [34,173-180]	10
1.3. Reakciómechanizmusok.....	12
1.3.1. Iniciálás	13
1.3.2. További instabil vegyületek keletkezése	15
1.3.3. Lánczáródás.....	15
1.4. A termikus és katalitikus degradációt befolyásoló tényezők.....	16
1.4.1. Hőmérséklet.....	16
1.4.2. Nyomás.....	17
1.4.3. A reaktor típusa.....	17
1.4.4. Reakcióidő.....	18
1.4.5. Katalizátorok.....	18
1.4.5.1. Monofunkciós katalizátorok	18
1.4.5.2. Bifunkciós katalizátorok.....	21
1.4.5.3. Szilárd savak és bázisok.....	22
1.4.6. Atmoszféra.....	23
1.4.7. A műanyagok típusai a krakkolás során, egymásra gyakorolt hatásaik	24
1.4.8. A műanyag hulladékok eredetének szerepe.....	25
1.5. A termikus és a termo-katalitikus degradáció reakciókinetikája	25
1.6. A műanyagkrakkolás Tanszéki előzményei	28
1.7. A műanyag hulladékok újrafeldolgozásának gazdasági vonatkozásai.....	29
2. Vizsgálati módszerek, felhasznált anyagok	31
2.1. Vizsgálati módszerek	31
2.1.1. Nem szabványosított vizsgálati módszerek	31
2.1.1.1. A gáztermékek gázkromatográfiás analízise	31
2.1.1.2. A folyadéktermékek gázkromatográfiás analízise.....	31
2.1.1.3. A folyadéktermékek oktánszámának és cetánszámának meghatározása.....	32
2.1.1.4. A nehéz termékek (C30+) vizsgálata gélpermeációs kromatográfiás módszerrel.....	32
2.1.2. Nem szabványosított, továbbfejlesztett vizsgálati módszerek	32
2.1.2.1. Infravörös spektroszkópia alkalmazása	32
2.1.2.2. A termékek kéntartalmának meghatározása.....	34
2.2. Felhasznált anyagok.....	38
2.2.1. Műanyag hulladékok	38
2.2.2. Katalizátorok.....	39
3. Műanyagok termikus és katalitikus krakkolása	42
3.1. A műanyagok krakkolásának berendezései.....	42
3.1.1. A szakaszos krakkolás során alkalmazott berendezés	42
3.1.2. A folyamatos krakkolás során alkalmazott berendezés	42
3.2. Kísérleti körülmények kiválasztása	43
3.3. Az ismételhetőség vizsgálata.....	44
3.4. A krakkolás technológiai paramétereinek hatása a termékjellemzőkre	44
3.4.1. A krakkolás hőmérsékletének hatása	45
3.4.2. A kiindulási hulladék összetételének hatása.....	49
3.4.3. Tartózkodási idő hatása	57

3.4.4. A katalizátorok hatása	60
3.4.4.1. A katalizátor koncentrációjának hatása.....	67
3.4.4.2. A katalizátor átlagos szemcseméretének hatása.....	70
3.5. A krakkolási folyamatok kinetikai leírása.....	73
3.5.1. A reaktor hőmérsékletfelületének számítása Binder-Schmidt módszerrel	74
3.5.2. A reaktor hőmérsékletfelületének számítása	75
3.5.3. A szakaszos krakkolás kinetikai leírása.....	77
3.5.4. A folyamatos krakkolás kinetikai leírása a szakaszos krakkolás adataival	82
4. A krakkolás során keletkezett termékek további hasznosítása.....	88
4.1. Energetikai hasznosítás	88
4.1.1. Gáztermékek	88
4.1.2. A vegyipari benzin jellegű frakció.....	89
4.1.3. A középpárlatok tulajdonságai.....	90
4.1.4. Fűtőolaj jellegű frakció	92
4.2. Adalékkémiai alapanyagként történő hasznosítás.....	94
4.2.1. Dermedéspont csökkentő adalékok előállítása	94
4.2.2. Gumibitumen rendszerekben alkalmazható diszpergens adalékok előállítása.....	98
4.2.3. Korróziógátló bevonatok előállítása.....	100
5. Összefoglalás	104
IRODALOMJEGYZÉK.....	109

MŰANYAGOK TERMIKUS DEGRADÁCIÓJÁNAK ÉS A TERMÉKEK HASZNOSÍTHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA

MISKOLCZI NORBERT

VESZPRÉMI EGYETEM, ÁSVÁNYOLAJ- ÉS SZÉNTÉCHNOLÓGIAI TANSZÉK

KIVONAT

A szerző dolgozatában műanyag hulladékok termikus krakkolásával, a degradációt befolyásoló tényezőkkel (hőmérséklet, katalizátor, tartózkodási idő stb.), illetve azok hatását a termékjellemzőkre gyakorolt hatásával foglalkozott. Megvizsgálta azt is, hogy a krakkolás termékei milyen formában és hogyan hasznosíthatók.

A termikus bontást különböző hőmérsékleteken és tartózkodási idők mellett vizsgálta szakaszos és folyamatos üzemű csőreaktorban. A kísérletek során alapanyagként a következő komponenseket alkalmazta: polietilén, polipropilén, polisztirol, polivinilklorid, poliamid. A termékek vizsgálata során szabványosított és egyéb analitikai módszereket alkalmazott.

Megállapította, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények jelentős hatással voltak a termékek jellemzőire. Különösen figyelemreméltó volt a műanyagkeverékek krakkolásakor a műanyagok között tapasztalt kölcsönhatás. Bemutatta, hogy katalizátorokkal (FCC, HZSM-5, klinoptilolit) jelentősen módosítható a termékekben lévő olefines kettes kötést tartalmazó vegyületek eloszlása. A katalizátorok szemcsemérete szintén jelentős hatással volt a termékhozamokra, az a termékösszetételt azonban csak elhanyagolható mértékben befolyásolta.

Számításokkal igazolta, hogy megfelelő hőmérsékletkorrekciók mellett a szakaszos és a folyamatos krakkolás egyazon kinetikai modellel történő leírása megvalósítható.

Munkája során kitért a termékek további hasznosíthatóságának vizsgálatára is. A krakkolás termékei energetikai célra, és adalékkémiai szintézisekben való alkalmazhatóságának vizsgálata biztató eredményeket mutatott.

Kulcsszavak: műanyag hulladék, degradáció, krakkoló katalizátor, reakciókinetika, további hasznosítás

INVESTIGATION OF THERMAL RECYCLING OF PLASTICS AND FURTHER UTILIZATION OF PRODUCTS

NORBERT MISKOLCZI

UNIVERSITY OF VESZPRÉM, DEPARTMENT OF HYDROCARBON AND COAL
PROCESSING

ABSTRACT

In this dissertation the thermal cracking of waste polymers, the effect of the cracking parameters (temperature, catalyst, residence time, etc.) on the yields and characteristic of products were investigated.

The thermal cracking was investigated by the using of different temperatures and residence times in batch and continuous reactors. In case of experimental work different waste polymers were cracked: polyethylenes, polypropylene, polystyrene, polyvinylchloride and polyamide. Products formed in cracking reactions were analyzed by standard and non standardized methods.

It was determined that the parameters of cracking had a significant effect to the yields and characteristic of products. It was shown that the distribution of olefinic double bonds are considerably affected by catalysts (FCC, HZSM-5 or clinoptilolite). The grain size of catalysts are affected mainly the yield of products.

It was demonstrated by calculations that the degradation might be described by each kinetical model with suitable correction of temperature.

Lighter fractions (gases, naphtha, diesel fuel and light paraffinic oil) might be used for energy generation or as fuel-like feed stocks. Due to high α -olefin content of fractions additives might be synthesized by the reaction of MA

Keywords: waste plastics, degradation, cracking catalysts, reaction kinetics, utilization of products

UNTERSUCHUNG DER THERMISCH RECYCLING VON KUNSTOFF UND VERWENDUNG VON PRODUKTS

NORBERT MISKOLCZI

UNIVERSITÄT VESZPRÉM, LEHRSTHUL FÜR MINERALÖL- UND KOHLVERARBEITUNG

AUSZUG

Der Verfasser in seinem Arbeit sich beschäftigte mit dem thermischen Crackverfahren der Kunststoffabfalle, mit der beeinflussten Faktoren der Degradation (Temperatur, Katalysator, Anhaltzeit usw.) und mit der Wirkung dieser Kennwerte auf die Produkts eingehen. Er untersuchte, in welcher Form kann man diese Spaltprodukten nutzen.

Der Verfasser betrachtete das thermisch Crackerfahren in einem Röhreareaktor was funktioniert periodisch und permanent, bei verschiedenen Temperatur und Anhaltzeit. In der Versuchzeit die nächsten Komponenten als Grundstoffe wurden appliziert: Polyäthylene, Polypropylene, Polysyrene, PVC, Polyamid. Und dieser zeit wurden auch standardisierte und andere analytischen Bearbeitungsmethode genutzt.

Der Verfasser stelle fest daß die benutzten Versuchsbedingungen auf die Produktenteilen mit einem bedeutenden Wirkung waren. Das Ergebnis war: der Katalysator kann die Verteilung der Verbindung, die enthält die olefinische Doppelbindung bei den Produkten wechseln.

Er bewährte mit den Rechnungen, daß das Crackverfahren bei den entsprechenden Temperaturkorrekturen mit dem kinetischen Modell realisierbar ist.

Unter seiner Arbeit wurden die weiteren Nutzungen der Produkten untersucht. Seine Analyse zeigte die vertrauenerweckenden Ergebnisse bei der Nutzung der Spaltprodukten zwecks der Energetik und der Synthese der Beitragchemie.

Schlüsselworts: Kunststoffabfalle, Degradation, Katalysator, Reaktionskinetik, weiter Nutzbarmachung

A DOLGOZATBAN ALKALMAZOTT JELÖLÉSEK

A_0	a preexponenciális tényező
a	elpárolgott frakcióban lévő legnagyobb tömegű molekula polimerizációs foka
APP	ataktikus polipropilén
α	a katalizátor minőségétől függő állandó
$\alpha_{lev.}$	a levegő hőátadási tényezője
$\alpha_{pol.}$	a műanyag hőátadási tényezője
C(c)	a katalizátoron tapasztalt kokszerakódás
D_{sz}	a szigetelőanyag külső átmérője
D_{csk}	a reaktorcső külső átmérője
D_{cs}	a reaktorcső belső átmérője
DTG	derivatív termogravimetria
E_a	az aktiválási energia
EPDM	etilén-propilén-dién gumi
EPC	etilén-propilén koopolimer
η	a katalizátor aktivitásának csökkenése
FCC	fluid katalitikus krakkolás
HNZ	H-formára hozott természetes zeolit katalizátor
$H_{olv.}$	a műanyag olvadáshője
$H_{degr.}$	a műanyag degradációshője
HDPE	nagy sűrűségű polietilén
HZSM-5	savas szintetikus zeolit katalizátor
IPP	izotaktikus polipropilén
k	a reakció sebességi állandója
LLDPE	lineáris láncú, kis sűrűségű polietilén
LDPE	kis sűrűségű polietilén
λ_{cs}	a cső anyagának hővezetési tényezője
λ_p	a műanyag hővezetési tényezője
MCM-41	nagy pórusméretű zeolit katalizátor
MDPE	közepes sűrűségű polietilén
MPW	kevert műanyag hulladék
m	a maradék tömege
m_0	a minta tömege
n	a reakció rendűsége
PA	poliamid
PAO	poli-alfaolefin
PE	polietilén
PET	polietilén-tereftalát
PP	polipropilén
PS	polisztirol
PUR	poliuretán
PVC	poli(vinil)-klorid
P_0	a kiindulási polimer kezdeti polimerizációs foka
Q	a fűtőtest által leadott hőteljesítmény
$Q_{olv.}$	a műanyag megolvadásához szükséges hőteljesítmény
$Q_{degr.}$	a műanyag degradációjához szükséges hőteljesítmény
$Q_{hőm}$	az olvadék hőmérsékletének növeléséhez szükséges hőteljesítmény
$Q_{veszt.}$	a fűtőtest által leadott hőteljesítmény környezet felé irányuló hővesztesége
SA	alumínium-szilikát katalizátor
SPP	szindiotaktikus polipropilén
TGA	termogravimetriás analízis
TPO	termoplasztikus poliolefin
t	reakcióidő
USY	ultra stabil Y-zeolit katalizátor
XLPE	térhálósított polietilén

Bevezetés

A XX. század második felében a műanyagipar látványos fejlődésnek indult és ma már csaknem 200 Mt műanyagot állítanak elő évente. A világ népességének növekedésével a petrokémiai termékek s ezen belül is elsősorban a műanyagok felhasználása jelentősen növekszik. Problémát jelent viszont a felhasználás után visszamaradt hulladék polimerek kezelése, mivel azok lerakása vagy elégetése már csak környezetvédelmi szempontból sem lehet a hulladékkezelés végleges megoldása. A műanyagok termikus és katalitikus degradációja egyike a problémák végleges megoldási lehetőségeinek. Ezen eljárások termékei különböző átalakító műveletek után jól alkalmazhatók pl. energetikai célra, üzemanyagok keverőkomponenseiként, vagy alapanyagként a petrokémiai iparban, ami tovább csökkenthetné a feldolgozandó kőolaj mennyiségét s ezzel egy szersmind a finomítói költségeket.

A világ különböző pontjain (Japán, Németország, USA) már léteznek olyan üzemek, melyek ily módon hasznosítják a hulladék műanyagokat. Ezek általában katalitikus (zömében fluid) technológiák, melyek azonban csak viszonylag nagy kapacitás mellett életképesek (~30000-50000t/év). A másik fontos kérdés az alapanyagok megfelelő minőségének és a termékek további hasznosításának témaköre. A működő technológiák közül azok, melyekkel nem csupán energetikai hasznosítás céljából végzik a hulladék műanyagok degradációját, általában csak úgy tudnak életképesek maradni, hogy csak adott összetételű és tisztaságú alapanyagot dolgoznak fel, a termékeket pedig valamilyen kőolajfinomítói anyagáramba tudják bekeverni. Számos kutató foglalkozik a műanyagok degradációjának vizsgálatával, de munkájuk általában néhány gramm tömegű minta szakaszos körülmények közötti degradációját jelenti katalizátorokon vagy azok nélkül. Az ilyen eljárások azonban az esetek többségében még messze vannak a félüzemi megvalósítástól is.

Magyarországon nehéz és költséges volna 50000t/év mennyiségű, ugyanolyan fajtájú műanyagot egy adott helyre begyűjteni. Ezért életképesebb megoldásnak kínálkozik egy olyan kisebb kapacitású (50-100kg/h), de így is gazdaságos üzem kifejlesztése, melyet regionális szelektív hulladékgyűjtők közelébe lehetne telepíteni. Dolgozatom témájának kidolgozása során vizsgálni kívántam különböző összetételű műanyagok szakaszos és folyamatos krakkolásának sajátosságait, a méretnövelés és a technológiai paraméterek termékjellemzőkre gyakorolt hatását. Majd megoldást kívántam találni a termékek további hasznosítására is.

1. Irodalmi összefoglaló

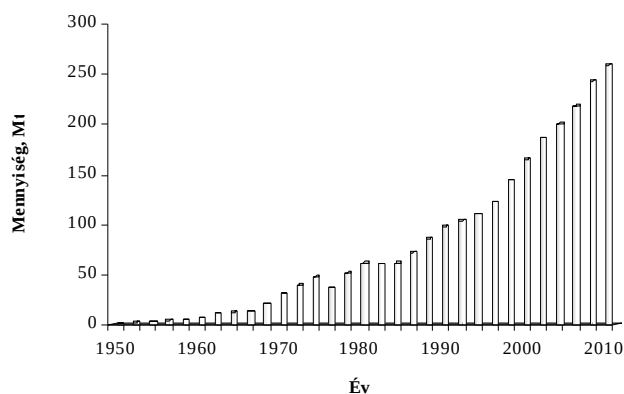
1.1. A műanyagok

A műanyag fogalma alatt általában monomerekből polimerizációval előállított szerves anyagokat értünk. Ha csak a kémiai szerkezetet tekintjük mérvadónak a műanyagok osztályozásánál csaknem 80 csoportot tudunk megkülönböztetni. Amennyiben viszont az adalékanyagokat is figyelembe vesszük, ez a szám megközelíti a hatszázat [1,2,41]. A modern műanyagok a speciális tulajdonságaik következtében nélkülözhetetlen szerkezeti anyagokká váltak, amelyek felhasználási területe a természetes anyagoktól teljesen független, sőt sok esetben azokat sokoldalúságuk miatt felül is múlják.

Hosszan lehetne sorolni a különböző típusú műanyagok „feltalálásának” és gyártástechnológiai fejlődésének sorát kezdve a kondenzációs polimerek előállításában újdonságot hozó I.G. Farbenindustrie megoldásától, Ziegler és Natta találmányán keresztül egészen napjaink szterospécifikusan előállított vagy kompozit műanyagtermékeiig, melyek a fejlődés töretlenségét és azok szerteágazó sokszínűségét jelentik.

1.1.1. A műanyagok előállításának és felhasználásának változása

A világ műanyag igénye, és ezzel párhuzamosan az előállított műanyagok mennyisége is az elmúlt közel 50 évben jelentősen növekedett és a növekvő tendencia egészen napjainkig nyomon követhető, valamint előreláthatóan a következő években az eddigiektől is nagyobb mértékben fog folytatódni (1.1.ábra) [4-8,10-13].



1.1.ábra

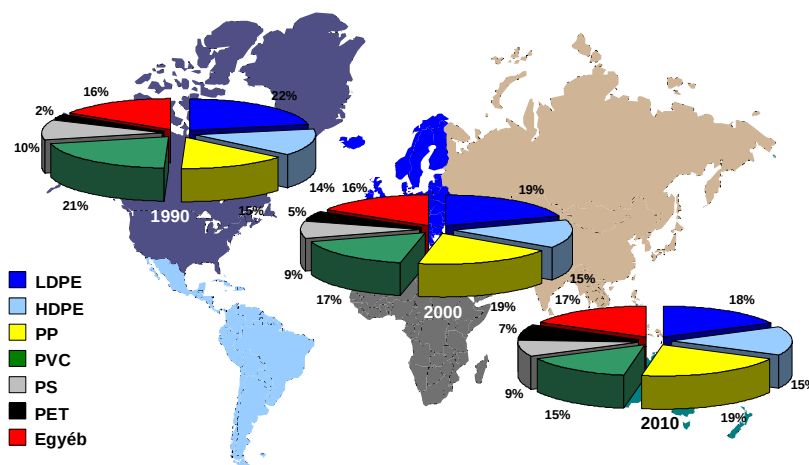
A világ műanyagtermelésének változása 1950 és 2010 között

A növekedés több okra vezethető vissza. Ezek közül a legjelentősebbek a világnépesség életszínvonalának növekedése, továbbá a műanyagok eddig ismeretlen, új alkalmazási területeinek felismerése.

Az előrejelzések szerint 2010-ben közel 300Mt műanyagot és egyéb műanyag alapú terméket fog felhasználni az emberiség. Ez 2000 és 2010 között évi 5,3%-os termelésnövekedést jelent. Amennyiben csak a hagyományos értelemben vett műanyagokat te-

kintjük, az 1990 évi 86Mt-ás felhasználás 2000-re 150Mt-ra növekedett, ami 2010-re várhatóan évi 260Mt-ra fog módosulni.

A világon előállított műanyagok legnagyobb részét a poliolefinek (polietilén, polipropilén) teszik ki. 1990-ben 42 Mt polietilént és polipropilént használtak fel, 2000-ben 81 Mt-t, 2010-re pedig várhatóan 135 Mt lesz a felhasznált poliolefin típusú műanyagok mennyisége. Az 1990-től 2010-ig terjedő időszakra vonatkozóan készített előrejelzés 5%-os növekedést jósol a polietilénnek, 7,3%-ot a polipropilénnek, 4,6%-ot a polisztirolnak és a habosítható polisztirolnak, de még a PVC-nek is átlagosan évi 4,0%-os növekedést jeleznek előre, ami azonban kisebb mértékű, mint az 1990 és 2000 közötti volt (1.2.ábra). A polisztirollal kapcsolatban a teljes termelési kapacitás 10,7 Mt volt 1990-ben, 17,8Mt 2000-ben és 2005-re 19,5Mt polisztirolt jósolnak a szakemberek [6]. A polietilén minőségjavulásának köszönhetően egyre több helyen helyettesíthető a PVC, például a műanyag csövek piacán [10-36, 42-47].



1.2.ábra

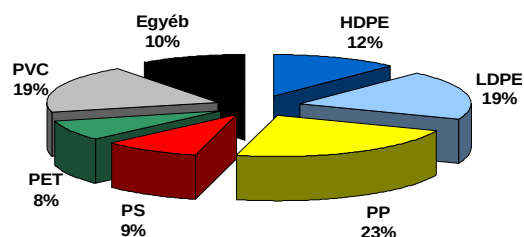
A tömegműanyagok felhasználásának változása 1990 és 2010 között

A műanyagok felhasználásában a világ különböző régióiban is jelentős különbségek figyelhetők meg. Például jóval nagyobb növekedés várható a fejlődő országok térségeiben, így DK-Ázsiában (7,5%) és Kelet-Európában (8,0%), mint a többi régióban. 2000-ben a világon előállított műanyagok jelentős részét Észak-Amerikában, Európában és Ázsiában használták fel. A világ műanyagigényének jelentős részét Európa felhasználása teszi ki. Nyugat-Európában 1990-2000 között a tömegműanyagok felhasználásában évente átlagosan 3,8%-os növekedést figyelhetünk meg és ez az előrejelzések alapján 5,5%-os értékű lesz a 2000-2010-es időszakban. Ehhez képest a kelet-európai régióban a várható növekedés a 2000-2010 időintervallumban meghaladhatja a 10%-os növekedést. Természetesen a különböző műanyagtípusok felhasználásában eltérések fi-

gyelhetők meg. A legnagyobb mértékben ugyanis előreláthatóan a poliolefinek, ezen belül is a polipropilén felhasználása fog növekedni.

A közép-európai régióban 3,1Mt volt a felhasznált műanyagok mennyisége. Ezen belül Lengyelország felhasználása volt a legnagyobb, mintegy 1,5 Mt, míg hazánkban, 2000-ben csaknem 0,7 Mt műanyagterméket használtak fel [4-7]. A műanyagok felhasználása Romániában volt a legkisebb mértékű, 2000-ben az éves felhasználás alig érte el a 200000 tonnát.

Magyarországon 1990-ben még csupán alig több mint 0,6 Mt, 2000-ben pedig már 1,1 Mt műanyagot állítottak elő, 23,1%-kal többet, mint 1999-ben, ugyanakkor a felhasználás 1990-ben alig érte el 0,4Mt-át és még 2000-ben is csak mint-



1.3. ábra

A Magyarországon felhasznált műanyagok megoszlása

egy 0,7-0,8Mt-t tett ki. A felhasznált műanyagok összetételében – hasonlóan a nemzetközi trendekhez – hazánkban is a poliolefinek domináló részaránya figyelhető meg (1.3. ábra). A teljes felhasznált mennyiségre vonatkoztatva a polietilének és a polipropilének több mint 50%-ot tesznek ki [4-6].

1.1.2. Fontosabb műanyagok tulajdonságai, felhasználásuk [8,15,16]

A leggyakrabban felhasznált műanyagok főbb jellemzőit és felhasználási területét az 1.1. Táblázat mutatja.

1.1. Táblázat

Fontosabb műanyagok tulajdonságai, felhasználásuk

Tulajdonság	HDPE	LDPE	PP	PS	PVC	PA	PET
Kristályosság, %	>70	30-40	60-70	-	-	-	-
Szerkezet	részl. krist.	részl. krist.	részl. krist.	amorf	részl. krist.	amorf	amorf/részl.krist.
Sűrűség	0,96	0,92	0,90	1,05-1,08	1,3-1,4	1,1-1,2	1,3-1,5
Olv. tart., °C	120-140	120-130	110-120	80-100	120-150	260-270	210-270
Szakítószil. MPa	~30	~10	~28	20-70	20-60	90-100	30-70
Savállóság	kiváló	kiváló	kiváló	jó	kiváló	közepes	jó
Lúgállóság	kiváló	kiváló	kiváló	jó	kiváló	közepes	jó
Felhasználási terület	csomagolóipar építőipar mezőgazdaság	csomagolóipar építőipar mezőgazdaság	csomagolóipar építőipar mezőgazdaság villamos ipar	csomagolóipar építőipar elektronikai ipar	építőipar elektronikai ipar	autóipar villamos ipar	csomagolóipar
T _{Üvegesedés} , °C	-90	-110	-20-80	75-110	90	60-90	70
l, W/mK	0,30-0,40	0,25-0,30	0,15-0,25	0,10-0,25	0,15-0,25	0,25-0,35	0,30-0,35
Gázzáróképeség	közepes	közepes	rossz	jó	jó-közepes	jó-közepes	kiváló

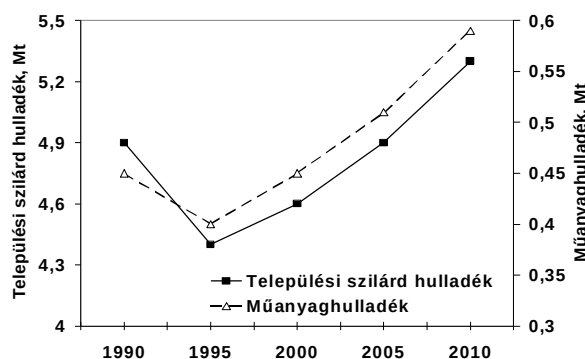
1.2. Műanyag hulladékok [9-40]

Európában a 45Mt felhasznált évi mennyiségből 2000-ben több mint 25Mt műanyag hulladék keletkezett. A felhasználás növekvő volumenét tekintve könnyen belátható, hogy a műanyag hulladékok további jelentős növekedése várható.

A hazánkban keletkezett települési szilárd hulladékok és ezen belül a műanyag hulladékok mennyiségének

tekintetében 1990 és 1995 között csökkenés volt tapasztalható, azóta viszont mindkét esetben töretlen a növekvő tendencia és az előrejelzések is hasonló mértékű növekedést becsülnek 2000 és 2010 között. Ez a műanyag hulladékok mennyiségének évi 13,2%-os növekedését jelenti (1.4. ábra). Megjegyzendő, hogy a képződött hulladékok mennyiségének csökkenése az 1990-es évek első felében inkább a gazdasági-termelési visszaesésnek, mint a tudatos megelőzési intézkedéseknek volt a következménye. Napjainkban egyre gyakrabban hallhatunk hazánkban is a hulladékok elhelyezésével kapcsolatos problémákról. Bár a lakossági szilárd hulladékok mindössze 6-10%-ban tartalmazznak műanyagot, ez így is mintegy 700 ezer m³/év mennyiséget jelent. A magyarországi lakossági szilárd hulladék összetételének kb. 7-8%-a műanyag hulladék, melynek 60-65%-a HDPE, LDPE és PP, 10-15%-a PS, mintegy 10%-a PVC, 5%-a PET a további 5-10%-át pedig az egyéb hulladékok teszik ki. A poliolefinek nagyobb részaránya egyrésről a poliolefinek felhasználási körének másrésről pedig a begyűjtési szokásoknak a következménye. Műanyag hulladékok azonban nemcsak a lakossági felhasználásból, hanem az élet más területéről is származhatnak, mint például nem műanyaggyártó ill. feldolgozó cégektől származó ipari hulladékok, gépjárművekből származó műanyag hulladék, építőiparból származó hulladék, mezőgazdaságból származó hulladék, egyéb forrásból eredő hulladék.

A műanyag hulladékok legszembetűnőbb formája a csomagolási hulladék, amely az összes műanyag hulladék 35-45%-a. Ezért bocsátotta ki az Európai Parlament és Tanács a 94/62/EC jelzésű irányelvét a csomagolásról és csomagolási hulladékról. Az Unióban jelenleg érvényben lévő újrahasznosításra vonatkozó határértékek alapján a keletkezett



1.4. ábra

A hazánkban keletkezett települési szilárd hulladék és az abban lévő műanyag hulladékok mennyisége

összes hulladékra vonatkozóan 50% a minimális visszanyerési arány, amelyet a különböző tervezetek szerint 2006-ra 60-80%-ra kell növelni [20-22]. A műanyagok vonatkozásában az EU-ban jelenleg a hulladékok minimum 15%-át kell újrahasznosítani, melyet 2006-ra 25%-ra kell növelni. Ennek az értéknek egyes tervezetek szerint 2010 és 2020 között 50-75%-ot kell elérni [23]. Ezek a számok csak irányadók, az újrahasznosítás minimumát írják csak elő. Jelentős különbségek mutatkoznak azonban az egyes tagországok hulladékgazdálkodási rendeletei között. 2002-ben az EU összességében véve teljesíteni tudta az előírásokban definiált határértékeket, de az akkori 12 tagállamból mindössze csak Németország, Ausztria, Belgium és Svédország újrahasznosítási rendszere felelt meg az előírásoknak. Ezek közül is kiemelkedik Németország, ahol a keletkezett műanyag-hulladékok 65%-át hasznosítják újra valamilyen módon. Magyarországon ugyanez még az optimális becslések szerint is mindössze 3-7%-ot jelent. Magyarország az összes csomagolási hulladék legalább 50%-os hasznosításának követelménye, illetve az üveg és műanyag csomagolóanyag-fajták hulladékainak legalább 15%-os újrafeldolgozásának követelménye alól 2005. december 31-ig kapott mentességet.

1.2.1. A műanyag hulladékok kezelésének lehetőségei [14-32]

A műanyag hulladékok kezelésének lehetőségeit alapvetően négy csoportra oszthatjuk: hulladéklerakás, égetés (energiahasznosítással vagy anélkül), mechanikai újrahasznosítás, kémiai újrahasznosítás. Környezetvédelmi szempontból az első és a második módszer hosszú távon nem jelenthet előnyös megoldást. A hulladéklerakásnál nehézséget jelent az egyre fogyatkozó hely, továbbá az a tény, hogy a lerakóban a műanyagok bomlanak le a legnehezebben, és a bennük lévő esetleges nehézfém szennyezések komoly környezetkárosító hatást fejtenek ki. A hulladékégetéssel is sok probléma merül fel. Kimutatható, hogy a hulladékok elégetése során jelentős mennyiségű káros anyag kerül a légterbe. A brit AEA Technology kutatói kimutatták, hogy a hulladékok elégetése során jelentős mértékben növekszik a dioxin, a különböző kén- és nitrogén-oxidok koncentrációja [14]. A mechanikai újrahasznosítással kapcsolatban pedig annak kis profitképessége miatt merülnek fel aggályok. A negyedik megoldás viszont perspektivikus irányát jelenti az újrahasznosításnak, mivel a hulladék termikus és katalitikus krakkolása során értékes, a kőolajiparban vagy a petrolkémiaiában felhasználható alapanyagok

keletkeznek. A műanyag újrahasznosítás költségeinek legnagyobb részét a megfelelő mértékű tisztítás, az aprítás és az esetleges regranulálás teszi ki (1.8. fejezet).

Sajátos módját képezi a hulladékok kezelésének az ún. lebomló műanyagok alkalmazása. A műanyagok ezen típusába a fotodegradálható és a biodegradálható műanyagok tartoznak. Az előbbi csoportba tartozó műanyagok az ultraibolya fény hatására láncszakadást szenvednek, mely folyamatot gyorsítják a műanyagba kevert ún. fotoaktívátorok.

A biodegradáció a természet egyfajta újrafeldolgozási technológiája, melyben a polimer biológiai lebonthatóságát növeli a szintetikus polimer hálóba beépített keményítő (pl. keményítő alapú politejsav). A mikroba-tevékenység következtében lyukak keletkeznek az anyagban (biofragmentáció), az anyag fizikai szilárdsága csökken, és további lehetőséget nyújt a műanyagok bontására képes mikrobáknak. Az utóbbi öt évben a termelési kapacitás világviszonylatban megötszöröződött. Európában az 1998-as 8000 tonnáról 2002-ben 35000 tonnára növekedett. Becslések szerint ez a mennyiség 2010-re eléri majd az egy millió tonnát.

1.2.2. Kémiai újrahasznosítás laboratóriumi eljárásai

Kémiai hasznosítás alatt főleg a különböző degradációs eljárásokon alapuló megoldásokat értjük. A degradáció definíciószerűen azokat a folyamatokat jelenti, amelyek különböző hatásra a polimer struktúrájának megváltozásához vezetnek. Ez a változás a polimerlánc leépülését jelenti, mely során a molekulatömeg csökken, és emellett jelentősen változhatnak a kémiai és a fizikai tulajdonságok is.

A degradációt kiváltó okok jelentősen különbözhetnek egymástól kezdve hőhatás kiváltotta termikus degradációtól a fotokémiai degradáción keresztül a mikroorganizmusok, enzimek kiváltotta biodegradációig. Ezekben az a közös, hogy ilyen hatásokra a műanyagok szerkezetében irreverzibilis változások következnek be.

A kémiai újrahasznosítás és a kémiai degradáció nem ugyanazt jelenti. Kémiai degradáció alatt ugyanis a kémiai ágensek (savak, lúgok, oldószerek stb.) hatására bekövetkezett részleges lebomlást értjük. Ezzel szemben a kémiai újrahasznosítás során tehát a műanyagokat felépítő szénhidrogén makromolekulák termikus vagy katalizátorokkal segített termikus hatásra túlnyomórészt kis szénatomszámú molekulákra esnek szét. Legnagyobb jelentősége termikus és a termo-katalitikus degradációnak van. Az ilyen irányú kutatások 90%-a katalizátorokkal segített, vagy azok nélkül végzett termikus

degradációra irányul. Ennek oka az, hogy a többi esetben a termékek szerkezete és tulajdonságai a további hasznosítás szempontjából kedvezőtlenül alakulnak. Nem is beszélve berendezések és a felhasznált anyagok költségigényéről.

A termikus és a termo-katalitikus degradáció termékeinek további hasznosítására többféle lehetőség is kínálkozik, mégis a legtöbb kutató a krakktermékek motorhajtóanyagként történő alkalmazását találta előnyösnek, ezért a kísérletek célja gyakran olyan frakciók előállítása, melyek tulajdonságaik alapján lényeges hasonlóságot mutatnak a kőolajfinomítókban lévő benzin, petróleum, gázolaj és egyéb (pl. kenőolaj) frakciókkal. Éppen ezért a kutatások során kulcsfontosságú az un. illékony termékek (gázok, folyadékok) megfelelő hozammal történő előállítása. A krakkolás során feldolgozandó alapanyagként számos műanyagtípus szóba kerülhet (HDPE, LDPE, PP, PS, PVC, PET, PA, PUR stb.), de közülük a további hasznosítás szempontjából legjobb tulajdonságokkal a poliolefinok (HDPE, LDPE, PP) és a polisztirol (PS) rendelkeznek. A krakkolás során szennyezőanyagmentes szénhidrogénfrakciók keletkeznek (alifás olefinok, paraffinok, naftének, aromások). A termo-katalitikus krakkolás esetében katalizátorként számos anyag neve felmerülhet, de gyakorlati jelentősége csupán azoknak az anyagoknak van, melyek a C-C kötést hasító tulajdonságaik mellett a keletkezett termékek jellemzőit egyéb módon is befolyásolni tudják (izomerizáció, kettőskötés telítés) és természetesen mindehhez megfelelő mértékű konverciónak is párosulnia kell.

A katalizátorok alkalmazásának előnyei vannak, ugyanakkor használatuk számos nehézséget is felvet, mivel jelentős probléma lehet a katalizátor reakcióelegybe történő juttatása, abban való elhelyezése és megfelelő aktivitásának fenntartása. A kutatások jelentős része kis mennyiségű (általában 5 g alatti) minta vizsgálatát jelenti, ezért a nagyobb mennyiségű minta krakkolása során jelentkező, katalizátorok által okozott homogenitási és elválasztási problémával való szembesülés csak a jövőben várható.

Az 1.2. és az 1.3. Táblázatok néhány példát mutatnak laboratóriumi keretek között folytatott termikus és termo-katalitikus degradációra. A termikus krakkolást alapvetően a reaktor kialakítása és a hőmérséklettartomány szerint csoportosíthatjuk, természetesen a kiindulási műanyagok tulajdonságai mind a kettőt nagymértékben befolyásolják. Amennyiben azonban aromásmentes folyadéktermékek, olefindús frakciók előállítása a cél, mindenképpen un. enyhe krakkolást kell megvalósítani. Jól látható ugyanis, hogy magasabb hőmérsékleteken aromákat nem tartalmazó kiindulási anyagok feldolgozásakor is számolni kell aromákkal a termékekben. Gazdasági szempontból igen költségesek a fluid és a nyomás alatti technológiák. A krakkolás energiaigénye katalizátorok-

kal csökkenthető, de a katalizátorok elhelyezése, és aktivitásuk fenntartása sok esetben komoly nehézségeket vethet fel. Mégis igen sok kutatás tárgyát képezik a termo-katalitikus krakkolások, mivel a termékek szerkezete katalizátorokkal nagymértékben befolyásolható.

1.2. Táblázat

Laboratóriumi körülmények között végzett termikus krakkolás eljárásai

Kutatók	Műanyag	Reaktor	Hőmérséklet (°C)	Termékek
K. Murata és mtsai [85]	HDPE, PP, PS	Folyamatosan kevert reaktor	350-450	Gáz, fűtőolaj
R. Aguado és mtsai [86]	PS	Kúpos kialakítású batch reaktor	500-600	Gáz, monomer
T. Moriya és mtsai [87]	HDPE	Autokláv	400-425	Gáz, fűtőolaj
A. Karaduman és mtsai [88]	PS	Batch reaktor	825	Aromások
H. Bockhorn és mtsai [89]	HDPE, PP	Hurokreaktor	410-480	Gáz, fűtőolaj
W. Kaminsky és mtsai [90,168]	MPW	Fluidágyas reaktor	600-750	Gáz, fűtőolaj, aromások
F.J. Mastral és mtsai [92]	HDPE	Fluidágyas reaktor	640-850	Gáz, fűtőolaj, wax

A Táblázat adataiból jól látszik az alkalmazott katalizátorok sokfélesége, de az is, hogy a legtöbb esetben olyan szakaszos eljárásokról van szó, melyek 10g alatti műanyagot dolgoztak fel. A katalizátorok az esetek nagy százalékában az eljárás gazdaságosságának szempontjából igen nagy költségvonzatot jelentek, csak kevés utalás található olcsó, esetleg valamilyen már használt, de még kellő aktivitással rendelkező katalizátor alkalmazására vonatkozóan. Az elhasznált, netán a termékben maradt katalizátorok további megsemmisítésére vagy kezelésére pedig végképp nincs ismertett megoldás.

1.3. Táblázat

A laboratóriumi körülmények között végzett termo-katalitikus krakkolások néhány tipikus példája

Kutató	Polimer	Leírás	Kat. konc., (%)	Katalizátor
A. Marcilla és mtsai [60-61]	LLDPE LDPE HDPE	Nitrogén atmoszférában végzett termoanalitikai vizsgálat 4-25mg anyagmennyiséggel és 10-40 °C/min fűtési sebességgel. Szakaszos reaktorban végzett krakkolás. A kiindulási anyagmennyiség max. 3g. A termékeket (folyadék és gáz) gázkromatográfiás módszerrel elemezték.	2-9	MCM-41
Z.S. Seddegi és mtsai [53]	HDPE	Szakaszos reaktorban, nitrogén atmoszférában, 375°C-on végzett krakkolás.	10-16	MCM-41
J. Aguado és mtsai [39,55,86,93,146]	LDPE	3g műanyag krakkolása üvegreaktorban, nitrogén atmoszférában.	2	Al-MCM-41
P.A. Jalil és mtsai [56]	HDPE	Szakaszos reaktor, 100g műanyagot és nitrogén atmoszférát alkalmazva.	3 ill. 6	MCM-41
S. Kim és mtsai [163,74,97]	PS	Félfolyamatos reaktor, nitrogén atmoszférát alkalmazva.	10	Klinoptilolit, HZSM-5, alumínium-szilikát
E.-Y. Hwang és mtsai [57]	PP	50g műanyag krakkolása folyamatosan kevert szakaszos reaktorban, nitrogénpárra alatt.	10	Különböző klinoptilolitok USY zeolit, aktív szén, SA, MCM-41, HZSM-5, Faszén

1.3. Táblázat (folytatás)

A laboratóriumi körülmények között végzett termo-katalitikus krakkeltárások néhány tipikus példája

Kutató	Polimer	Leírás	Kat. konc., (%)	Katalizátor
G. de la Puente és mtársai [94]	LDPE	Riser szimulátor reaktor.	6.5	Egyensúlyi FCC, ASA
S. Karagöz és mtársai [160]	80% VGO és 20% HDPE	100ml-es saválló reaktor, 450°C hőmérséklet és 2h reakcióidő, 6,5MPa hidrogén atmoszféra.	1	DHC-8 HK katalizátor
S. Ali és mtársai [67]	HDPE	Fluidágyas reaktor, nitrogén atmoszférát alkalmazva 360 és 450°C hőmérsékleteken.	66.6	HZSM-5, US-Y, ASA, Friss FCC ill., egyensúlyi FCC katalizátor
P.N. Sharrat és mtársai [59,65,66,77]	HDPE	Fluidágyas reaktor, 400-450°C hőmérséklettartományban.	40	HZSM-5
K. Takuma és mtársai [82]	LDPE	Állóágyas reaktor, 2g műanyagmenyisséggel, hélium atmoszférában 375-550°C-on.	10	H-galloszilikát HZSM-5
P. Carniti és mtársai [156]	PP	Termoanalitikai módszer 1g alatti anyagmenyisséggel.		SiO ₂ , magnézium- ill. titán szilikát, mor-denit, SALA, SAHA
Y. Sakata és mtársai [131,149,157,161,164,167]	HDPE, PP, PET, PVC	Félfolyamatos reaktor, a krakkolt termékeket katalizátorágyon vezetve keresztül.	10	SA, ZSM-5, KFS-16B
T. Masuda és mtársai [57]	HDPE, nehézolaj	Állóágyas reaktor 300-600°C hőmérséklettartományban	10	Ni-REY
J.-S. Kim és mtársai [49,127,128]	PS	Szakaszos reaktor, 100g műanyagot és nitrogén atmoszférát alkalmazva.	1	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe/Al ₂ O ₃ , Fe-K/ Al ₂ O ₃ , Fe-Ba/ Al ₂ O ₃ , Fe-Zn/ Al ₂ O ₃ , Fe-Mg/ Al ₂ O ₃

1.2.3. Iparilag megvalósított kémiai újrahasznosítási eljárások [34,173-180]

A hulladék polimerek katalitikus krakkolására egyaránt léteznek eljárászsabadalmak és készülékszabadalmak is [100-116]. Közös ezekben az, hogy a szabadalmak szin-te kivétel nélkül valamilyen petrokkémiai frakcióban (gáz, benzin, gázolaj) jelölik meg a termékeket, de nem térnek ki hangsúlyosan azok konkrét további hasznosítására. Emellett tárgyalják a szelektíven gyűjtött és a kevert műanyagshulladékok feldolgozásának lehetőségét is. Az eljárások között található szakaszos és folyamatos eljárás is, de utóbbi javarészt fluidágyas technológiát jelent. A termékek szerkezetének módosítását leggyakrabban szintetikus katalizátorok (pl. szintetikus zeolit) segítségével érik el. Napjainkban a megvalósított újrahasznosítási eljárások két nagy csoportra oszthatók az egyik a nagyobb hőmérsékleten működő így nagyobb energiaigényű elgázosítási eljárások, a másik csoportot képezik a különböző, krakkolási eljárások (I/1-I/4. Melléklet).

A TEXACO 1997-ben az elgázosítási technológiákban szerzett tapasztalatait felhasználva állított üzembe egy üzemet Kaliforniában 20t/nap kapacitással, majd pedig 1999-ben Rotterdamban (Pax Rotterdam Plant) 40-50kt éves kapacitással. A technológia két részből állt: cseppfolyósító egységből és elgázosítóból. A cseppfolyósító egységben a polimer cseppfolyósítása és termikus krakkolódása valósult meg, mely ered-

ményeképpen nehézolajhoz hasonló frakciót kaptak. Az eljárás hasonlít a finomítói vákuummaradék viszkozitástöréséhez. Mielőtt a nehézolajfrakciót és a kondenzálódott gázokat összekeverték, és bevezették az elgázosítóba – ahol 1200-1500°C van – a nehézolajfrakció nagy szervesetlen anyagtartalmát kiszűrték. A feldolgozott műanyag összetételének függvényében a termékekben megjelenő sósavat ammónium-kloriddá alakítva nyerték ki. A technológiával kb. 10% PVC tartalmú MPW is feldolgozható és a termék olyan nagy tisztaságú szintézisgáz, mely a hidrogén és szén-monoxid mellett kevés metánt és szén-dioxidot is tartalmaz.

A BASF kevert műanyag hulladékot feldolgozó üzeme 1994-ben létesült Ludwigshafenben évi 15000t kapacitással. A beérkezett hulladékot tisztították, aprították és a fémeket, illetve a krakkolási folyamatokat és a termékek jellemzőit károsan befolyásoló szervesetlen agglomerátumokat eltávolították. A hőbontásnál felszabaduló klórvegyületeket lúgos mosókban, NaCl, CaCl₂, NH₄Cl formájában kötötték meg. A 400°C körüli hőmérsékleten 20-30% gáz és 60-70% olajos termék keletkezett, amit később frakcionáltak. A megfelelő technológiai paraméterek mellett keletkező monomereket tisztítási műveletek után polimerizációs technológiákban újra felhasználhatják műanyagok előállítására céljából. Az üzem működési költsége a kiindulási anyag tonnájára vonatkoztatva 150000t éves feldolgozási kapacitás mellett 250 EUR, 300000 t esetén viszont csak 160 EUR.

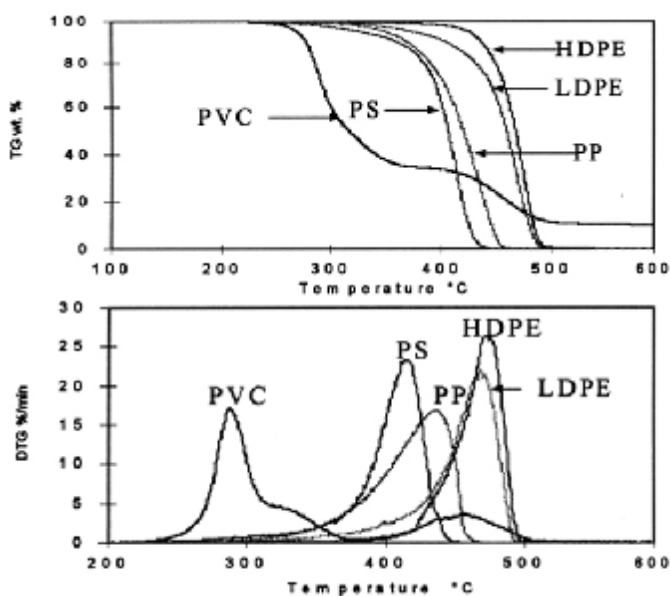
Az Ozmotech Ltd ausztrál vállalat által kifejlesztett Thermofuel eljárásban a műanyag hulladékok egy adagoló rendszeren keresztül kerülnek be a krakkoló kamrába. A katalitikus hőbontás 350-450°C-on játszódik le. Az olaj ezt követően egy centrifugába jut, hogy az olyan szennyeződések, mint a víz és a szénrészecskék eltávolítása megtörténjen, majd a megtisztított olajat szivattyú továbbítja a tároló tartályokba.

A Fuji eljárást a Fuji Recycle Industry vállalat a Mobil Oil, a Nippon Steel Corporation és a Shinagawa Fuel Co. cégekkel együtt fejlesztette ki. A fejlesztéseket és az együttműködést 1992-ben kezdték. Az eljárás lényege alacsony hőmérsékleten végzett katalitikus krakkolás, mely során a feldolgozandó anyagokat 250°C-ra melegítik elő. A krakkolást pedig 400°C-on végzik. Jelenleg egy 5000t/év kapacitású üzemet működtetnek Japánban. A feldolgozott poliolefinkeveréket 15% gáz, 80% olaj, 5% szilárd maradék frakciókra választják szét. A további fejlesztésekkel kapcsolatban (PVC feldolgozására is alkalmas üzem) azonban problémák vannak a zeolit katalizátorok (ZSM-5) szelektivitásával, amit a hulladékban lévő szennyeződések nagymértékben befolyásolnak. A feldolgozási költség 225 USD/t.

A PARAK eljárást a Paraffinwerk Webau GmbH vállalat dolgozta ki egy 1997 óta folytatott kutatási munka eredményeképpen. A jelenleg félüzemi méretű krakkoló eljárással évente 20000 t zömében csomagolóipari polietilén és polipropilén műanyag hulladékot tudnak mintegy 50% paraffin wax (C_{18} - C_{50}), 40% olajos terméké át alakítani a poliolefinek destruktív desztillációjával. Az eljárásban kombinálják a termikus krakkolást és a termékek desztillációval végzett frakcionálását.

1.3. Reakciómechanizmusok

A műanyagok termikus krakkolásakor különböző folyamatok mennek végbe a hőmérséklet növelésének hatására. A különböző műanyagok termikus és termooxidatív környezetben végzett degradálása során bekövetkező tömegvesztésből következtetni lehet a bomlási folyamatokra. Az 1.5. ábra a poliolefinek tömegcsökkenésével járó bomlási folyamatait



1.5. ábra

A poliolefinek tömegcsökkenéssel járó bomlási reakciói [73]

mutatja. Jól látható, hogy agresszívabb termooxidatív környezetben hamarabb kezdenek el bomlani a műanyagok, viszont hosszabb ideig tart a bomlásuk mint tisztán termikus környezetben és inert atmoszférában. Ugyanakkor a termooxidatív bomlás során zömében olyan termékek keletkeznek, melyek további felhasználása csak nehezen oldható meg. A tömegcsökkenéssel járó hőbomlás polipropilénnél 370-380°C, míg polietilénnél 410-420°C hőmérséklet-tartományban kezdődik.

A műanyagok termikus krakkolása gyökös reakciómechanizmus szerint játszódik le, és a bomlási reakció iniciálásában résztvevő gyökök termikus hatásra keletkeznek. Ezzel szemben a polimerek katalitikus krakkolása karbéniumionos mechanizmusú, mely során a reakcióindító lépésben vagy hidridion elvonás történik a polimer makromolekulától, vagy proton adicionálódása következik be a makromolekulára. Az elsődleges reakciókban keletkezett kisebb szénhidrogén-fragmentumok további reakciókban to-

vább töredeznék. Mind a termikus, mind pedig a termo-katalitikus destrukció során az alábbi részfolyamatok lejátszódásával kell számolni:

- a) iniciálás, mely során gyökök vagy ionok keletkeznek
- b) további instabil vegyületek keletkezése, irányított vagy véletlen láncszakadás
 - § depolimerizáció, monomerek keletkezése,
 - § hidrogén-transzfer reakciók,
 - § intermolekuláris hidrogénvándorlás (paraffin és dién keletkezése),
 - § vinil-csoportokkal segített izomerizáció,
- c) lánczáródás a kialakult gyökök és ionok rekombinációjával, diszproporciójával

A műanyagok katalizátorokkal segített termikus degradációja során egymással versengve játszódnak le a termikus és a katalitikus hatásra bekövetkező, a polimer struktúrájának leépülését eredményező folyamatok. Ezért termo-katalitikus reakciók mechanizmusának tárgyalásánál mind a termikus, mind pedig a katalitikus reakciók lejátszódására ki kell térni. A műanyagok degradációjának reakciósémáját a I/5. és I/6. *Melléletek* mutatják [147,148,50,52-55].

1.3.1. Iniciálás

A polimerek gyökös mechanizmusú krakkolása általában véletlenszerű homolitikus láncszakadással kezdődik a polimer makromolekulájának olyan helyein, ahol valamilyen szerkezeti hiba, vagy szterikus okok miatt (pl. más atom vagy vegyületcsoport jelenléte miatt) a C-C kötés a leggyengébb. Kis hőmérsékleten a C-C kötések mentén, míg nagy hőmérsékleten a C-C és a C-H kötések egyaránt bekövetkezhet a szakadás. A C-C kötések megbontásához kisebb energia elegendő mivel ezek kötési energiája átlagosan 40-60 kJ/mol értékkel kisebbek, mint a C-H kötésé. A bomlási hajlam nagymértékben függ attól is, hogy az adott polimer milyen szubsztituenssel rendelkezik. Így például polipropilén esetében a kisebb termikus stabilitást a pozitív induktív effektussal rendelkező, szénlánchoz kapcsolódó metil csoport okozza. Hasonló effektust okoznak többek között a halogének, illetve a fenilcsoport is. A polisztirol termikus destrukciója esetében ennek tulajdonítható a kiemelkedően nagy monomerhozam is. A polipropilénél a metil csoportnak köszönhetően nagyobb mértékű az elektroneltolódás is mint például a polietilén esetében. Ezzel magyarázható a polipropilén nagyobb bomlási hajlama ill. a bomlás kisebb aktiválási energiája.

A műanyagok degradációjánál lejátszódó részlépések aktiválási energiát az 1.4. Táblázat mutatja. Jól látszik, hogy a legnagyobb potenciálgátja a reakcióindító iniciálási reakciónak van. A katalizátorok hatására ez sok esetben akár 50-100kJ/mol értékkel is csökkenthető [142,58,62-64].

1.4. Táblázat
A degradáció egyes részfolyamatainak aktiválási energiái [71,81,83,84]

Részlépés	Aktiválási energia (kJ/mol)
Iniciálás	284-336
β -hasadás	138
Láncvivő lépés	21-77
Másodlagos hidrogén absztrakció	53-80
Lánczárás rekombinációval vagy diszproporcióval	4-10
Diffúzió az olvadék fázisba	27
Diffúzió az olvadék fázisból	41

Katalizátor jelenlétében a polimer makromolekuláinak C-C kötése már kisebb hőmérsékleten kezdenek krakkolódni, és nagyobb konverzióval. Ennek az az oka, hogy a katalizátorok savas centrumai miatt jelentősen megnövekszik az instabil molekulafragmentumok száma, melyek a termikus esethez képest akár már 100-200°C-kal kisebb hőmérsékleten is eredményeznek illékony termékeket. Termikus degradációnál katalizátor nélkül 400-600°C hőmérséklet-tartományban lehet megfelelő hozammal illékony termékeket előállítani, míg ugyanez katalizátorok jelenlétében már 300-400°C hőmérsékleten bekövetkezik. Ugyanakkor léteznek olyan eljárások is, melyek során nem alkalmaznak katalizátorokat és mégis 400-450°C hőmérsékleteken végzik a műanyagok degradálását [117,169,144,145]. Ennek oka a termékek kívánt összetételével kapcsolatos. Szakaszos krakkolásnál 450-460°C felett ugyanis jelentősen megnő a ciklizációs, aromatizációs reakciók lejátszódásának valószínűsége, ezáltal a termékek jelentős mennyiségű nafténes és aromás vegyületet fognak tartalmazni [82,169]. Amennyiben paraffin-olefin elegy előállítása a célunk a megfelelő alapanyag (HDPE, LDPE, PP) használata mellett kulcsfontosságú a hőmérséklet alacsony értéken tartása is.

A másik fontos paraméter a katalizátor koncentrációja. TGA analízissel összekötött vizsgálatoknál szakaszos reaktort alkalmazva HDPE és MDPE polimerek HZSM-5 és Y-zeolit katalizátorokkal segített krakkolása során a reakció szükséges hőmérsékletét 420°C-ról 410°C-ra lehetett csökkenteni kis katalizátorkoncentrációnál (0,5-2%), és 390°C-ra a katalizátor mennyiségének 8-15%-ra növelésével [97]. Ennek oka az aktiválási energia csökkenése és a reakciósebesség növekedése.

Marcilla és társai [60,61] polipropilén termikus és katalitikus lebomlásának kinetikáját vizsgálták különböző katalizátorok, pl. MCM-41 alkalmazásával 10 K/perc fűtési sebességgel. A kapott eredmények szerint a katalizátornak jelentős hatása volt a bomlási folyamat sebességére, különösen kis koncentrációknál, de 16 m/m%-nál nagyobb katalizátor koncentráció esetén már nem észleltek jelentős változást a pirolízis sebességében.

1.3.2. További instabil vegyületek keletkezése

A reakcióindító lépésben keletkezett instabil gyökök a polimer makromolekuláival, illetve további gyökökkel különböző reakciókban tovább reagálva lényegesen kisebb molekulatömegű stabilis vagy instabilis fragmentumokat eredményeznek. Az elsődleges gyökök β -bomlása általában monomerhez vezet. Mivel az iniciálás során többfajta instabil elsődleges molekula-fragmentum képződik a hidrogénvándorlás is eltérő szénatomokon fog végbemenni, így jelentős számú vegyület keletkezésére van lehetőség.

Termo-katalitikus krakkolások alkalmával, az alacsonyabb hőmérséklet miatt általában β -bomlással kísért intramolekuláris hidrogénvándorlás játszódik le. Ez a reakció stabilabb másodlagos gyökök illetve ionok képződéséhez vezet. Elsősorban a katalizátorok jelenlétében végzett degradáció alkalmával figyelhető meg a terminális kettős kötések internálissá alakulása.

Katalitikus krakkolásnál az izo- és a normál paraffinok és olefinek koncentrációjának aránya a hőmérséklet csökkenésével növekedik, mert magasabb hőmérsékleteken az izo-vegyületek krakkolódásának mértéke jobban növekszik, mint az elágazást nem tartalmazóké. Hasonló jelenség figyelhető meg abban az esetben is, amikor a katalizátor gyenge hidrogénező sajátosságú nagymértékű savasság mellett, mert ekkor a keletkezett olefin intermedierek nagyobb mértékben fognak izomerizálódni a savas centrumokon. Ezzel szemben, amennyiben csökkentjük a katalizátorok savasságának mértékét, nemcsak a krakkolási aktivitás, hanem az izomerizáló hajlam is csökken.

1.3.3. Lánczáródás

A polimerek degradációja során keletkezett elsődleges és másodlagos instabil vegyületek többféle módon stabilizálódhatnak. Ennek az egyik legegyszerűbb módja az, hogy két instabilis vegyület rekombinációval vagy diszproporcióval alakít ki stabil vegyületet. Mind a rekombináció, mind pedig a diszproporció reakciókinetikai szempont-

ból másodrendű. A rekombináció eredményeképpen jelentősen növekedhet az összekapcsolódó fragmentumok molekulatömege és elágazottsága. A másik lehetőség a ciklizáció, aromatiszáció és polimerizáció, mely során ciklikus alkánok és alkének, mono- és polinukleáris arének és kokszt keletkeznek. Ezek a reakciók magas hőmérsékleten és oxidatív atmoszférában kerülnek előtérbe. Az, hogy mely reakciók játszódnak le, elsősorban a polimer jellemzőitől, másodsorban pedig a hőátadási körülményektől függ.

1.4. A termikus és katalitikus degradációt befolyásoló tényezők

1.4.1. Hőmérséklet

A műanyagok degradációja során lejátszódo folyamatokat és a keletkezett termékek összetételét leginkább a hőmérséklettel lehet befolyásolni, melynek hatása makromolekulák C-C kötéseinek termikus stabilitásától is függ. Az értékesebb illékony termékek (gáz és folyadék) hozama például növekszik a hőmérséklet növelésével, ugyanakkor a C-H kötések nagyobb mértékű felbomlása miatt jelentősen nő a nehezebb termékek C/H aránya és a kokszt hozama is. Nagyobb hőmérsékleten megnő a szénlánc töredezettsége, ezáltal a termékek átlag molekulatömege csökken. Az ilyen kísérletek nagy részét szakaszos reaktorban végezték, melyben a keletkezett illékony termékek a polimer olvadékából kidesztillálódnak. Nagyobb krakkolási hőmérsékleteken növekedett a hőmérséklet különbsége a polimer olvadéka és az illékony termékek elvételi pontja között. Ez a hajtóerő növekmény végső soron azt eredményezte, hogy az illékony termékek jellemző szénatomszám-tartománya szélesedett, miközben az átlagos molekulatömeg is növekedett. A nehezebb termékeknél pedig épp ennek ellenkezőjét, azaz a molekulatömeg csökkenését figyelték meg a nagyobb mértékű krakkolódás miatt [68-73,76-80,96-99].

Nagyobb krakkolási hőmérsékleten a polimerlánc könnyebben hasad, így a keletkező elsődleges gyökök reagálnak a már korábban keletkezett telített alifás szénhidrogénekkel és Diels-Alder reakciókkal aromások képződhettek, amelynél a poliének, mint az aromások prekursorai szerepelnek. Megfigyelték, hogy 450°C feletti krakkolások alkalmával jelentős mértékben keletkeztek naftének is, a gyűrűképződési és aromatiszációs reakciók sebességi állandóinak jelentős mértékű növekedése miatt. Ezek általában a ciklopentán és a ciklohexán különböző alkilezett származékai. 550-600°C felett pedig már az aromásképződéshez és a koksztképződéshez vezető mellékreakciók váltak meghatározóvá [141,162,147]. Az aromás termékek vonatkozásában különösen polisztirol polimer krakkolásánál figyelték meg hogy magasabb hőmérsékleten a másodlagos lánc-

szakadások nagyobb mértékben játszódtak le, melynek eredményképpen jelentősen növekedett a benzol és a toluol koncentrációja [121,170,171].

1.4.2. Nyomás

A nyomás hatásának vizsgálatával viszonylag kevesen foglalkoztak, és csak elvétve található utalás arra vonatkozólag, hogy e paramétertől miképp függnek a termékek tulajdonságai. Ennek egyik oka az, hogy a kísérleteket túlnyomórészt atmoszférikus nyomáson végzik. A légköritől nagyobb nyomáson csak a hidrogén atmoszférában lejátszódó degradációt vizsgálták, ekkor ugyanis a mólszámcsökkenéssel járó hidrogénezési reakciónak kedvez a nyomás növelése.

Murata és mtsai a nyomás hatását vizsgálták műanyagok krakkolásánál folyamatosan kevert tankreaktorban. Munkájuk során megállapították, hogy a reaktor nyomásának 0,1 és 0,8MPa közötti növelése adott hőmérsékleten kismértékben kedvezett a gáz halmazállapotú termékek keletkezésének [85]. Nagyobb reaktornyomás értékeknél lényegesen nagyobb mértékű volt a krakkolódás és csökkent a termékek átlagos molekulatömege. A telítetlen termékek hozamának reaktornyomás növelésével való csökkenése a folyadéktermékeknél is megfigyelhető volt. Ez a jelenség a hőmérséklet növelésével egyre meghatározóbbá vált.

1.4.3. A reaktor típusa

A műanyagok különböző módon segített termikus degradációját többnyire szakaszos kísérleti reaktorban végezték, amelyet sok esetben a nagyobb mértékű homogenitás elérése miatt keverővel is elláttak. Mégis a gyakorlati hasznosítás szempontjából a folyamatos és a félfolyamatos berendezéseknek van jelentőségük. A folyamatos reaktorok az esetek nagy részében fluid ágyas kialakításúak, de ide sorolhatóak a reaktív extrúzió során használt nagy hőmérsékletű extruderek is. A fluid ágyas reaktorokkal végzett degradációhoz hasonló eljárás a finomítóknál alkalmazott fluid katalitikus krakkolás. Ez esetben kiemelten fontos paraméternek bizonyult a katalizátor/műanyag arány és a fluidizációt megvalósító gáz áramlási sebessége. A félfolyamatos krakkolás során pedig a műanyag megfelelő tartózkodási idejével lehetett biztosítani azt, hogy a folyamatos betáplálás és elvétel mellett elegendő idő álljon rendelkezésre a C-C kötések kellő mértékű felbomlásához.

Olasz kutatók termoplasztikus polimerek degradációját üstreaktorban vizsgálták [146]. Kimutatták, hogy az üstreaktorban végzett krakkolás esetén a hőmérsékletnek, a fűtési sebességnek és a reakcióidőnek, csőreaktor esetében pedig még a tartózkodási időnek volt meghatározó szerepe a keletkezett termékek tulajdonságaira. Az alkalmazott hőmérséklettartomány a tapasztalatok szerint termoplasztikus polimerek esetében általában 400-600°C, melynek oka, hogy 400°C alatt a folyadéktermékeket is eredményező degradáció csak kismértékben indult meg, 600°C felett pedig az aromásképződéshez és a kokszképződéshez vezető mellékreakciók váltak meghatározóvá.

1.4.4. Reakcióidő

A krakkolódási folyamatok poliolefinok esetében jó közelítéssel elsőrendűnek tekinthetők. Piet D. és munkatársai a szakaszos degradálás reakciómechanizmusát vizsgálva kimutatták, hogy a reakcióidőt a polimer bomlásának aktiválási energiája [181] függvényében célszerű megválasztani. Szakaszos krakkolásoknál a reakcióidő leginkább a termékek hozamára volt hatással, s csak kismértékben befolyásolta azok összetételét [73,119,140,152,153].

A konverzió reakcióidőtől való függését az idő-hőmérséklet szuperpozíciós elv is leírja. Ugyanakkora konverzió eléréséhez szükséges krakkolási idő tehát csökkenthető a hőmérséklet növelésével. A két változó között az ún. eltolási tényező teremt kapcsolatot, amely a különböző hőmérsékleteken értelmezett krakkolási idők vagy a különböző krakkolási időkhöz tartozó hőmérsékletek hányadosával fejezhető ki. Az eltolási tényező értékét a polimer és a krakkolás sajátosságai nagymértékben befolyásolják.

J. H. Chan és munkatársai végeztek számításokat az eltolási tényező számszerű értékére vonatkozólag polipropilén degradációja során [73,81,83]. A számítások során megállapították, hogy a különböző hőmérsékleten számított reakciósebességi állandó és a hozzá tartozó krakkolási idő szorzata a hasonló tulajdonságú termékeket eredményező krakkolások alkalmával – egy adott hőmérséklethatáron belül – közel azonosnak tekinthető.

1.4.5. Katalizátorok

A hulladék polimerek és műanyagipari melléktermékek degradációja során alkalmazott katalizátoroknak alapvetően két célja van: az exoterm reakciók hőigényének csökkentése és a termékszerkezet befolyásolása.

1.4.5.1. Monofunkciós katalizátorok

A műanyagok termo-katalitikus krakkolása során leginkább a következő típusú zeolit katalizátorokat alkalmazzák: ZSM-5, mordenit, X, Y, β , ω , zeolitok, alumínium-szilikát foszfátok és különböző fémekkel (gallium, alumínium) szerkezetükben helyettesített zeolitok [80-93,129,118,132]. A katalizátorok nagy pórusfelülete és porozitása fontos szerepet játszik a krakkreakciók során keletkezett termékek szerkezetének kialakításában. A reakciók a katalizátor több pontján is lejátszódhatnak (makropórusos felület savas helyei, mikropórusok). A zeolitok kristályszerkezete, mikropórusainak sajátossága nagymértékben meghatározza a katalizátor szelektivitását. A hulladék műanyagok degradációja során a kezdetben nagy molekulatömegű és molekulaméretű molekulák a katalizátorok amorf savas részén krakkolódnak, mivel azok geometriai mérete miatt nem tudnak hozzáférni a mikropórusokhoz. A mikropórusos felületeken csak abban az esetben fog a C-C kötések hasadása bekövetkezni, ha a keletkezett szénhidrogének mérete már lehetővé teszi a pórusokhoz való hozzáférést. A katalizátorok savasságát alapvetően meghatározza a Si/Al viszonyszám, melynek növelésével nő a katalizátor savassága is. A katalizátorok Si/Al arányának növelése az alumínium szilíciummal történő cserélésével érhető el, melyhez általában ammónium-hexafluoro-szilikátot vagy szilícium-tetrakloridot használnak. Ennek során növekszik a zeolit szerkezetének $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányszáma, csökken a pórusméret, és az ioncserélő tulajdonság, illetve nő a termikus stabilitás és a savasság.

A katalizátorok kémiai reakció során kifejtett hatását nagymértékben befolyásolja a zeolitstruktúra de különösen a pórusméret és annak felülete is. F. Pinto és mtsai a mordenit és más zeolit katalizátorok (ZSM-5, Y-zeolit) közötti aktivitáskülönbséget egyértelműen a zeolit szerkezetében tapasztalt különbségekre vezették vissza [47], de a katalizátorok között lényeges különbségek voltak a mikropórusok geometriája tekintetében is. Minél nagyobb ugyanis egy katalizátor jellemző pórusmérete, általában annál nagyobb lesz a keletkezett termékek lánchossza is.

Kimutatták, hogy a katalizátorok használata esetében az illékony termékek átlagos szénatomszáma jelentősen csökkent és szignifikáns koncentrációban jelentek meg izoalkánok és alkének, illetve elsősorban magasabb hőmérsékleteken aromások. Mindemellett a reakciósebesség is jelentősen növekedett, de a krakkolási idő előrehaladtával csökkenő tendenciát mutatott, ami a katalizátorok aktív centrumainak blokkolódása miatt következett be. E.-Y. Hwang és mtsai például polipropilén termo-katalitikus degradációjakor kimutatta, hogy a reakció kezdetekor a 250°C feletti forráspontú vegyületek

2% alatti koncentrációja két óra krakkolás után több mint hússzorosára növekedett a katalizátor dezaktiválódása miatt [57]. Általánosnak tekinthető, hogy az a katalizátor, mely kezdetben kiemelkedően nagy aktivitású volt sokkal hamarabb dezaktiválódott, mint az, amelynek degradáció kezdetén kisebb volt a C-C kötést hasító aktivitása.

További vizsgálatokkal azt is megállapították, hogy HZSM-5 katalizátor esetében a könnyű termékek elsősorban paraffinokat és olefineket tartalmaztak [65,93,160]. 450°C feletti krakkolásoknál viszont jelentős mértékben keletkeznek naftének is, melyek általában a ciklopentán és a ciklohexán különböző szubsztituenssel ellátott vegyületei. Az aromás termékek keletkezése különösen polisztirolt tartalmazó alapanyag termokatalitikus krakkolásánál figyelhető meg, melyeknél a másodlagos láncszakadások nagyobb mértékben történő lejátszódása eredményképpen jelentősen növekszik a benzol és a toluol koncentrációja [120,124-126].

A gáz- és a folyadéktermékek szénláncának vázizomerizálása szempontjából a kereskedelmi forgalomban is kapható ZSM-5 típusú katalizátorok igen hatásosnak bizonyultak. Ezzel a katalizátorral kimagaslóan nagy gázhozamok voltak elérhetőek különösen ha sikerült a katalizátor kezdeti aktivitását fenntartani. A viszonylag nagy mikropórusos felületek következtében pedig jelenősen növelték a benzin forrásponttartományába eső szénhidrogének relatív mennyiségét is.

A katalizátorok szerkezete és azok esetleges fémtartalma mellett lényeges paraméternek minősült a szemcseméretük és annak eloszlása is. Nagyobb szemcseméret esetében kevesebb hely kínálkozik ugyanis a reakciók lejátszódására. Kis szemcseméretű Y-típusú zeolitok használata során például jelentősen nagyobb konverzióval keletkeztek könnyebb szénhidrogének, mint nagyobb szemcseméretű katalizátort használva [59,66,77], a β -hasadás nagyobb mértékben történő lejátszódása miatt jóval nagyobb mértékben keletkeztek telítetlen vegyületek. Az olefinek keletkezéséhez vezető reakciók tekintetében hasonlóan nagy hatékonyságúak voltak a ZSM-5, alumínium-szilikát vagy például az MCM-41 katalizátorok is.

A műanyag hulladékok krakkolása során keletkezett illékony termékek további hasznosításának egyik lehetséges módja a motorhajtóanyagként történő alkalmazás, ezért nagyon fontos a termékek felhasználása szempontjából jellemző tulajdonságainak meghatározása (sűrűség, viszkozitás, dermedéspont, RON, MON, cetánszám, szennyezőanyag tartalom stb.). Viszonylag kevés utalás található az irodalomban a gyakorlati felhasználás szempontjából fontos fizikai jellemzők meghatározására. Ennek oka az, hogy a kísérletek általában igen kevés anyag felhasználásával történnek, a gyakorlati

felhasználás szempontjából fontos jellemzők meghatározása pedig lényegesen nagyobb mennyiségű mintát igényel.

Általános tapasztalat, hogy a motorhajtóanyag jellegű további hasznosítás szempontjából a katalizátorok jelenléte és a hőmérséklet növelése is előnyös lehet az ugyanazon forrásponttartományú termékek jellemzőit tekintve. Mivel a termékek szerkezete katalizátorok felhasználásával a nagy oktánszámú elágazó vegyületek és aromások irányába tolható el, megfelelő reakcióparaméterek mellett magas oktánszámú szénhidrogén frakció is nyerhető. A benzin forrásponttartományába eső termékek kísérleti oktánszáma szakaszos reaktorban 415°C-on végzett krakkolás során 60-115 között változott [47]. Az oktánszámra leginkább a folyadékokban lévő aromás, n-alifás és elágazó szerkezetű vegyületek egymáshoz viszonyított aránya volt a meghatározó. Minél nagyobb koncentrációban voltak jelen elágazó szerkezetű és aromás szénhidrogének, annál nagyobb lett a termékek oktánszáma. Ugyanakkor az aromások túlzott mértékű jelenléte nem előnyös, mivel az aromások szenzibilitása nagy (10-15 egység) és megengedett koncentrációjuk is korlátozott.

Dél-Koreai kutatócsoport különböző savakkal kezelt természetes zeolit katalizátorok hatását vizsgálta a polipropilén degradálódása során 400°C-on [138]. Tapasztalataik szerint a bórsavval és foszforsavval kezelt természetes zeolitokkal a folyékony termékek megoszlása a kisebb szénatomszám-tartományok felé tolódott el, a megnövekedett pórustérfogat és pórusfelület miatt. A katalizátor alkalmazása nélküli termikus degradáció során jelentősen megnőtt a maradék és csökkent a gáztermék hozama, mint katalizátorok alkalmazása esetén. Megfigyelték, hogy a H-formájú, több savas centrumot tartalmazó katalizátor a kiindulási, zömében alkálifém kationokat tartalmazó katalizátorral szemben a könnyebb termékek keletkezésének szempontjából kedvezőbbnek bizonyult.

1.4.5.2. Bifunkciós katalizátorok

A hulladék műanyagok termikus degradációja során alkalmazott bifunkciós katalizátorok általában alumíniumszilikát hordozóra felvitt vagy zeolit katalizátorra impregnált átmenetifém katalizátorok. Ezen katalizátorok azért bifunkciósak, mert a fémtartalmuk és az azt hordozó alumínium-szilikát katalitikus hatása jelentősen eltér egymástól. A katalizátorok fémtartalmuk révén hidrogénezési/dehidrogénezési reakciókban vesznek részt, míg a savas rész biztosítja az izomerizáló és a krakkoló hatást. A fém és hordozó megfelelő megválasztásával biztosítani lehet a kívánt reakciók megfelelő mértékű lejátszódását. Így például egyenes láncú szénhidrogéneket át lehet alakítani cikli-

kus vagy elágazó vegyületekké illetve aromásokká. Megfelelő paraméterek mellett lehetőség van az olefintartalom megváltoztatására is. Ennek azért van jelentősége, mert így módon jelentősen javítható a motorbenzin frakciók minősége.

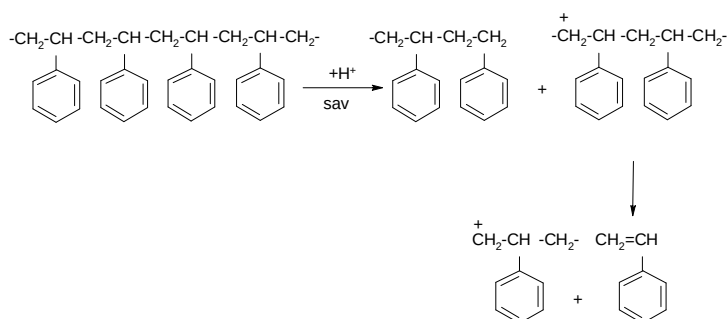
A katalizátor kialakításában résztvevő zeolitok és amorf krakkoló katalizátorok az előzőekben ismertetett $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ rendszerek. A hidrogénezési/dehidrogénezési és az aromatizációs reakciókban mutatott aktivitást a fém típusa, és a fém koncentrációja, több fém esetében az egymáshoz viszonyított arányuk, a fém-hordozó között kölcsönhatás és a fém, hordozón való elhelyezkedése határozza meg.

A felhasznált fémek köre igen széles, a nemesfémektől kezdődően az átmeneti fémekig. A leginkább alkalmazott fémek a következők: platina, palládium, kobalt, nikkel, molibdén, irídium, nióbium stb. Nemesfémek közül a palládium általában nagyobb katalitikus aktivitással rendelkezik, mint a platina. A fémek hordozóra felvitt koncentrációja a nemesfémek esetében kb. 1%, nem nemesfémek esetében pedig ennél is nagyobb (pl. 3-8% kobalt és nikkel-oxid illetve akár 10-30% molibdén és volfrám esetében). A fémek koncentrációjának a kifejtett hatás szempontjából optimumát mutatták ki, így pl. a hidrogénezési/dehidrogénezési aktivitás a katalizátor fémtartalmának növelésével bizonyos értékig növekedett, majd csökkent [47,127,128].

Nemcsak a fémek minősége, koncentrációja, hordozóhoz való kötődése, hanem a hordozó tulajdonságai is meghatározóak a kifejtett hatás tekintetében. Platinával impregnált Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ illetve aktív szén hordozók alkalmazhatóságát vizsgálva megállapították, hogy míg fém nélkül az Al_2O_3 csak 2% i-alkánt eredményezett, addig ugyanez, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ illetve aktív szenet alkalmazva 26 illetve 5%-nak adódott, illetve az Al_2O_3 tartalommal arányosan jelentősen nőtt az aromások koncentrációja [98].

1.4.5.3. Szilárd savak és bázisok

Az agyagásvány alapú katalizátorok mellett katalitikus hatásúak a szilárd bázisok is. Japán kutatók vizsgálták polisztirol sztirollá bontását különböző szilárd bázist és savat alkalmazva. Véleményük szerint a szilárd bázisok adott

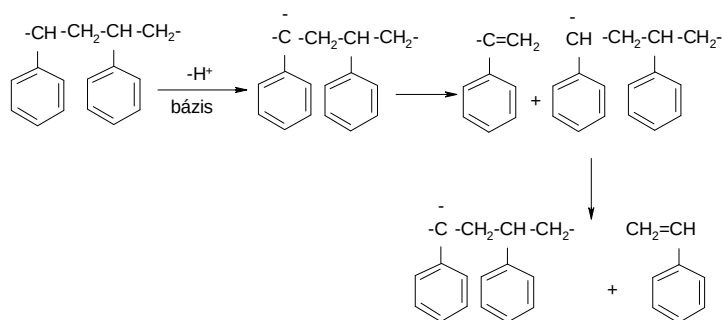


1.6. ábra

A polisztirol szilárd savakon történő krakkolódásának egyszerűsített sémája

körülmények között hatásosabban katalizálhatnak, mint a szilárd savak [65-68]. A szilárd savakon és bázisokon ugyanis különböző a polisztirol bomlásának mechanizmusa is. Szilárd savak használatakor a C-C kötések felszakadása legnagyobb valószínűséggel β -hasadással fog bekövetkezni [67,68], s a termékelegyben leginkább a polisztirol monomerje és dimerje lesz jelen. Az 1.6. ábra a polisztirol szilárd savakon történő krakkolódását mutatja. Szilárd bázisokat alkalmazva a folyékony termékek hozama 75% körül alakult, és azokban a sztirol hozama kb. 85% volt.

A polisztirol degradációja szilárd bázisokat alkalmazva karboanionos mechanizmus szerint játszódik le (1.7. ábra). Az alkalmazott szilárd bázisok közül a BaO bizonyult leghatásosabbnak, ami kb. 90%-os konverzióval alakította át a polisztirolt sztirollá 623 K-en végzett termikus degradáció során. A polisztirol filmeket úgy készítették elő, hogy az újrahasznosítandó műanyagot diszpergálták BaO porral, 623 K-en egyéb katalitikus komponensek alkalmazása nélkül.



1.7. ábra

A polisztirol szilárd bázisokon történő krakkolódásának egyszerűsített sémája

1.4.6. Atmoszféra

A degradációt szakaszos reaktorokban általában inert (N_2 , Ar, He) atmoszférában végzik. Ennek oka az, hogy a krakkolás során igyekeznek elkerülni azokat a folyamatokat, melyek kedvezőtlen termékstruktúra kialakulásához vezetnek. Másrésről pedig a krakkolás során keletkezett termékek tűzveszélyessége is indokolja a levegő és az oxigén kizárását. Nem ismeretlen azonban az oxidatív degradáció sem, de erre vonatkozólag csak nagyon kevés utalás található, mivel oxidatív atmoszférában más reakciómechanizmus szerint játszódnak le a degradációs folyamatok, és elsősorban heteroatomot (oxigént) is tartalmazó szénhidrogén származékok keletkeznek. A termékek olefintartalma jelentősen csökkenthető a főleg folyamatos eljárásokra jellemző hidrogénatmoszféra alkalmazásával. A hidrogén atmoszférában történt degradációt általában légköritől

nagyobb nyomáson végzik, ekkor ugyanis a mólszámcsökkenéssel járó hidrogénezési reakciónak kedvező körülmények biztosíthatók.

1.4.7. A műanyagok típusai a krakkolás során, egymásra gyakorolt hatásaik

Az újrahasznosítás szempontjából általában a legjobb tulajdonságúak a poliolefinok és a polisztirol. A krakkolás során viszont a feldolgozandó alapanyagelegybe számos egyéb műanyagtípus is belekerülhet (HDPE, LDPE, PP, PS, PVC, PET, PA, PUR stb.), A poliolefinok krakkolása során szennyezőanyag-mentes vagy csak kis szennyezőanyag tartalmú szénhidrogénfrakciók keletkeznek (alifás olefinok, paraffinok, naftének, aromások). Ha a krakkolást enyhe körülmények között (350-500°C) végezzük, akkor gyakorlatilag csak alifás szénhidrogének keletkeznek.

A szennyezőanyagok általában tapadó szennyeződés, illetve a műanyagban lévő adalék- és töltőanyagok révén kerülnek a termékekbe, melyeket az adott tulajdonságok biztosítása céljából kevernek a műanyaghoz. Ilyenek lehetnek a fémtartalmú – általában valamilyen oxidok – töltő- és színezőanyagok, vagy pl. a termékek nitrogén-, oxigén- és kéntartalmát okozó égésgátló, füstcsökkentő és antioxidáns adalékok. A műanyagok fajtaszelektív gyűjtése nagyon költséges és csak nehezen kivitelezhető, habár az EU a fajtaszelektív gyűjtés megkönnyítésére egy egységes jelölésrendszert dolgozott ki, melyet a műanyagokból készült tárgyakon fel kell tüntetni. Ezért fontos kérdés, hogy mi történik a különböző típusú műanyagokat tartalmazó keverék alapanyagok feldolgozása esetében. Itt leginkább azoknak a műanyagoknak van jelentőségük, melyek a C és H atomokon kívül mást is tartalmaznak mint pl. klór a PVC vagy nitrogén a poliamidok esetében. PVC vagy poliamid tartalmú hulladékok degradációjánál a termékek szennyezőanyag tartalmának növekedésével is számolni kell. Másrészről viszont a különböző műanyagok jelentősen megkönnyíthetik más műanyagok degradációját. Általában a kisebb aktiválási energiájú bomlási folyamatok eredményeznek olyan instabil fragmentumokat, melyek elősegítik a kiindulási elegyben lévő más műanyagok degradációját. Például a PVC krakkolásakor első lépésben keletkező klórtartalmú gyökök is iniciálhatják a polietilén további bomlását [158,159,166,172,127,130].

R. Miranda és munkatársai, a poliolefinok (LDPE, HDPE, PP), és polivinil-klorid elegyek krakkolását vizsgálták termogravimetriásan [109]. Megállapították, hogy a több lépésben bomlást szenvedő PVC krakkolása során, az első bomlási lépésben keletkező klórtartalmú gyökök elsősorban a poliolefinok alacsony hőmérsékleten (<360°C) törté-

nő krakkolódását segítik elő. Igaz azonban, hogy ezek a folyamatok még nem járnak illékony termékek keletkezésével. Másrészt viszont egyértelműen megkönnyítik a műanyagok további lánc-töredezését. Ezzel magyarázták azt, hogy a PVC koncentrációjának növelésével az illékony termékek hozama növekedett.

1.4.8. A műanyag hulladékok eredetének szerepe

A műanyagok hulladék vagy nem hulladék voltának termékjellemzőkre gyakorolt hatásvizsgálatára vonatkozóan csak igen kevés utalás található. N. K. Ciliza és mtsai. eredményei szerint csak kis különbségek adódtak a műanyagok eredetének változása esetén [170]. Eredményeik szerint a hulladék polimerek valamivel könnyebben krakkolódtak, mint pl. a műanyagipari melléktermékek, bár a különbségek többnyire a mérési hibahatáron belül voltak és semmiképpen sem mondhatók jelentősnek. Ennek az volt a magyarázata, hogy a hulladékokat alkalmazásuk során általában érik olyan hatások is, melyek a polimer szerkezetét bizonyos helyeken meggyengítik.

1.5. A termikus és a termo-katalitikus degradáció reakciókinetikája

A műanyagok degradációja során lejátszódó folyamatok összetettek, így azok pontos leírása sok nehézségbe ütközik, és jelentős különbségek mutatkoznak a termikus és a katalizátorok jelenlétében végzett ún. termo-katalitikus krakkolások között is, de az sem mellékes, hogy milyen rendszerben, mekkora mennyiségű és milyen típusú polimer degradációja történik.

A szakirodalmi közlemények kb. 95%-ában szakaszos rendszerben történt kísérletektől számoltak be [47-56], és azon belül is a különböző csatolt technikával ellátott termogravimetriás vizsgálati módszerek a meghatározóak [58-63]; csak kevesen vizsgálták a műanyagok krakkolódását folyamatos vagy félfolyamatos körülmények között [52,53,60-67]. Ennek egyik oka az, hogy ilyen körülmények között jelentősen megnő a feldolgozandó anyag mennyisége, és előtérbe kerülnek a reaktor geometriája és a nagyobb anyagmennyiség által okozott hatások (keveredés, hőátadás, lerakódások stb.), illetve a kérdéses katalizátorok elhelyezése és a termékektől történő elválasztása.

Reakciókinetikai szempontból általános a destrukciós folyamatok elsőrendű reakciókinetikával történő leírása, mely a reakciósebesség időbeni állandóságát feltételezi. A reakciókinetikai vizsgálatok során felállított modellek döntő többségével a bruttó folyamatot próbálták meg leírni, sőt sok esetben csak azokat a láncszakadásokat okozó

reakciókat számították a modellbe, melyek cseppfolyós vagy gáz halmazállapotú terméket eredményeznek [73,71,41,58,61-65,133-137,143,151]. A vizsgálatok célja az illékony termékeket (gáz, folyadék) eredményező degradációs folyamatok látszólagos aktiválási energiáinak és egyéb reakciókinetikai paramétereinek (reakciósebességi állandó, preexponenciális tényező, reakciórend stb.) meghatározása mellett olyan kinetikai modell megalkotása, mely segítségével a feldolgozandó műanyag főbb jellemzőinek, illetve a vizsgálati körülményeknek ismeretében a degradációs folyamatok és a termékek jó közelítéssel becsülhetők. A reakció sebességét általában az illékony termékek konverziója és a reakcióidő ismeretében határozták meg. A problémát ez esetben is a reakciósebességi állandó pontos meghatározása jelenti, mivel a konverziót nagyon sok tényező befolyásolja (fizikai, geometriai, sztérikus stb.). Ezért a kinetikai számítások során túlnyomórészt állandó reakciósebességet feltételeztek és a számításokhoz az Arrhenius egyenletet alkalmazták [66,67,143,150,155,165].

A látszólagos aktiválási energia, illetve a preexponenciális tényező származtatása ugyanis általában a különböző hőmérsékleteken számított reakciósebességi állandók és az Arrhenius egyenlet felhasználásával történik.

A termogravimetriás és a különböző csatolt módszerekkel végzett vizsgálatok eredményei lehetőséget teremtettek az összefüggések egyszerűsítésére, bár a vizsgálatok sajátosságai miatt a krakkolást leíró egyenletekben megjelent egy új paraméter, a fűtési sebesség (1.5. Táblázat).

1.5. Táblázat

A destrukciós folyamatokat leírására alkalmazott módszerek és egyenletek [74-76]

Módszer	Egyenlet
Flynn-Wall	$\Delta \ln b = -1,052 \cdot \left(\frac{E_a}{R} \right) \cdot \Delta \left(\frac{1}{T} \right)$
Friedmann	$\ln \left(\frac{da}{dt} \right) = \ln A + n \ln(1-a) + \min(a) - \left(\frac{E_a}{RT} \right)$
Kissinger	$\ln \left(\frac{b}{T^2} \right) = -\frac{E}{RT} + \left[\ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \ln F(x) \right]$
Ozawa	$\ln b = -0,4567 \frac{E}{RT} + \left(\log \frac{AE}{R} - \log F(x) - 2,315 \right)$

a: a degradáció konverziója, b: fűtési sebesség

Az egyenletek alkalmazhatóságát összehasonlítva megállapították, hogy a Flynn-Wall, a Horowitz-Metzger és a Friedmann egyenletek polipropilén termikus degradációja esetében igen jó korrelációt mutattak [74-76]. Katalitikus krakkolás során az egyik legnagyobb probléma, ami miatt az elsőrendű kinetika csak számos egyszerűsítéssel

alkalmazható: a katalizátorok aktivitásának időbeni jelentős mértékű változása. A kőolajfinomítói gyakorlatban alkalmazott fluid katalitikus krakkolás modellezése során például a katalizátorok aktivitásának csökkenését egy exponenciális egyenlettel írták le (1.1.) [77].

Y.-H. Lin és munkatársai hasonló arányosságot figyelembe véve tettek kísérletet poliolefinek katalitikus krakkolása során a katalizátor dezaktiválódás miatti reakciósebesség csökkenés következő leírására [68].

$$h = \exp[-aC(c)] \quad (1.1.)$$

Ahol h a katalizátor dezaktiválódásából eredő reakciósebesség csökkenés, a a katalizátor minőségétől függő állandó, $C(c)$ a katalizátoron tapasztalt kokszerakódás. Ez esetben viszont minden egyes katalizátorra ki kellett számítani az egyenletben szereplő állandókat, melynek értékeit a vizsgált polimer mennyisége és az alkalmazott reaktor sajátosságai is jelentősen befolyásolnak. Többek között ezért van az, hogy a műanyagok termo-katalitikus degradációja esetében eltekintenek a katalizátor dezaktiválódása miatt bekövetkezett reakciósebesség és reakciórend változásoktól, és egyszerűen elsőrendűnek tekintik a lejátszódó folyamatokat.

Létezik néhány empirikus egyenlet is a műanyagok termikus és termo-katalitikus degradációja során keletkezett illékony termékek mennyiségének meghatározására és a krakkolási folyamatok leírására (1.2.). A modell a polimer kezdeti polimerizációs foka, kezdeti tömege és a reakciósebességi állandó ismeretében származtatja a degradáció során tapasztalt tömegcsökkenést. Ez esetben is azonban a reakciósebességi állandót elsőrendű bomlási reakciókinetikát feltételezve számították [79,80].

$$m = \frac{m_0[(a+1)e^{kt} - aC](P_0 - a)}{P_0 e^{(a+1)kt}} \quad \text{ahol } C = \frac{P_0 - a - 1}{P_0 - 1} \quad (1.2.)$$

Ahol m a t idő alatt keletkezett illékony termék mennyisége, m_0 a kiindulási minta tömege, a az elpárolgott frakcióban lévő legnagyobb tömegű molekula polimerizációs foka, P_0 a kiindulási minta polimerizációs foka, C állandó, k a reakciósebességi állandó.

Az előzőekből is kitűnt, hogy a krakkolás reakciókinetikájának matematikai leírására egyelőre csak olyan összefüggések léteznek, melyek szakaszos reaktorokban végzett kísérletekre vonatkoznak és az alapegyenlet túlnyomórészt az elsőrendű reakciókinetikai összefüggés. Másrészt pedig a reaktor kialakítása és a reakciókörülmények alapjaiban határozzák meg a matematikai megközelítés jellemzőit. Nem található olyan egyenlet sem, mely szakaszos és folyamatos reaktorokban végzett krakkolások

együttes modellezésére alkalmasak lennének, s a meglévő összefüggések is általában csak kisebb mennyiségű műanyag krakkolására alkalmas rendszerek reakciókinetikájára vonatkoznak. Nagyobb mennyiség esetében mind szakaszos mind pedig folyamatos krakkolásnál nehézséget okoz a hőmérséklet inhomogenitása. A műanyagok hővezetési képessége igen rossz, továbbá hőtani szempontból nehéz modellezni azt is, hogy a krakkolás során a hőtranszportnak mikor és melyik formája a meghatározó. Ezeket a nehézségeket csak bonyolítja pl. a fajhő vagy az áramlási viszonyok hőmérsékletfüggése. Amennyiben pedig a szakaszos és a folyamatos krakkolások között próbálunk meg valamilyen kapcsolatot teremteni, már a krakkolás átlagos hőmérsékletének pontos meghatározása is komoly nehézségbe ütközik, hiszen pl. folyamatos üzemű reaktoroknál, melyek kialakítása általában hengerszimmetrikus a hőmérséklet nemcsak a reaktor sugarának irányában, hanem annak hossza mentén is jelentősen változhat. A másik fontos kérdés a reakcióidő nulla időpillanatának meghatározása. Szakaszos reakciónál ez általában az az időpont, amikor a hőmérséklet eléri a kívánt értéket, folyamatos krakkolásnál pedig amikor a műanyag eléri a reaktor adott pontját. Így azonban szakaszos reaktoroknál a reakcióidő nulla időpillanatában már elkezdődött a degradáció, csak a még nem okozott szabad szemmel is látható változásokat. Amennyiben tehát egyazon modellel kívánjuk leírni a szakaszos és a folyamatos reaktorokban lejátszódó folyamatokat először is meg kell határozni a krakkolás átlagos hőmérsékletét, amit csak egyszerűsítések után tudunk megtenni.

1.6. A műanyagkrakkolás Tanszéki előzményei

A műanyag hulladékok és műanyagipari melléktermékek újrahasznosítása a Veszprémi Egyetem Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszékén közel 30 esztendő múltát tekint vissza [219-223]. A korábbi kutatások célja elsősorban a műanyagok termikus krakkolása volt. A katalitikus krakkolás tanulmányozására csak kis részben került sor. A Tanszéken többféle, különböző elveken működő krakkoló reaktort is kifejlesztettek. Ezek közül az egyik volt az a csőreaktor, melyet kutatásaim során használtam. A reaktorok elsősorban abban különböztek, hogy mindegyik más és más szerkezetű terméket eredményezett, de jelentősek voltak a hozamokban tapasztalt különbségek is. Választásom azért esett az előbb említett konstrukcióra, mert ebben megvalósítható volt a hulladékok enyhe krakkolása. Ez azért fontos, mert a krakktermékek további hasznosítását nem kizárólagos jelleggel csak motorhajtóanyagként történő felhasználásban jelöltem

meg. Nem volt továbbá az sem tisztázott, hogy milyen reakciókinetikai modellel írhatók le a reaktorokban lejátszódó folyamatok, különösen abban az esetben, ha a szakaszos és a folyamatos reaktorokban végbement folyamatokat ugyanazon modellel kívántam leírni. Kérdéses volt továbbá a katalizátorok alkalmazhatósága is, illetve az hogy a katalizátorok miképp befolyásolják a termékek szerkezetét.

1.7. A műanyag hulladékok újrafeldolgozásának gazdasági vonatkozásai

Az EU-s direktívák szerint a különböző országoknak az 1990-es évi kibocsátást alapul véve 1990 és 2005 között mintegy 25%-kal le kell csökkenteni a CO₂ emissziót valamint a hulladék műanyagok újrafelhasználását 25%-ra növelni kell 2010-ig. Ennek teljesítése azonban sok nehézségbe ütközik, mivel a felhasználók sokszor idegenkednek a hulladékból készített termékek alkalmazásától. A műanyag hulladékok mechanikai hasznosításának széleskörű elterjedését költségtényezők és műszaki nehézségek egyaránt akadályozzák. A kémiai újrahasznosítás elterjedését pedig leginkább a keletkezett termékek további hasznosításának kérdése akadályozza. Addig ugyanis nem várható a hulladék műanyagok ily módon történő hasznosításának ugrásszerű elterjedése, amíg a termékeket a piac nem képes teljes egészében elfogadni. Amikor majd pl. a biohajtóanyagokhoz hasonló finanszírozási rendszert állítanak a krakktermékek további hasznosításának hátterébe is, várhatóan ugrásszerűen meg fog növekedni a kémiai újrahasznosítással feldolgozott műanyag hulladékok mennyisége is. Az újrahasznosítás teljes költségét alapvetően a következő négy tevékenységcsoport költsége befolyásolja.

- a) A *szelektív gyűjtés* jelenlegi költsége 50 €/t és 800 €/t között változhat, mely a jövőben a fejlesztések hatására várhatóan jelentősen csökkenni fog.
- b) Az *osztályozás* jelenlegi költsége 50 €/t-tól 200 €/t-ig terjedhet. A gyűjtés költségeihez hasonlóan, az alkalmazott technológiák fejlesztése, és az automatizált technológiák kidolgozása a költségeket ebben az esetben is csökkentheti.
- c) A *szállítási költségek* helyi adottságoktól nagymértékben függenek de megállapítható, hogy költségük 27 €/t és 45 €/t között van.
- d) A jelenlegi számítások szerint 10-220 €/t van a nem hasznosított hulladék kezelésének költsége (pl. lerakás), ami várhatóan jelentősen fog növekedni a lerakás és az égetés adóvonzatának növekedésével.

Az előkezelés és az újrahasznosítás költségei az alkalmazott technológiától is nagymértékben függenek. Az osztályozott műanyagból származó bevételek az árak egyensú-

lyától függnnek, mégpedig az újrahasznosított műanyagok árától és a kezeléssel járó költségektől (1.6. Táblázat). Ez 250 €/t és -60 €/t (veszteség) lehet. A bevétel nagysága függ a hulladékfeldolgozás céljától, a gyűjtéstől és az alkalmazott feldolgozási eljárás-tól, ezen felül pedig az újrafeldolgozott műanyag és az elsődleges műanyag piaci árától, mely leginkább a kőolaj piaci árával változik, ami igen magas volt a 2005. év eddigi szakaszában.

1.6. Táblázat
Műanyag hulladék gyűjtő technológiák költségei

A tevékenység ára €/t-ban						
	Gyűjtőrendszer neve	Gyűjtés	Osztályozás	Feldolgozás	Szállítás	Teljes
Műanyag palack	Fost-Plus (Belgium) HDPE palack	186-190	195-200			
	Fost-Plus (Belgium) PET palack	186-190	195-200			
	RECOUP (Egyesült Királyság)	188	135		27	
	PETCORE EU Általános	350	150	225		350-800
Kereskedelmi és kiszerezési fólia	Lipor	140	50			
	Hollandia		450-650	275-375		
	Egyesült Királyság		90-110	275-350		
PVC fólia	FKS (Hollandia)	100		500		
Mezőgazdasági fólia	BEP					142
	Plastretur (Norvégia)	120		220		

Nem biztos, hogy csak gazdaságossági szempontból előnyös egy adott újrahasznosítási módot választani. Könnyen lehet, hogy a különböző elképzelések valamilyen kombinációja fogja a gazdaságossági, környezetvédelmi és technológiai szempontból optimális megoldást jelenteni. Az az ország ugyanis, mely ilyen eljárás birtokában van könnyebben tudja teljesíteni a különböző üvegházhatást okozó gázok emissziójának csökkentése érdekében vállalt kötelezettségeit, sőt akár emissziós kvótákat is adhat el más országoknak. Különböző tanulmányok készültek arra vonatkozólag, hogy különböző hasznosítási utak mellett mennyi energia és emittált CO₂ takarítható meg (1/7. Melléklet).

2. Vizsgálati módszerek, felhasznált anyagok

2.1. Vizsgálati módszerek

Kísérleti munkám során a krakktermékek jellemzésére szabványosított és egyéb nem szabványosított vizsgálati módszereket alkalmaztam. A termékek újszerűségéből eredően az alkalmazandó vizsgálati módszerek kiválasztása esetenként nehézséget jelentett. Voltak olyan tulajdonságok is, melyek meghatározására léteztek ugyan vizsgálati módszerek, de azok nagy számban történő alkalmazása igen költséges lett volna, ezért igyekeztem a kérdéses tulajdonságot más, kevésbé idő- és költségigényes analitikai módszerrel meghatározni, illetve ilyen módszert kidolgozni.

Az áttekintett szakirodalmi közlemények alapján azt állapítottam meg, hogy a krakktermékek vizsgálatára leginkább gázkromatográfiás, infravörös spektroszkópiás illetve a gázkromatográfiának különböző csatolt technikákkal ellátott módszereit alkalmazzák (pl. GC-MS). Abban az esetben, ha nagyobb mennyiségű műanyagot krakkolnak lehetőség van a termékek szabványos módszerekkel történő vizsgálatára is. A vizsgálatok során általam alkalmazott szabványosított vizsgálati módszereket a *II/1 Melléklet* tartalmazza.

2.1.1. Nem szabványosított vizsgálati módszerek

2.1.1.1. A gáztermékek gázkromatográfiás analízise

A krakkreakciókban keletkezett gázok összetételét Carlo Erba Vega Series GC 6000 gázkromatográfval határoztam meg. Az alkalmazott Al_2O_3 -ra felvitt KCl-ot tartalmazó kapilláris kolonna $50 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm}$ méretű volt, a meghatározást izoterm hőmérsékleten (40°C) végeztem.

2.1.1.2. A folyadéktermékek gázkromatográfiás analízise

A folyadéktermékek összetételének meghatározását is gázkromatográfiás módszerrel végeztem. A vizsgálatokhoz TRACE GC gázkromatográfot használtam, melyben egy $30 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm}$ Rtx-1[®] (Crossbond[®], 100% Dimethyl polysiloxane) jelű kapilláris kolonna volt elhelyezve. A kromatogramokat ChromCard nevű szoftver segítségével értékeltem ki. A kolonnában a minták komponenseinek elválasztása eltérő polaritásuk alapján történt. A kromatogramok kiértékelése során a folyadékelegyet alkotó komponensek koncentrációját a kromatográfiás csúcsok alatti területekből származtattam. A komponensek azonosítását ismert összetételű modell elegyek vizsgálatakor kapott re-

tenciós idők ismeretében végeztem. A polietilén illetve a polisztirol krakktermékeiben különböző szénatomszámú n-paraffinok, n-olefinek, illetve aromások keletkeztek. Ezek komponensek szerinti azonosítása nagy biztonsággal elvégezhető volt.

A polipropilént is tartalmazó minták krakktermékeiben azonban nagy számú elágazó láncú szénhidrogén keletkezett, melyek egyedi vegyületekként történő azonosítása sok nehézséget jelent. Ezért az ilyen termékeknel az adott szénatomszámhoz tartozó retenciós idők meghatározása részben ismert összetételű minták részben pedig irodalmi adatok felhasználásával történt. Mindemellett a kiértékelés során, kihasználva a készüléket irányító szoftver kínálta lehetőséget, a jelentéktelen területű csúcsokat nem vettem figyelembe a kiértékelés során. Emiatt a gázkromatográfiás vizsgálati módszerrel meghatározott termékösszetétel, ilyen esetekben csak közelítő pontosságúnak tekinthető.

2.1.1.3. A folyadéktermékek oktánszámának és cetánszámának meghatározása

A krakkolás során keletkezett benzin forrásponttartományába eső termékek motor és kísérleti oktánszámát, illetve a középpárlat forrásponttartományába eső folyadéktermékek cetánszámát ZX-101c típusú automata készülékkel határoztam meg, mellyel a minták jellemzőit infravörös színeképük alapján határoztam meg.

2.1.1.4. A nehéz termékek (C_{30+}) vizsgálata gélpermeációs kromatográfiás módszerrel

A fűtőolaj jellegű krakktermékek (fp.>350°C) szám- ill. tömegátlagos molekulatömegének, polidiszperzitásának, és a molekulatömeg eloszlásának vizsgálatát gélkromatográfiás módszerrel végeztem. A WATERS típusú gélkromatográf vezérlését és az adatok feldolgozását Breeze szoftver látta el. A vizsgálatok során a törésmutató detektor hőmérséklete 35°C volt. A komponensek méret szerinti megoszlása három, sorba kapcsolt 30cm x Ø7,8mm *Ultrastyrigel* (10^4 Å, 10^3 Å, 500Å) kromatográfiás oszlopon ment végbe. Eluensként 100% tetrahidro-furánt alkalmaztam, 1,1cm³/perc áramlási sebesség mellett.

2.1.2. Nem szabványosított, továbbfejlesztett vizsgálati módszerek

2.1.2.1. Infravörös spektroszkópia alkalmazása

A krakktermékek fő szerkezeti csoportjainak azonosításához SHIMADZU IR-470 jelzésű spektrométert használtam. Az alkalmazott készülékkel 400-1200 cm⁻¹ hullámszám tartományban, 2,7 cm⁻¹ felbontás mellett végeztem az infravörös színeképek felvé-

telét. A fényforrás Globar izzó, a monokromátor Littrow prizma, a detektor pedig egy KRS 5 típusú, kristályablakos, vákuumozott cellában lévő termoelem volt. A meghatározásokat 0,05mm rétegvastagság mellett, NaCl lapok között végeztem és a spektrumok felvétele során referenciaanyagként szintén NaCl lapot alkalmaztam.

A krakkolás során keletkezett termékek olefintartalma és a C=C kötések szénláncban elfoglalt helyzete a további hasznosítás szempontjából fontos jellemző. Számos analitikai módszer létezik szénhidrogénelegyek olefintartalmának illetve a kettős kötések szénláncban elfoglalt helyzetének meghatározására. Az olefintartalmat leggyakrabban gázkromatográfiás módszerrel (ASTM D6293-98, ASTM D6550-00) vagy FIA elemzéssel határozzák meg, mely folyadékkromatográfiás elven alapszik. Az egyes olefin típusokat pedig általában ^{13}C NMR vizsgálattal határozható meg. Amennyiben tehát kíváncsiak vagyunk a krakkolás során keletkezett termékek olefintartalmára és a C=C kötések szénláncban elfoglalt helyzetére általában költséges analitikai vizsgálatokat kell elvégezni.

Tekintve, hogy célkitűzésem teljesítéséhez nagyszámú minta esetében szükséges volt az olefintartalom és annak típus szerinti megoszlásának meghatározása, már meglévő eredményekre támaszkodva, új és viszonylag olcsó módszert kívántam kidolgozni és alkalmazni. A vonatkozó szakirodalom alapján [198] a különböző olefines kettős kötés típusok hullámszám szerinti analízisével a minőségi azonosítást 980- 970 cm^{-1} hullámszám-tartományban, a kalibrációs görbe segítségével pedig a mennyiségi meghatározást végeztem el. A kalibrációs görbe felvételéhez ismert olefintartalmú és olefinszerkezetű elegyet használtam. A kiértékelés során a spektrumon leolvasott intenzitás értékeket behelyettesítve a Bouguer-Lambert-Beer-egyenletbe (2.1.) meghatároztam a különböző szerkezetű olefinek koncentrációját [198].

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c d \quad (2.1)$$

Ahol A az abszorbancia, I_0 a beeső sugárzás intenzitása, I a kilépő sugárzás intenzitása, ϵ a moláris abszorpciós koefficiens, c a koncentráció, d pedig a vizsgált minta rétegvastagsága.

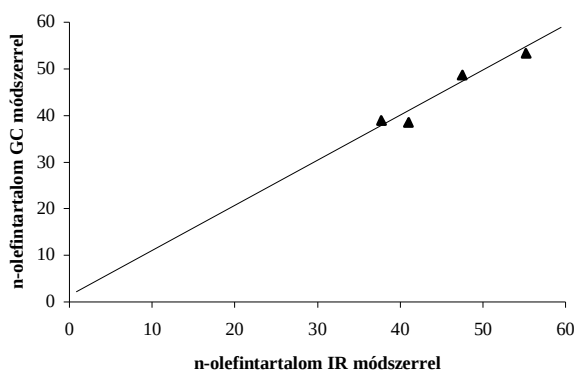
Az infravörös spektroszkópiás elemzés során kapott eredményeket összehasonlítottam gázkromatográfiás vizsgálat eredményével is. Az olefines kettős kötések helyzetét alapvetően a kiindulás anyagok szerkezete határozta meg. Polietilén termikus krakkolásakor főleg nyítláncú, elágazást nem tartalmazó vegyületek keletkeznek, míg például

polipropilén termikus degradációja nagyszámú elágazó alifás szénhidrogéneket eredményez. Ennek megfelelően a krakktermékekben polietilén krakkolásakor a vinil, polipropilén esetében pedig a vinilidén szerkezet volt a domináló. A különböző vegyületek egyedi meghatározása viszonylag egyszerű polietilén degradációs termékében, ezzel szemben a polipropilén krakktermékek összetételének pontos azonosítása az alkotó vegyületek nagy száma miatt már nehézkes. Mivel a polipropilén krakktermékeiben lévő vegyületek egyedi azonosítása sok nehézséget vet fel, ezért csak a polietilén krakkolása során keletkezett termékek n-olefintartalmát határoztam meg az infravörös spektroszkópia mellett gázkromatográfiás elemzéssel is, majd a két analitikai módszer által kapott eredményeket összehasonlítottam (II/1. Melléklet).

A 2.1. ábra a kétféle módszerrel mért eredmények viszonyát mutatja. A két vizsgálati módszerrel kapott eredmények átlagértékei közötti eltérések szignifikanciáját a korrelációs együttható meghatározásával, illetve t-próbával végeztem el. A mért és az elméleti értékek közötti különbség szignifikanciájának vizsgálatára t-próbát használtam 95%-os megbízhatósági szint mellett. A korrelációs együttható értéke

0,996-nak adódott, a t értéke pedig 95%-os megbízhatósági

szint mellett 19,232-nak. A 95%-os megbízhatósági szinthez tartozó kritikus t értéke 3,182, ami pedig azt mutatja, hogy a két különböző analitikai módszer eredményei között nem volt szignifikáns különbség tapasztalható.



2.1. ábra

A különböző vizsgálati módszerek által mért eredmények átlagértékeinek viszonya

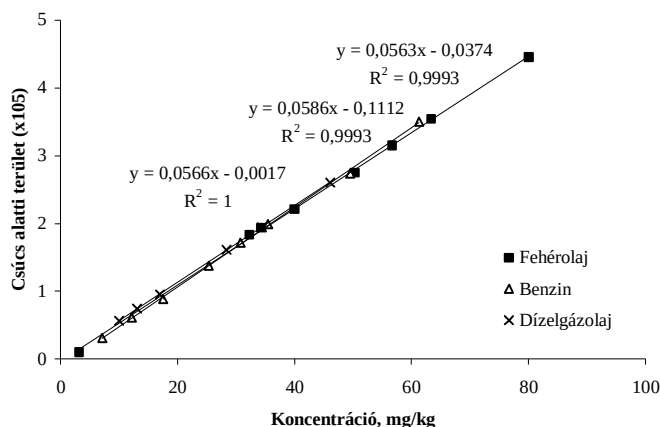
2.1.2.2. A termékek kéntartalmának meghatározása

A hulladék műanyagok és műanyagipari melléktermékek termikus és termokatalitikus krakkolásával nyert degradátumok egyik lényeges felhasználási előnye, hogy belőlük a kiindulási anyagok megfelelő megválasztásával kén és szennyezőanyag mentes (<10ppm) vagy igen akis (<30ppm) kén és szennyezőanyag tartalmú szénhidrogén frakciók állíthatók elő. A kén általában égésgátló és füstcsökkentő adalékokkal kerül a műanyagba. Másrészt viszont amennyiben a kiindulási anyagok szennyezettek, a ter-

mékek kéntartalma nagy is lehet (>1000ppm), így egyszerre jelentkezik igény az alacsony és a magas koncentrációtartományban végzett vizsgálatok végzésére.

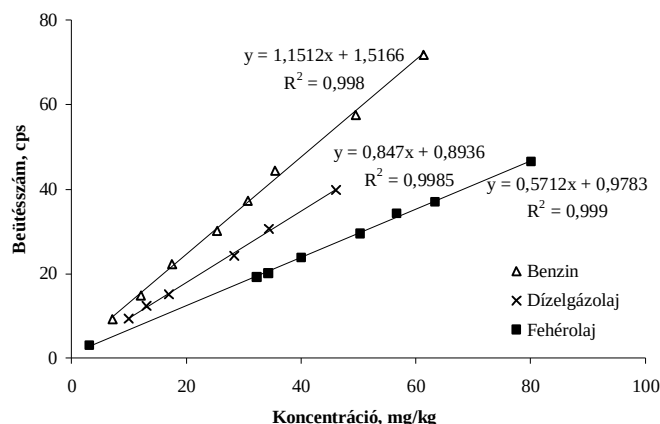
Kísérleti munkámban ezért megvizsgáltam, hogy a krakkolással nyert motorhajtóanyag jellegű szénhidrogénfrakciók kéntartalma EDXRFS analitikai módszerrel milyen körülmények között határozható meg elsősorban kis koncentrációk tartományában. Vizsgálataimat egy Philips PW 4025/02 (*MiniPal-II*) EDXRF spektrométerrel végeztem. Választásom azért esett erre a módszerre, mert viszonylag olcsó, roncsolásmentes, nem igényel bonyolult mintaelőkészítést és nem utolsósorban a készülékkel lehetőség van a krakkolás további frakcióinak egyéb szennyezőanyag tartalmának meghatározására is (Ti, Ca, Zn, Cl stb.). A vizsgálatok eredményeit összehasonlítottam más analitikai módszerrel mért eredményekkel is. Nemcsak azt vizsgáltam, hogy az eredmények a vonatkozó Európai Unió szabványokban és szabványtervezetekben meghatározott követelményeknek miképp felelnek meg, hanem a vizsgálati körülmények (pl. mátrixhatás) befolyásoló hatását is.

A kereskedelmi motorbenzinek és a dízelgázolaj, illetve a krakkolással keletkezett frakciók kéntartalmának meghatározásánál az analitikai mérőgörbe elkészítéséhez kereskedelmi etalonokat alkalmaztam (*VHG standards*). A mátrixhatás tanulmányozására készítettem a kereskedelmi standardokhoz viszonyítva nagyobb C/H aránnyal rendelkező un. házi standardokat is. Ezt di-benzo-tiofénnek fehérrolajban történő oldásával állítottam elő. A analitikai mérőgörbék a 2.2 és a 2.3. ábrákon áthatók. Az analitikai mérőgörbék linearitását igazoló lineáris regressziós együtthatók értéke minden esetben nagyobb volt, mint 0,99. A reziduálisok vizsgálata pedig azt mutatta, hogy nem kell arányos hibával számolni (*II/2. Melléklet*).



2.2. ábra

Az APS 35TM készülékkel (ASTM D 6428-99) meghatározott analitikai mérőgörbék



2.3. ábra

A PHILIPS MiniPal PW 4025/02 készülékkel (ASTM D 6428-99) meghatározott analitikai mérőgörbék

Kísérleti munkámban megvizsgáltam, hogy a krakkolás során nyert motorhajtóanyag jellegű folyadékfrakciók kéntartalma EDXRFS módszerrel milyen körülmények között, és milyen megbízhatósággal határozható meg. Az eredményeket összehasonlítottam, más szabványos módon mért eredményekkel is, illetve megvizsgáltam, hogy az eredmények megfelelnek-e az előzetes európai szabványtervezetekben meghatározott követelményeknek. A vizsgálatok során felhasznált folyadékfrakciók főbb jellemzőit a II/2. Melléklet mutatja.

Az ismételhetőség meghatározása során ugyanazon mintáknak hét párhuzamos mérését végeztem el. Ezek átlagértékeinek és a tapasztalati szórásoknak a felhasználásával kiszámítottam az ismételhetőség jellemzőit (*pl. RSD%*). Az ismételhetőségi vizsgálatok eredményeit a II/3. Melléklet adatai mutatják, melyen jól látszik, hogy az ismételhetőségre jellemző *RSD%* értékére jelentős hatást gyakorolt az alkalmazott mátrixok C/H aránya [182-184].

Ugyanazon készüléken végzett reprodukálhatósági vizsgálatokkal, meghatároztam a mérési módszernek a kis koncentrációk tartományában való megbízhatóságát is. A mérési adatok felhasználásával kiszámítottam a 95%-os megbízhatósági szinthez tartozó „*F*” és „*t*” értékeket, melyek alapján értékelni kívántam, hogy az egyes napokon és személyek által végzett mérések eredményei között volt-e szignifikáns különbség. Az eredményeket a II/4. Mellékletben foglaltam össze. A reprodukálhatóság vizsgálata során, *t*- és *F*-próbák alkalmazásával megállapítottam, hogy ugyanazon készüléken, különböző napokon, különböző személyek által mért eredmények között nem állapítható meg szignifikáns eltérés, sem az átlagértékek, sem pedig a szórásértékek tekintetében (II/4. Melléklet).

A pontosság vizsgálatakor kapott eredmények az előbbi megállapításokat támasztották alá. A vizsgálatot oly módon végeztem, hogy ismert koncentrációjú mintasorozatot állítottam elő, majd meghatároztam, hogy az adott analitikai mérőgörbét alkalmazva, mekkora eltérések mutatkoznak az elméleti és a mért értékek között. A mért és az elméleti értékek között nem volt szignifikáns különbség tapasztalható, az analitikai mérőgörbe linearitása a vizsgálati tartomány teljes egészében fennállt. A korrelációt a mátrix jellege is befolyásolta. Minél közelebb állt ugyanis a vizsgált anyag szerkezete a kalibrációhoz felhasznált standardok szerkezetéhez, annál nagyobbak voltak a korrelációs együtthatók értékei (II/5. Melléklet).

Hasonló következtetésre jutottam abban ez esetben is amikor szennyezett műanyagok krakkolásakor keletkezett nagy kéntartalmú szénhidrogénfrakciók kéntartalmát határoztam meg (II/6. Melléklet).

Kereskedelmi motorhajtóanyagok kéntartalmának vizsgálata során a két különböző elven működő mérési módszer között nem tapasztaltam szignifikáns különbségeket [182]. Sem a mért eredmények átlagértékének, azok szórásának, sem pedig egyéb statisztikai jellemzőinek vonatkozásában.

Kénre vonatkozóan az ismételhetőség esetében 0,8-2,2ppm között, míg a reprodukálhatóság 1,8-3,4ppm között változott. Az ismételhetőségre és a csak korlátozott értelemben értelmezhető reprodukálhatóságra vonatkozó eredményeket a szabványokban előírtakkal összevetve (2.1. Táblázat), megállapítható, hogy az alkalmazott EDXRFS készülékkel végzett vizsgálatok megfelelő analitikai mérőgörbe alkalmazásával kielégítik a jelenleg érvényben lévő EDXRF előírásokat, sőt még a WDXRF előírásokat is.

2.1. Táblázat
A jelenleg érvényben lévő szabványok által előírt specifikációk

Szabvány	Módszer	Tartomány	Ismételhetőség, ppm	Reprodukálhatóság, ppm
EN ISO 14596	WDXRF (belső st.) (HP)	10-50 ppm	1.9-3.3	3.3-6
EN ISO 14596	WDXRF (belső st.) (LP)	10-70 ppm	2.5-4.9	2.7-8.5
ISO 20846	UVF	5-50 ppm	0.7-3.5	1.8-9.7
ISO 20847	EDXRF (P)	10-60 ppm	2.5-4.5	2.8-4.7
ISO 20847	EDXRF (NP)	10-60 ppm	4.6-6.8	4.8-8.4
ISO 20884	WDXRF (HP)	1-50 ppm	1.8-2.4	2.1-7.2
ISO 20884	WDXRF (LP)	1-50 ppm	1.97-3.2	1-7.45
ISO 16591	Mikrokulometria	1-40 ppm	0.7-3.26	1.9-8.9

2.2. Felhasznált anyagok

A vizsgált eljárás nyersanyagaiként olyan műanyag hulladékokat választottam ki, melyek nagy mennyiségben állnak rendelkezésre, begyűjtésük gazdaságosan megoldható és a krakkolásuk során olyan termékek keletkeznek, melyek kedvező szerkezetűek a további hasznosítás szempontjából. A felhasznált anyagok kiválasztásánál az is fontos szempont volt, hogy melyek képezhetik reális alapját egy későbbiekben megvalósuló technológiának. A felhasznált katalizátorok kiválasztásánál a funkcionalitáson túlmenően szintén fontos szerepet játszott a gazdaságosság kérdése is.

2.2.1. Műanyag hulladékok

A műanyagok kiválasztásánál igyekeztem több szempontot is figyelembe vennem, mint például a mennyiség és begyűjtethetőség, ár, a termékek további hasznosításának lehetősége, szennyezőanyag-tartalom, kezelhetőség stb. Ezért választásom a poliolefin és a polisztirol típusú műanyagokra esett, mivel az előállított műanyagokon belül igen nagy mennyiségben vannak jelen a termelés minden területén, mindemellett a hulladék műanyagok igen jelentős részét (75-80%) is e polimerek képezik. A számértékek közötti különbség a felhasználási szokások és a begyűjtési sajátosságok következménye. A felhasznált hulladék műanyagok főbb jellemzőit a 2.1/a. és 2.1/b. Táblázatok tartalmazzák.

2.1/a. Táblázat
A felhasznált műanyagok főbb jellemzői

	HDPE-A	HDPE-B	LDPE	PP	PS
<i>Polimer</i>	polietilén	polietilén	polietilén	polipropilén	polisztirol
<i>Származás</i>	Csomagolóipar	Vegyes hulladék	Mezőgazdaság	Csomagolóipar	Elektronikai ipar
<i>Sűrűség (20°C), g/cm³</i>	0,962	0,966	0,923	0,909	1,045
<i>Folyásindex (MFI) ⁽¹⁾, g/10perc</i>	0,538	0,512	0,551	0,367	1,040
<i>Lágyulási tartomány, °C</i>	130-150	130-150	120-140	140-150	120-130
<i>Izzítási maradék, %</i>	0,89	1,92	0,09	0,71	0,08
<i>Ti⁽²⁾, mg/kg</i>	2245,2	2676,5	417,3	762,7	215,3
<i>Ca⁽²⁾, mg/kg</i>	523,7	1431,3	83,0	369,0	157,9
<i>Zn⁽²⁾, mg/kg</i>	71,4	1968,0	n.d.	57,4	n.d.
<i>S⁽³⁾, mg/kg</i>	12,6	21,3	9,7	14,8	16,2
<i>Cl⁽³⁾, %</i>	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.

2.1/b. Táblázat
A felhasznált műanyagok főbb jellemzői

	<i>EPC</i>	<i>PA</i>	<i>PVC</i>
Polimer	Etilén-propilén kopol.	Poliamid 6.6	Poli-vinil-klorid
Származás	Elektronikai ipar	Autóipar	Elektronikai ipar
Sűrűség (20°C), g/cm³	0,938	1,129	1,076
Folyásindex (MFI) ⁽¹⁾, g/10perc	0,609	1,129	0,374
Lágyulási tartomány, °C	120-130	160-165	100-120
Izzítási maradék, %	0,88	1,32	0,57
Ti⁽²⁾, mg/kg	917,0	120,0	520,2
Ca⁽²⁾, mg/kg	956,5	561,0	614,8
Zn⁽²⁾, mg/kg	801,2	n.k.	67,3
S⁽³⁾, mg/kg	5,4	n.k.	17,1
Cl⁽³⁾, %	n.k.	n.k.	55,8

(1) 190°C-on, 2160N terhelés mellett

(2) ICP-OES módszerrel mérve

(3) EDXRFS módszerrel mérve

n.k. nem kimutatható

A krakkolási kísérletek során felhasznált műanyagok az esetek túlnyomó részében különböző iparágakból (csomagolóipar, mezőgazdaság, elektronikai ipar stb.) szelektíven begyűjtött hulladékok voltak, melyeket igyekeztem a lehető legszélesebb körből kiválasztani. Mindegyik típus különböző mértékben tartalmazott szennyezőanyagokat is, melyek általában különböző fém-oxidok voltak; ezeket a műanyagok előállítása során adalékanyagként keverték a polimerhez (töltő-, erősítő-, színezőanyag stb.). A kén-tartalom szintén a műanyagban lévő adalékanyagokból (égésgátló és füstcsökkentő adalékok) származott. A HDPE-A és a HDPE-B jelű műanyag abban különbözött egymástól, hogy a HDPE-B jelű polimer szervesetlen anyag tartalma kb. duplája volt a másik polietilénhulladék szervesetlen anyag tartalmának.

2.2.2. Katalizátorok

A műanyagok termo-katalitikus krakkolásának vizsgálatához különböző, a kereskedelmi forgalomban is kapható, következő katalizátorokat alkalmaztam: egyensúlyi FCC katalizátor, HZSM-5 katalizátor és egy klinoptilolitot tartalmazó riolit tufa (KTRT). A katalizátorok főbb jellemzőit a 2.2/a és 2.2/b. Táblázatban adtam meg. A katalizátorok kiválasztásánál a kis költségekre és a könnyű beszerezhetőségre törekedtem, valamint arra, hogy felhasználásukkal lehetőség szerint elsősorban az értékes folyadéktermékek – benzin, dízelgázolaj – hozamát növeljem és ne a gáztermékekét. Ezért választottam az egyensúlyi FCC és a klinoptilolit katalizátort. Mivel ezek aktivitását és alkalmazhatóságát

gát össze kívántam hasonlítani egy nagyobb aktivitású katalizátor hatékonyságával, ezért kísérleteimet kereskedelmi HZSM-5 katalizátorral is elvégeztem, mivel az áttekintett hivatkozásokból kiderült, hogy a HZSM-5 katalizátornak az alkalmazandó körülmények között igen kedvező tulajdonságai vannak a kívánt termékösszetétel eléréséhez.

2.2/a. Táblázat
A felhasznált krakkoló katalizátorok főbb jellemzői

	<i>KTRT</i>	<i>FCC</i>	<i>HZSM-5</i>
Nedvesség, %	7.5	3.4	3.5
Átlagos szemcseméret, μm	32,3	59,7	12,4
Si/Al	5.67	16.4	28.10
BET felület, m^2/g	127.6	148.1	300.1
Mikropórusos felület, m^2/g	51,3	78.9	225.3
Pórusfelület 1,7-300 nm, m^2/g	29.6	83.6	152.1
Pórustérfogat 1,7-300 nm, cm^3/g	-	0.155	0.118
Mikropórusos térfogat, cm^3/g	0.073	0.032	0,093

A katalizátorok fajlagos felületeinek meghatározása 77K-en, Micrometrics ASAP 2000 készülék segítségével meghatározott nitrogén adszorpciós–deszorpciós izoterma felhasználásával történt. A vizsgált katalizátorokat előzetesen 160°C-on 5 óráig gázmentesítették vákuumban.

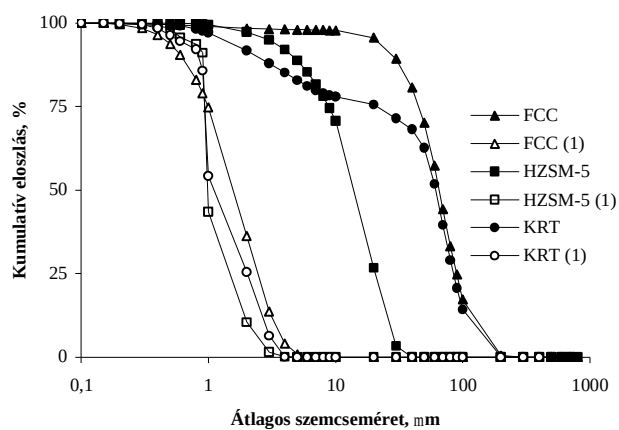
Az átlagos szemcseméret, és a méreteloszlás meghatározása a Fraunhofer-féle szögelhajlási törvény alapján működő Analysette 22 típusú lézersugaras szemcseméret analízátoron történt.

Lényeges különbségeket állapítottam meg az egyes katalizátorok makro- és mikropórusos felületei, illetve azok Si/Al aránya között. A HZSM-5 katalizátor számottevő makro- és mikropórusos felületével szemben a klinoptilolit katalizátor mikropórusos felületének nagysága rendkívül kicsi volt. A katalizátorok átlagos szemcsemérete pedig az egyensúlyi FCC>klinoptilolit>HZSM-5 sorrendben csökkent. Mivel a termokatalitikus krakkolások alkalmával a szemcseméret termékjellemzőkre gyakorolt hatását is kívántam vizsgálni, a 2.2/a Táblázatban feltüntetett katalizátorokat megőröltem. Az őrlött katalizátorok jellemzőit a 2.2/b Táblázat, a szemcseméret-eloszlásokat pedig a 2.1. ábra mutatja. Az őrlés lényegesen nem változtatta meg a katalizátorok BET és mikropórusos felületét, az átlagos szemcseméret viszont lényegesen csökkent, és az eloszlástartománya is szűkebb lett. Így valószínűleg lényegesen növekedett azon felületek nagysága, ahol a makromolekulák elsődleges töredezései végbemennek.

2.2/b. Táblázat

A felhasznált krakkoló katalizátorok főbb jellemzői az őrlési művelet után

	<i>KTRT (1)</i>	<i>FCC (1)</i>	<i>HZSM-5 (1)</i>
Nedvesség, %	6,9	3,1	3,9
Átlagos szemcseméret, μm	1,7	1,5	1,8
Si/Al	5,8	16,3	28,4
BET felület, m^2/g	127,4	146,9	297,4
Mikropórusos felület, m^2/g	52,4	75,7	217,2
Pórusfelület 1,7-300 nm, m^2/g	30,5	81,3	144,8
Pórustérfogat 1,7-300 nm, cm^3/g	0,052	0,168	0,112
Mikropórusos térfogat, cm^3/g	0,079	0,031	0,093



2.1. ábra

A katalizátorok szemcseméret-eloszlása

3. Műanyagok termikus és katalitikus krakkolása

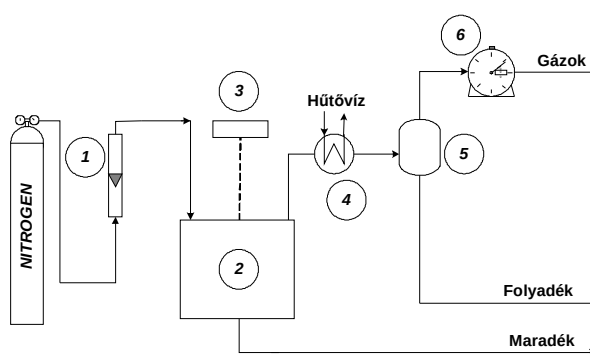
3.1. A műanyagok krakkolásának berendezései

A műanyagok degradációját szakaszos és folyamatos üzemű berendezésben végeztém.

3.1.1. A szakaszos krakkolás során alkalmazott berendezés

Kísérleti munkám első részében a krakkolást a szakirodalmi forrásokban található körülményeket is figyelembe véve üvegreaktorban valósítottam meg, szakaszos üzemvitel mellett inert atmoszférában,

amelyet nitrogén segítségével biztosítottam. Ebben az esetben a reaktor felfűtésének ideje átlagosan 45 perc, a bemért polimer tömege pedig 200 g volt. Az alkalmazott készülék elvi sémája a 3.1.ábrán látható. A készülék egy szabályozott elektromos fűtésű üvegreaktorból és a hozzá kapcsolódó szeparátoregységből állt. A krakkolás során a



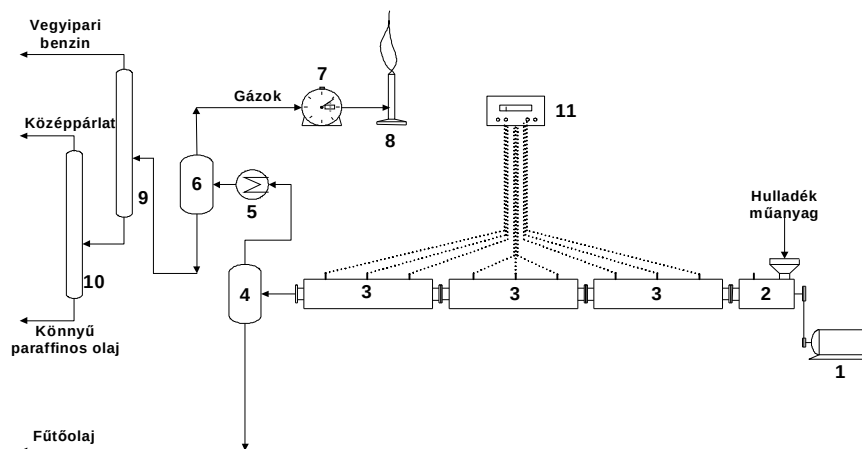
3.1.ábra

Az alkalmazott szakaszos készülék elvi sémája
1. rotaméter, 2. reaktor, 3. hőmérő, 4. kondenzátor,
5. szeparátor, 6. gázóra

bevezetett nitrogén térfogatáramát állandó értéken tartottam ($5\text{dm}^3/\text{h}$), a reakcióban időegység alatt keletkezett gázok térfogatát pedig gázórával, a folyadékfázis hőmérsékletét pedig termoelemmel mértem, szabályozását pedig toroid transzformátorral valósítottam meg.

3.1.2. A folyamatos krakkolás során alkalmazott berendezés

Az alkalmazott készülék elvi sémája a 3.2. ábrán látható. A reaktor három fő részre osztható, a fűtött extruder (2), a fűtött reaktortest (3) és a szeparátor (4). A fűthető extrudert fordulatszám szabályozóval ellátott motor forgatta. A polimer hulladék betáplálása a csiga végén kialakított tölcseren keresztül történt. A polimerek krakkolódási tulajdonságait 0,25; 0,3; 0,38; 0,5 h tartózkodási idő mellett, a külső falhőmérséklet $460\text{--}515^\circ\text{C}$ -os hőmérséklettartományában vizsgáltam. A reaktortest három külön fűthető, megfelelően szigetelt részből tevődött össze ($\varnothing 17\text{mm} \times 530\text{mm}$).



3.2. ábra

A folyamatos kísérleti berendezés vázlata

1. Motor, 2. Extruder, 3. Reaktor, 4. Szeparátor, 5. Kondenzátor, 6. Szeparátor, 7. Gázóra, 8. Fáklya, 9. Atmoszférikus desztilláció, 10. Vákuum desztilláció, 11. Hőmérsékletmérő

Mind a reaktortest, mind pedig az extruder fűtését teljesítmény szabályozással oldottam meg (11). A hőmérsékleteket ellenállás-hőmérőkkel mértem a reaktor, az extruder és a szeparátor külső fala mentén. A szeparátor a harmadik reaktortesthez csatlakozott, ahol a még mindig magas hőmérséklet hatására a könnyű termékek gőz formájában távoztak el egy vízzel hűtött kondenzátoron (5) keresztül. A gáztermékek térfogatáramát gázórával (7) mértem. A szeparátoredényben nem volt lehetőség a hőmérséklet szabályozására, ezért a tökéletlen szétválasztás miatt utólagos desztillációra volt szükség. A krakkolással nyert folyadékot atmoszférikus és vákuum desztillációval további konvencionális kőolajipari termékeket reprezentáló következő frakciókra választottam szét: benzin, középpárlat, könnyű paraffinos olaj, nehéz maradék. A desztillációt Raschig-gyűrűvel töltött oszlop segítségével végeztem 2-2,5 refluxarány alkalmazásával. A desztilláció során a könnyű komponensek kiforrálásának megkönnyítésére, illetve a tűzveszély elkerülése céljából inert atmoszférát (N_2) biztosítottam. Az atmoszférikus terméket $300^\circ C$ fenékhőmérsékletig, a vákuumterméket pedig 30-40Hgmm nyomás mellett $300^\circ C$ -os fenékhőmérsékletig forraltam ki. Vákuum desztilláció esetében a kolonna kihagyásával közvetlenül elvezetve vízűtőben kondenzáltattam le a terméket a szedőedénybe.

3.2. Kísérleti körülmények kiválasztása

Kísérleti munkám során tehát a szakaszos és egy folyamatos reaktort alkalmazva enyhe krakkolással kívántam a polimerek molekulatömegét csökkenteni. Szakaszos

krakkolásnál a hőmérséklet maximumát 450°C-ban határoztam meg, mivel más kutatók eredményei alapján ismert volt, hogy a poliolefinok krakkolása során, szakaszos reaktorban, 460-470°C hőmérséklet felett ugrásszerűen megnő a ciklizációs, aromatizációs reakciók sebessége, ami a termékek összetételét a további kémiai hasznosítás szempontjából kedvezőtlenül befolyásolja. Bár a folyamatos reakciókörülmények között hasonló információk nem álltak rendelkezésemre, a szakaszos kísérletek eredményeinek felhasználásával a további hasznosítás szempontjából kedvező termékszerkezetet eredményező reakciókörülményeket a 3.1. Táblázatban feltüntetett és a tanszéki előkísérletek alapján kiválasztott paraméterekben határoztam meg.

3.1. Táblázat

A krakkolási körülmények szakaszos és folyamatos reaktorokban

Paraméter	Szakaszos	Folyamatos
Hőmérséklet-tartomány, °C	370-450	465-515 (Külső reaktorral)
Atmoszféra	Nitrogén	Keletkező gázok
Nyomás, Pa	Atmoszférikus	Atmoszférikus
Előmelegítési idő, min.	45	2, 3, 4, 5
Tartózkodási idő tartomány, min.	0-120	15, 18, 23, 30
Katalizátor	FCC, HZSM-5, KTRT	-
Katalizátor koncentrációja, %	0, 1, 2, 3	-

3.3. Az ismételhetőség vizsgálata

Az eredmények értékelhetőségének feltétele a mérési adatok kellő pontossága és ismételhetősége. A mérési adatok közötti eltérések szignifikanciájának meghatározása során ugyanazon műanyagminta többszöri krakkolását végeztem el: szakaszos degradációnál öt, míg folyamatosnál három ismétlést végeztem. Ezután meghatároztam a frakciók jellemzőit, melyeket a III/1. Melléklet tartalmazza. Az adatok alapján, a szabványos minőségi jellemzők szórásértékei mind a szakaszos, mind pedig a folyamatos krakkolás alkalmával a szabványban előírt szórásérték alatt voltak.

3.4. A krakkolás technológiai paramétereinek hatása a termékjellemzőkre

A műanyagok krakkolásakor keletkező termékek mennyiségét és összetételét jelentősen lehet befolyásolni az eljárás paramétereinek változtatásával. A technológia méretnövelésével a gazdaságossági szempontok miatt azonban egyre korlátozódik a kísérletek száma. Ezért a nagy számban végzett, kevesebb alapanyagot és energiát igénylő, szakaszos kísérletekkel kívántam a folyamatos krakkolás paramétereit meghatározni. Céлом hasonló tulajdonságokkal rendelkező termékek előállítása volt, a paraméterek hatásának

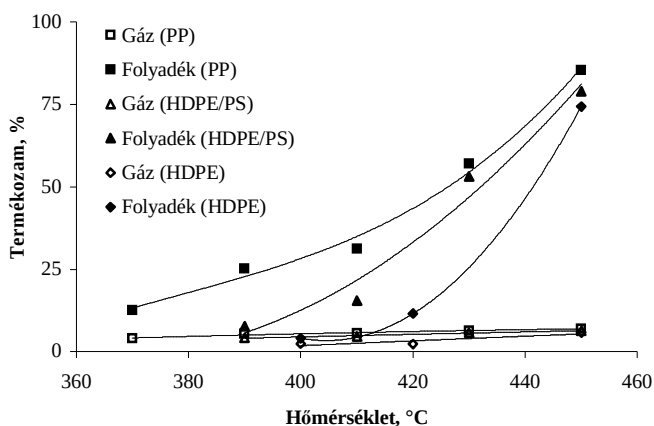
tisztázása mellett. Az alábbiakban ezért a két technológiát egymás mellett tárgyalva sorba veszem az eljárások termékeinek összetételét befolyásoló paramétereit.

3.4.1. A krakkolás hőmérsékletének hatása

Szakaszos reaktorban végzett kísérleteim során az alkalmazott hőmérséklettartomány a kiindulási polimerek összetételétől függően 370 és 450°C között változott, míg ugyanez folyamatos krakkolásnál 500 és 550°C közötti volt. A hőmérséklet termékjellemzőkre gyakorolt hatását a 1-4. Függelék adatai alapján értékeltem.

Az általam vizsgált műanyagok krakkolási tulajdonságait számos közleményünkben már megjelentettük, ezért az alábbiakban csak azok leglényegesebb megállapításait foglaltam össze [189-194].

A krakkolás hőmérsékletének, mint ahogyan ezt korábban már más kutatók is megállapították [24,47,52-69,85,99] mind a termékek szerkezetére, mind pedig a krakkolási folyamatok konverziójára jelentős hatása volt. Amint azt már dolgozatomban irodalmi részében említettem, az illékony termékeket eredményező krakkolási folyamatok konverziója jelentősen nőtt a hőmérséklettel és magasabb hőmérsékleteken (>600°C) a termékösszetétel egyértelműen a gáztermékek és a kokszt keletkezésének irányába tolódott el. Az általam alkalmazott hőmérsékleteknél azonban nem tapasztaltam a gázhozam jelentős növekedését. A szakaszos és folyamatos krakkolás termékhozamainak hőmérséklettől való függését a 3.3. és a 3.4. ábrák mutatják.

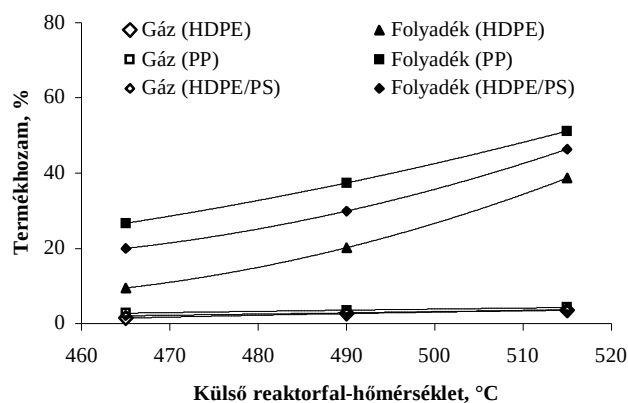


3.3. ábra
A termékhozamok alakulása szakaszos krakkolásnál különböző hőmérsékleteken

A szakaszos üstreaktorban végzett kísérletek során a hőmérséklet növelésével két egymástól független hatás érvényesült. Egyrészt a krakkolás konverziójának növekedése miatt egyre kisebb molekulák keletkeztek, másrészt pedig a hőmérséklet növelésével növekedett a kisebb forráspontú komponensek reakcióelegyből való kidesztillálódásának hajtóereje. Utóbbinak az lett a következménye, hogy nagyobb hőmérsékletek alkalmazásánál (pl. 450°C-on) már a nagyobb molekulatömegű, hosszabb szénláncú szén-

hidrogének is ki tudtak desztillálódni a degradálódott polimer olvadékából. Ezt mind a mérési adatokkal, mind pedig vizuális megfigyeléssel jól nyomon tudtam követni (3.5.-3.7. ábrák).

Műanyagok csőreaktorban végzett termikus krakkolása során keletkezett illékony termékek (gáz, vegyipari benzin, középpárlat, könnyűolaj) összesített hozama a reaktor külső fal-hőmérsékletével szintén arányosan növekedett (3.4 ábra). A vegyipari benzin és a középpárlat egymáshoz viszonyított mennyiségei a műanyagok változtatásával szintén jelentősen módosultak. A reaktor külső falhőmérsékletének 465, 490 és 515°C-ra történő változtatásával a vegyipari benzin/középpárlat mennyiségének aránya 0,67, 0,65 és 0,78 értékekre módosult HDPE-A, 1,17, 1,16 és 1,06 értékekre PP, illetve 1,04, 0,95 és 0,90 értékekre polietilén és polisztirol elegyének krakkolásakor.



3.4. ábra
A termékhozamok alakulása folyamatos krakkolásnál különböző hőmérsékleteken

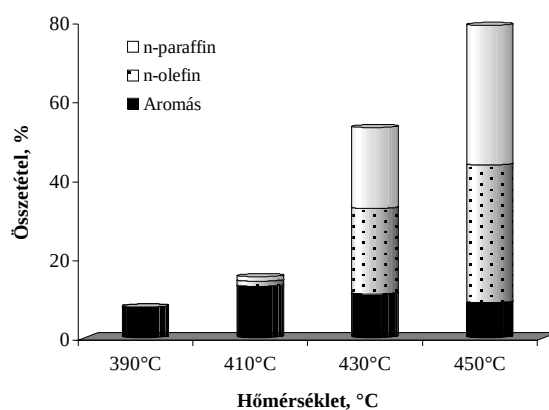
Aromás szénhidrogének a HDPE és a PP krakkolása esetében csak igen kis koncentrációban keletkeztek. A polisztirolt is tartalmazó műanyagkeverékek aromástartalma viszont már számottevő volt. Jellemző módon azok koncentrációja is a könnyebb – vegyipari benzin jellegű – termékelegyben volt nagyobb. Gázkromatográfiás vizsgálataim alapján az aromás vegyületek túlnyomó részben a sztirol, és az etil-benzol voltak. A hőmérséklet növelésének hatására az aromások koncentrációja is növekedett. Polipropilén esetében 465°C-os reaktorfal hőmérsékletnél 0,2% volt az aromás vegyületek koncentrációja, míg ugyanez 515°C-on már 0,6% volt.

A hőbomlási reakciókban keletkezett és 20°C-on nem kondenzálódott gáz halmazállapotú termékek összetételében a krakkolási hőmérséklet függvényében jelentős változást nem tapasztaltam.

Szakaszos krakkolás során, amennyiben a feldolgozott hulladék nem tartalmazott aromás monomerekből álló műanyagokat (pl. PS), a folyadéktermékek sem tartalmaztak aromákat. A krakkolási hőmérséklet ugyanis túl kicsi volt a ciklizációs és az aromatizációs reakciók számottevő mértékben történő lejátszódásához. Műanyagkeverékek termikus degradációjánál a hőmérsékletnek ugyancsak jelentős hatása volt a ter-

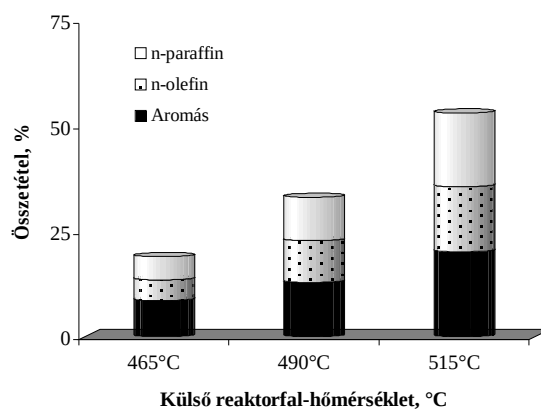
mékek mennyiségi és minőségi jellemzőire. Ez különösen érvényes volt ha jelentős különbség volt a műanyagok bomlásának aktiválási energiái között. HDPE-A és PS (90-10% tömegarány) műanyagkeverék 390 és 450°C hőmérséklet között végzett termikus degradációja során a kisebb krakkolási hőmérsékleteken a polisztirol bomlástermékei voltak a meghatározóak, a hőmérséklet növelésével azonban már egyértelműen a polietilén bomlástermékei váltak meghatározóvá a termékelegyben. Ez leginkább szakaszos krakkolásnál volt megfigyelhető.

A 3.5. és a 3.6. ábrák a folyadéktermékek összetételének változását mutatják szakaszos és folyamatos krakkoláskor. Szakaszos krakkolásnál 390°C-on a folyadéktermékekben még nem tudtam alifás szénhidrogéneket kimutatni, csak aromásokat, ugyanakkor pl. 450°C-on az összes aromás vegyület koncentrációja már alig volt több, mint 10%. A polisztirol ugyanis könnyebben krakkolódik mint a polietilén. A krakkolás előrehaladtával a könnyebben bomló polisztirol koncentrációja a degradálódó polimer olvadékában fokozatosan lecsökkent, majd a koncentrációja a kiindulási keverék összetételének megfelelő értékűre változott. Ezzel szemben folyamatos krakkolásnál a termékek összetételének ilyen változása nem volt megfigyelhető, mivel a krakkolás során közel állandónak volt tekinthető a kiindulási anyagok összetétele. Ezért a termékek egymáshoz viszonyított aránya jelentősen nem változott. Minden egyes műanyagmintánál megfigyelhető volt hogy magasabb krakkolási hőmérsék-



3.5. ábra

A folyadéktermékek összetétele HDPE-A és PS keverékének szakaszos krakkolásánál



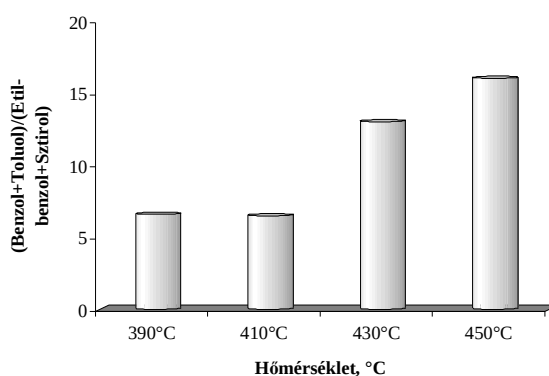
3.6. ábra

A C₃₀- termék összetételének változása HDPE-A és PS keverékének folyamatos krakkolásánál

leteken a minták nagyobb mértékű krakkolódást szenvedtek, így ugyanolyan szénatomszám-tartományú frakciókat tekintve azok nagyobb koncentrációban tartalmaztak könnyebb szénhidrogéneket.

Mind a szakaszos, mind pedig a folyamatos krakkolások alkalmával, a kiindulási műanyagok jellemzőinek függvényében, megközelítően fele-fele arányban keletkeztek olefinek és paraffinok és mennyiségi arányaikat a hőmérséklet csak nagyon kismértékben befolyásolta. Ahhoz ugyanis, hogy paraffinok aránya (a dehidrogéneződési/hidrogéneződési reakciók következtében) számottevően növekedjen a hőmérsékletet is lényegesen kellett volna növelni ($>600^{\circ}\text{C}$). Mégis megfigyelhető volt, hogy magasabb hőmérsékleteken kissé csökkent a reakciótermékben a $\text{C}=\text{C}$ kötést tartalmazó alifás szénhidrogének koncentrációja. A termékekben azonosított telítetlen szénhidrogének monoolefinek voltak. Az is jellemző volt, hogy minél kisebb forráspon-tú volt a frakció, annál nagyobb volt a benne lévő telítetlen szénhidrogének koncentrációja.

Az aromás szénhidrogének esetében is megfigyelhető volt a magasabb hőmérsékleteken végbement nagyobb mértékű degradáció (3.7. ábra). HDPE-A/PS keverék degradációjakor a legnagyobb koncentrációban lévő aromás vegyület a polisztirol monomere, a sztirol illetve az etil-benzol volt. Ezek koncentrációja az összes aromásra vonatkoztatva a hőmérséklet növelésével kismértékben csökkent, míg pl. a benzol és a toluol koncentrációja növekedett. Nagyobb hőmérsékleteken ugyanis a polisztirol makromolekulái az elsődleges lánctöredezéseken túlmenően másodlagos – a szubsztituensek leszakadását eredményező – krakkolódási reakciókat is szenvedtek.



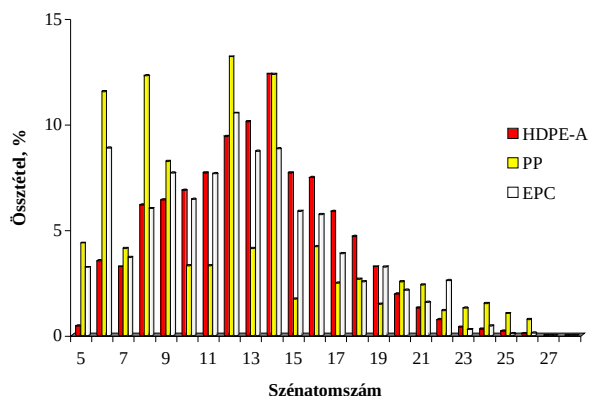
3.7. ábra

A különböző hőmérsékletű szakaszos krakkoláskor keletkezett folyadéktermékekben lévő benzol és toluol összesített mennyiségének százalékos mennyisége az etil-benzol és a sztirol összesített mennyiségére vonatkoztatva

3.4.2. A kiindulási hulladék összetételének hatása

A hulladék műanyagok termikus krakkolása alkalmával a kiindulási anyagok tulajdonságainak termékjellemzőkre gyakorolt hatását a 5-11. Függelékek adatai alapján értékeltem. A Függelékek példát adnak mind a különböző egyedi műanyagok degradációjára, mind pedig különböző műanyag hulladékok keverékének degradációjára.

A kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy a krakkolás termékeinek összetétele leginkább a kiindulási műanyagok szerkezetétől függött. Hulladék polietilén (HDPE és LDPE) termikus degradációjakor, a lánctörésre kitüntetett hely hiányában, a polimert felépítő monomer oligomerjei Gauss-



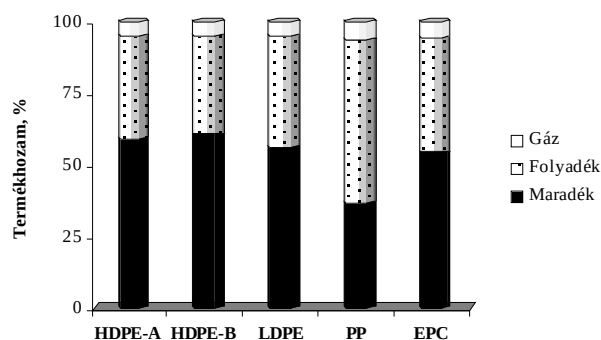
3.8. ábra
HDPE szakaszos krakkolásakor keletkezett folyadéktermékben összetétele

görbéhez hasonló eloszlásban keletkeztek, mivel ilyen körülmények között a különböző szénatomszámú szénhidrogének keletkezési valószínűsége általában statisztikus eloszlású (3.8. ábra). Ezért enyhe krakkolás során az ilyen termékelegyen leginkább elágazást nem tartalmazó alifás olefinek és paraffinok találhatóak. Ezzel szemben polipropilén termikus degradációja nagyszámú – elsősorban elágazó – vegyületet eredményezett. A polipropilén makromolekulája ugyanis propilén egységekből épül fel, és a makromolekula monomerenként tartalmaz egy tercier szénatomot is. A tercier szénatom kötésének stabilitása termikus hatással szemben lényegesen kisebb, mint például a szekunder szénatomé. Ezt egyébként a polietilén és polipropilén bomlásának aktiválási energiáinak egymáshoz való viszonya is jól mutatja. A polietilén krakkolásának aktiválási energiája 308-325 kJ/mol, a polipropiléné pedig 237-251 kJ/mol [96,154,167,174] ezért a polipropilén termikus krakkolásakor szénlánc töredezése nagy valószínűséggel a tercier szénatomok mellett következett be. Ezért a termékelegyen nagyszámú, különböző szerkezetű elágazó vegyület jelent meg. Polipropilén krakkolásakor a termékek szénatomszám eloszlásgörbéje nem haranggörbe alakú lett, hanem minden harmadik szénatomszámnál sűrűsödési helyek adódtak. A polipropilén termikus krakkolásakor

tehát leginkább a monomer szénatomszámának egész számú többszörösével jellemezhető szénatomszámú vegyületek keletkeztek (3, 6, 9, 12, 15 ...).

Az etilén-propilén kopolimer termikus degradációja során keletkezett termékek jellemzői a polietilén és a polipropilén krakktermékeinek jellemzői közé estek. Megjegyzem, hogy a termékek tulajdonságai közelebb álltak a polietilén degradációja során keletkezett bomlástermékek tulajdonságaihoz. Az etilén-propilén kopolimerek ugyanis általában olyan blokk kopolimerek, melyek felépítésében több etilén monomer vesz részt, mint propilén.

A 3.1. Táblázatban feltüntetettek szerint a két nagy sűrűségű polietilén közül az egyik (HDPE- B) lényegesen nagyobb töltelékanyag tartalmú volt. Abban is elsősorban a színezékanyagént használt, oxidos formában jelenlévő titán- és cinkvegyületek, illetve a töltelékanyagként alkalmazott CaO koncentrációja volt magas. A HDPE-B jelű műanyag szervesetlen szennyező és adalékanyag tartalma mintegy négy-ötszöröse volt a HDPE-A jelű mintáénak. Feltételeztem, hogy az oxidos formában lévő szervesetlen anyagok esetleg katalizálhatnak bizonyos reakciókat a degradáció során. Ennek eldöntésére összehasonlítottam két hasonló szerkezetű, és különböző szervesetlen adalékanyag tartalmú műanyag krakkolása során keletkezett termékek jellemzőit. Az 5.Függelék adataiból kitűnt, hogy a HDPE-A és HDPE-B jelű műanyagok krakktermékeinek jellemzői jelentősen nem tértek el egymástól. Nem tapasztaltam jelentősen nagyobb illékonytermék hozamokat a HDPE-B jelű minta esetében, s a kialakult termékek szerkezete sem módosult a HDPE-A jelű minta krakktermékeihez képest, ami arra enged következtetni, hogy azonos vizsgálati körülmények között a polimerbe kevert ilyen típusú szervesetlen adalék- és töltőanyagoknak nem volt lényeges hatásuk a degradációs folyamat lejárására. Különböző műanyagok szakaszos reaktorban végzett termikus krakkolásának termékhozamai a 3.9. ábrán láthatók. A különböző polietiléntípusok között is csak kis mértékű eltérések adódtak, és így az LDPE esetében az értékesebb illékony termékek hozama kb. 3-



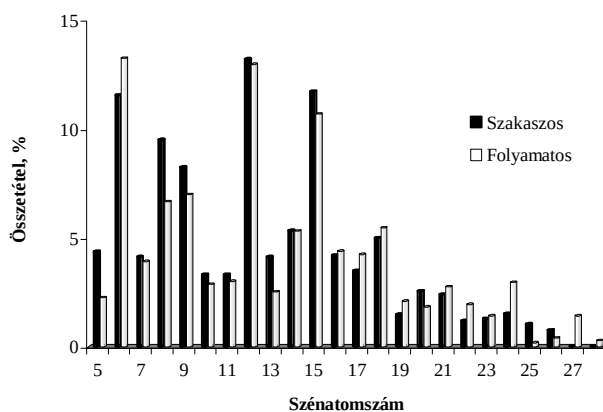
3.9. ábra
Különböző műanyagok szakaszos krakkolásakor (430°C-on) keletkezett termékhozamok

7%-kal volt nagyobb, mint HDPE krakkolásánál. Ennek oka az LDPE szerkezetének nagyobb mértékű elágazottságával magyarázható.

A szénlánconkénti több elágazás pedig több C-C kötésű terciér szénatomot jelent, melyek azonos hőmérsékleten hajlamosabbak voltak a nagyobb mértékű hasadásra. Ezért keletkeztek ugyanolyan körülmények között valamelyest nagyobb hozammal illékony termékek az LDPE degradációja során mint, a HDPE degradációja során. Ez a jelenség még szembetűnőbb volt a polipropilén esetében.

Polisztirol krakkolásakor a legnagyobb valószínűséggel szintén a monomer, illetve annak oligomerjei keletkeztek. Ugyanakkor sajátossága ennek a műanyagnak, hogy a belőle keletkezett hulladékok igen nagy monomerhozammal alakíthatók át krakkolással értékesebb termékekké. A sztírol koncentrációja ugyanis a termékelegyben már enyhe krakkolási körülmények között is jóval 50% felett adódott a frakció összes aromás tartalmára vonatkoztatva.

Hasonló termékhozamokat eredményező körülmények között a szakaszos és a folyamatos krakkolás során keletkezett termékek szerkezete hasonló volt. Ebből arra lehet következtetni, hogy a műanyagok hőbomlásának mechanizmusa a kétféle reaktorban hasonló módon ment végbe (3.10. ábra).



3.10. ábra

Polipropilén szakaszos krakkolásakor ($T=430^{\circ}\text{C}$, $\tau=60\text{min.}$) keletkezett folyadéktermék illetve folyamatos krakkolásakor ($T=500^{\circ}\text{C}$, $\tau=23\text{min.}$) keletkezett egyesített folyadéktermék összetétele

A termékvizsgálati jellemzőkből kitűnt, hogy a további hasznosítás szempontjából előnyösebb tulajdonságúnak leginkább a polietilén, polipropilén és a polisztirol krakktermékei bizonyultak. Hiszen a termékelegyek ekkor főleg alifás és aromás szénhidrogénekből és heteroatomokat illetve szennyeződések nem, vagy csak igen kis

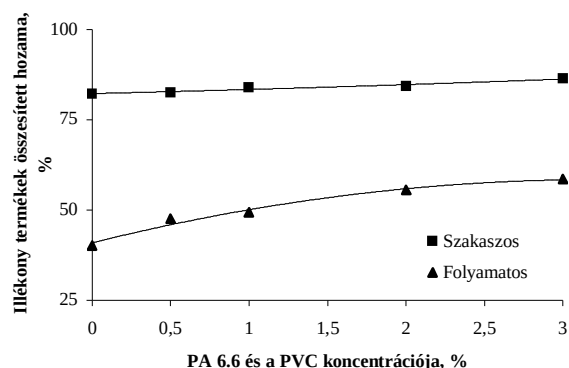
koncentrációban tartalmazó vegyületekből álltak. A műanyag hulladékokban még számottevő koncentrációban előforduló poliamid és polivinil-klorid típusú műanyagok bomlástermékei már olyan – elsősorban heteroatomokat és más szennyezőanyagokat is tartalmazó – vegyületeket tartalmazhatnak, melyek a további hasznosítást negatívan befolyásolják.

Ezért vizsgálataim során különböző poliolefin hulladékok (LDPE, HDPE, PP és etilén-propilén kopolimer), hulladék polisztirol illetve poliamid 6.6 és polivinil-klorid együttes termikus degradációját is vizsgáltam. A hulladék poliolefinek krakkolását önmagukban is elvégeztem, míg a többi esetben különböző arányban kevertem hozzájuk az egyéb típusú műanyagokat. A műanyagkeverékek összetételének meghatározásánál igyekeztem szem előtt tartani, a lakossági műanyag hulladékok szokásos összetételét (1.2. fejezet) és ahhoz hasonló keverékeket igyekeztem előállítani.

Az előzetes várakozásoknak megfelelően, a polietilének (LDPE, HDPE) degradációjakor elsősorban n-olefinek és n-paraffinok keletkeztek. Folyadéktermékek esetében az alkalmazott körülményektől függően szakaszos krakkoláskor C_5 - C_{26} , míg folyamatos krakkoláskor C_5 - C_{28} szénatomszám-tartományok voltak jellemzők (5. és 8. Függelék) 430°C olvadáshőmérséklet, illetve 490°C reaktorfal-hőmérséklet esetében. Mivel a különböző eljárások (szakaszos illetve folyamatos krakkolás) során minden esetben azonos volt a krakkolás hőmérséklete (430°C olvadáshőmérséklet illetve 490°C reaktorfal-hőmérséklet) a folyamatok közel állandó hajtóereje miatt a különböző műanyag típusok krakkolásakor keletkezett termékek szénatomszám-tartománya jelentősen nem változott (3.8. ábra).

Fontos kérdés az is, hogy eltérő szerkezetű és hőstabilitású műanyagok jelenlétükkel milyen hatást gyakorolnak egymásra a krakkolás során. Amint azt már az 1.4.7. fejezetben bemutattam korábbi kutatások már említést tesznek a PVC tartalmú műanyagkeverékeknél az első bomlási lépcsőben keletkező Cl tartalmú gyökök iniciáló hatásáról. Vizsgálataim során, különböző összetételű lakossági hulladékminták szakaszos és folyamatos termikus krakkolása során hasonló megállapításra jutottam (7. és 11. Függelék). A modell hulladékminták PVC és PA 6.6 tartalmát növelve az illékony termékek hozamának növekedését tapasztaltam (3.11. ábra). Különbség mutatkozott viszont a szakaszos és a folyamatos üzemű krakkolások között, mivel a termékhozam növekedése a folyamatos eljárás esetében lényegesen szembetűnőbb volt, mint szakaszosnál. Ennek az lehetett a magyarázata, hogy szakaszos krakkolásnál a PVC adott koncentrációja miatt az első bomlási lépcsőben keletkező Cl tartalmú gyökök mennyisége is limitált.

Ezért szakaszos krakkolásnál a bomlási reakciókban keletkező Cl-tartalmú gyökök egy idő múlva elfogytak ezáltal már nem voltak képesek iniciáló hatásukat kifejteni. Mivel ez a folyamatos esetben a PVC koncentrációjának állandó volta miatt nem állt fenn, a bomlás-termékeinek iniciáló hatása jobban érvényesült.



3.11. ábra

A PVC és a PA 6.6 koncentrációjának hatása a termékek hozamára

A kiindulási műanyagkeverék PVC és PA 6.6 tartalma a termékek heteroatomtartalmára is jelentős hatással volt. A 3.2. Táblázat a krakktermékek szennyezőanyag tartalmának változását mutatja a kiindulási műanyagkeverék PVC és PA 6.6 koncentrációjának változtatásával.

3.2. Táblázat

A lakossági modellhulladékok folyamatos krakkolásakor keletkezett frakciók kén, nitrogén és klórtartalmának alakulása

Krakkolt műanyag (Frakció)	Elem	A krakktermék mint a szennyezőanyag tartalma, mg/kg				
		S-39	S-40	S-41	S-42	S-43
HDPE-A, %		40	49	39	48	37
LDPE, %		25	20	24,5	19	23,5
PP, %		25	20	24,5	19	23,5
PS, %		10	10	10	10	10
PA 6.6, %		0	0,5	1	2	3
PVC, %		0	0,5	1	2	3
Benzin	S	5.1	3.0	6.5	18.6	28.2
	N	10.6	87.5	220.4	1064.7	1562
	Cl	n.d.	46.4	76.6	532.3	2129
Középpárlat	S	5.9	5.7	29.1	14.2	27.0
	N	13.4	207.8	505.9	1846.1	3143.7
	Cl	n.d.	232.8	654.8	880.4	2000
Könnyűolaj	S	10.4	10.5	20.6	13.2	21.4
	N	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	Cl	n.d.	209.5	817.3	1137.2	2254
Nehézolaj	S	15.3	9.7	18.8	16.5	23.6
	N	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	Cl	n.d.	5583	12186	25917	39506

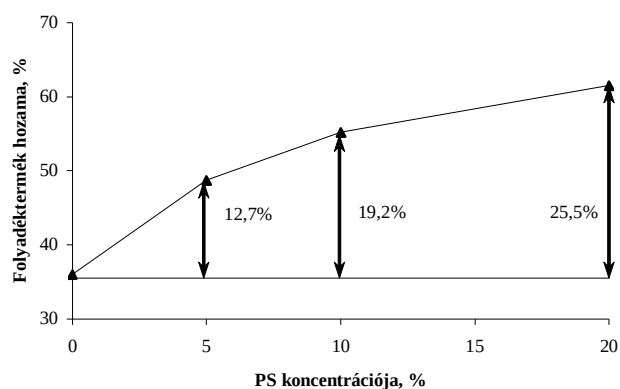
n.a. nincs adat
n.d. nem kimutatható

A táblázat adataiból kitűnik, hogy mind a termékek nitrogén, mind pedig klórtartalma jelentősen növekedett a kiindulási anyagok PA 6.6 és PVC tartalmának növelésével. Így például 3% PVC tartalom már tized százalékos klórtartalmat eredményezett a

benzínfrakcióban, a középpárlatban vagy akár a könnyűolaj frakcióban. Hasonló változások figyelhetők meg a poliamid esetében is. A kiindulási műanyagkeverék szennyezőanyag tartalma tehát kedvezően befolyásolhatja az illékony termékek hozamát, de ugyanakkor jelentősen ronthatja azok minőségi jellemzőit. A termékek magas nitrogén vagy klórtartalma ugyanis hátrányosan befolyásolja azok további felhasználhatóságát, mivel többek között korróziós problémákat okozhatnak, vagy például a további, esetleges katalitikus műveletek során katalizátorméregként viselkedhetnek.

A műanyagkeverékek degradációjakor tehát kétféle hatás érvényesülhet. Az egyik az, hogy a kisebb aktiválási energiával bomló polimer ugyanolyan körülmények között nagyobb mértékben fog lánctörést szenvedni. A másik pedig az, hogy tisztán termikus krakkolásakor, a különböző műanyagok bomlásából származó gyökök is iniciátorként hatnak egymásra. Bizonyos összetételű hulladékkeverékek krakkolásakor e két hatás együttesen szinergens módon is jelentkezhet.

Az általam feldolgozott közleményekben csak nagyon kevés utalást találtam keverék műanyag hulladékok hőbomlása során az egymásra gyakorolt kölcsönhatások vizsgálatára vonatkozólag és azok is elsősorban a szennyezőanyagok (pl. PVC) hatásával foglalkoztak. A kémiai hasznosítható műanyag típusokon belül a poliolefin mellett a polisztirol is jelentős (az előállított műanyagokra vonatkoztatva kb. 10%) részarányát képvisel. Ezért megvizsgáltam, hogy a kiindulási hulladékban a PS koncentrációjának milyen hatása van a termékek összetételére és szerkezetére vonatkozólag. Szakaszos körülmények között HDPE-A/PS, míg folyamatos körülmények között HDPE-A/PS és PP/PS keverékek krakkolásánál vizsgáltam a PS koncentrációjának hatását. A 3.12. ábra illusztrálja a HDPE-A/PS rendszerek szakaszos krakkolásánál az illékony termékek hozamának változását. Megállapítottam, hogy a PS koncentrációjának növelésével szignifikánsan növekedett a folyadéktermékek hozama, mialatt a gáztermékek mennyisége jelentősen nem változott. A gáztermékek hozama szakaszos, illetve folyamatos krakkoláskor 5, 10 és 20% polisztirol-koncentráció mellett 4,8, 5,7 és 6,4,

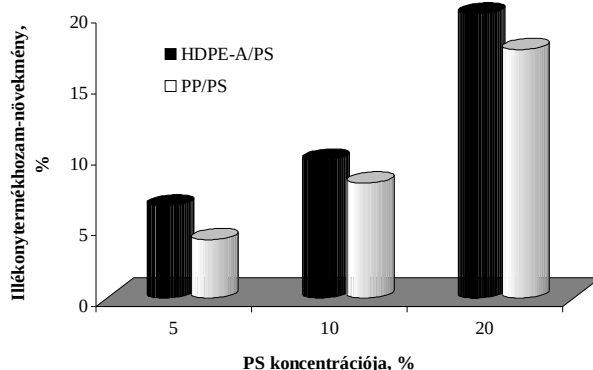


3.12. ábra

A polisztirol koncentrációjának hatása a termékek hozamára HDPE-A/PS keverék szakaszos krakkolásakor

illetve 3,2, 3,0 és 2,9% volt (6. és 10. Függelék). Az is látható, hogy a folyadékhozam növekedése nagyobb mértékű volt, mint a kiindulási műanyagkeverékben lévő polisztirol koncentrációja. Az illékony termékek mennyiségének növekedése két okra vezethető vissza. Az egyik az, hogy a PS krakkolásának aktiválási energiája kisebb, mint a HDPE aktiválási energiája ezért a PS koncentrációjának növelésével értelemszerűen növekednie kell a konverciónak. Látható azonban az is, hogy az értékesebb termékek hozamának növekménye szakaszos krakkoláskor nagyobb volt, mint a kiindulási keverékben lévő PS koncentrációja, tehát valamilyen más effektusnak is érvényesülnie kellett, amely elősegítette a polietilén C-C kötéseinek hasadását. A HDPE szénláncában lévő C-C kötések hasadását hipotézisem szerint a PS krakkolásakor keletkező gyökök felgyorsították. Az pedig, hogy a gáztermékek hozamában lényeges növekedés nem volt tapasztalható arra vezethető vissza, hogy azok a gyökök, melyek a polisztirol krakkolása során keletkeztek és a polietilén krakkolását segítették elő csak a kisebb hőstabilitású, hosszabb szénláncokban lévő C-C kötések felszakadásában játszottak szerepet.

Hasonló jelenséget tapasztaltam HDPE-A/PS és PP/PS rendszerek folyamatos krakkolásakor is (3.13. ábra). A két ábrát összevetve azonban kitűnt, hogy folyamatos krakkoláskor kisebb mértékben növekedett a folyadéktermékek összesített hozama, mint az a szakaszos krakkoláskor tapasztalható volt.



3.13. ábra

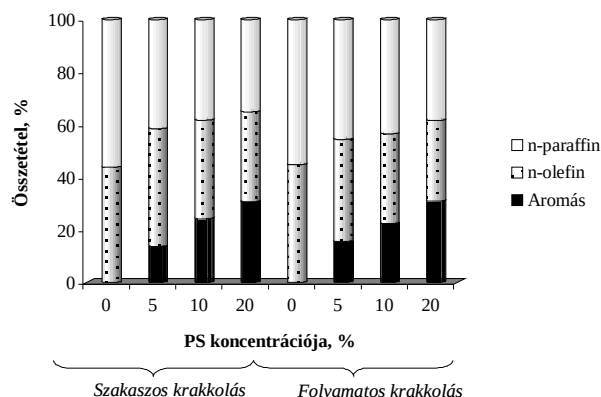
A polisztirol koncentrációjának hatása a termékek hozamára HDPE-A/PS és PP/PS keverék folyamatos krakkolása esetén

A különbségek magyarázata a

reakcióidők és a tartózkodási idők közötti különbségben keresendő. Szakaszos krakkoláskor a reakcióidő hosszabb volt, mint folyamatos esetben, ezért ott – a hosszabb reakcióidő miatt – PS konverziója is nagyobb volt. A PS koncentrációjának növelésével szakaszos krakkoláskor 13,7, 24,3 és 30,8%, illetve folyamatos esetben 8,4, 10,0 és 17,2% volt az aromás szénhidrogének koncentrációja az illékony termékek mennyiségén belül (3.14. ábra).

Érdemes megfigyelni a frakciók összetételében tapasztalt változásokat is. A polisztirolt is tartalmazó műanyagkeverékek termikus krakkolása eredményeképpen jelentős mértékben keletkeztek aromás vegyületek is, melyek koncentrációja a kiindulási anya-

gok PS tartalmának növelésével szintén jelentősen növekedett. A HDPE-A/PS műanyagkeverék szakaszos és folyamatos reaktorban végzett termikus krakkolásakor keletkezett egyesített folyadéktermékek összetételének változását a 3.14 ábra szemlélteti. Jól látható, hogy a polisztirol koncentrációjának növelésével a folyadéktermékek aromástartalma



3.14. ábra

A polisztirol koncentrációjának hatása a folyadéktermékek összetételére HDPE-A/PS keverékek krakkolásakor

is jelentősen növekedett, illetve az is, hogy az aromások koncentrációja kb. 5-10%-kal nagyobb volt, mint a polisztirol kiindulási műanyagkeverékben lévő koncentrációja. Ez pedig arra utal, hogy mind a szakaszos, mind pedig a folyamatos krakkolásnál időegység alatt nagyobb mértékű volt a polisztirol degradációja, mint a többi műanyagé. Ez az aktiválási energiák különbözőségeiből is következik. A n-paraffinok és n-olefinek mennyisége közel azonos volt, egymásra vonatkoztatott arányuk lényegesen nem változott a polisztirol koncentrációjának függvényében.

Korábbi kutatási eredményeink és az irodalmi adatok egyaránt azt támasztották alá, hogy a választott kísérleti paraméterek között keletkezett aromások a polisztirol bomlás-termékei voltak [49,51,59,169]. Az alkalmazott kis hőmérsékleti körülmények között ugyanis poliolefinek degradációjakor sem szakaszos, sem pedig folyamatos krakkolás esetében nem keletkeznek kimutatható koncentrációban aromás vegyületek.

Amennyiben utólagos elválasztási műveletekkel további frakciókra választjuk szét a folyadéktermékeket, az aromás vegyületek túlnyomó részben a könnyebb (vegyipari benzin) frakcióba kerültek. Ennek okát tanulmányozva gázkromatográfiás vizsgálataim során bizonyítottam, hogy az aromás vegyületeken belül zömében a sztírol és az etil-benzol koncentrációja volt a meghatározó, és a sztírol monomer trimerjénél nagyobb molekulatömegű aromás molekulákat nem tudtam kimutatni a könnyű frakciókban (vegyipari benzin, középpárlat vagy könnyűolaj). Dél-koreai kutatók kimutatták, hogy polisztirol különböző katalizátorokkal segített termikus degradációjakor keletkező folyadéktermékek zömében 200°C alatti forráspontú frakciókból állnak [127].

A bemutatott eredmények alapján jól látszik, hogy a kiindulási műanyagok összetételének jelentős hatása van a termékek tulajdonságára, s ezáltal azok további hasznosít-

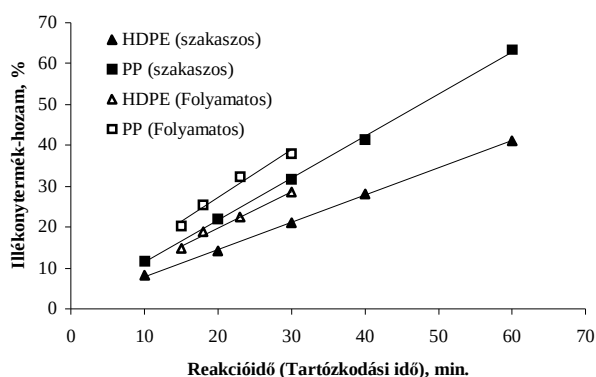
hatóságára is. Ezért a technológia működtetéséhez elengedhetetlen a műanyagok összetételének előzetes beállítása és a hulladékok szelektív gyűjtésének megoldása.

3.4.3. Tartózkodási idő hatása

A műanyagok degradációja során a tartózkodási idő is jelentősen befolyásolta a bomlástermékek mennyiségét és összetételét. A 12-17. Függelék a krakkolási időnek a termékjellemzőkre gyakorolt hatását mutatják. A bomlási folyamat konverziója a tartózkodási idő előrehaladtával mind a szakaszos, mind pedig a folyamatos művelet esetében jelentősen növekedett (3.15. ábra). A növekedés mértékét több tényező is befolyásolta, pl. a hőmérséklet, vagy a műanyag anyagi minősége.

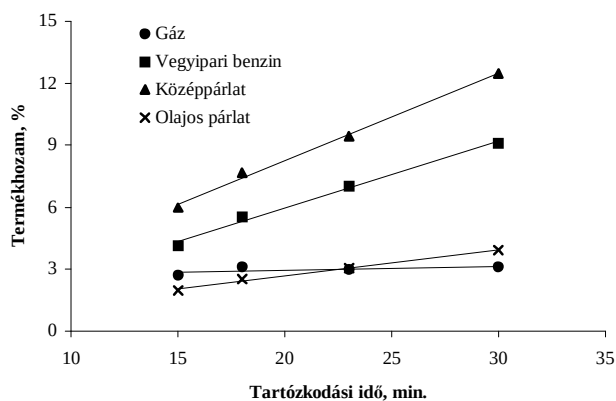
A 3.15. ábrán feltüntetettek szerint az illékony termékek hozama mind szakaszos, mind pedig folyamatos krakkolásoknál lineárisan növekedett a reakcióidő ill. a tartózkodási idő növelésével. Az is látható, hogy a két különböző technológia között mindkét műanyagnál közel azonos különbségek mutatkoztak. Ebből pedig arra lehet következtetni, hogy a bomlási folyamatok a kétféle reaktorban hasonlóan játszódhattak le, a reakciók sebességében tapasztalt különbségek oka pedig a hőmérsékletkülönbségre vezethető vissza.

A 3.16. ábrán a HDPE jelű műanyag 465°C hőmérsékleten, csőreaktorban végzett krakkolásának hozamadatai láthatóak. Hasonlóan az előbbiekhöz, ez esetben is jó közelítéssel lineáris összefüggés adódott a hozam adatok és a tartózkodási idő között. A konverzió növekedése



3.15. ábra

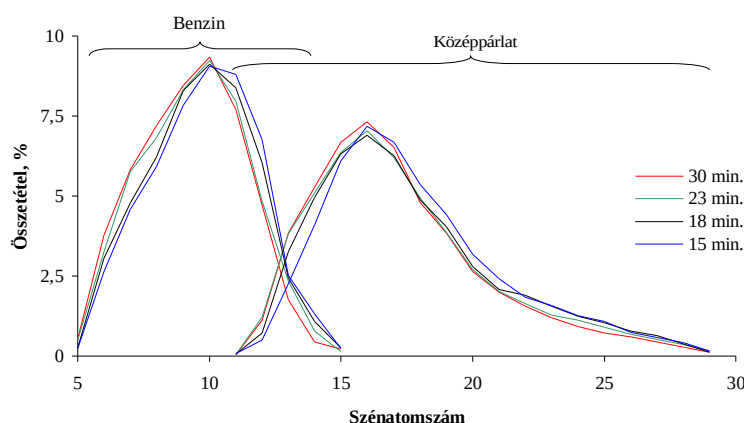
Az illékony termékek hozamának alakulása szakaszos és folyamatos krakkolásnál ($T = 430$ illetve 490°C reaktorcsőfal hőmérséklet)



3.16. ábra

A termékek hozamának változása HDPE folyamatos krakkolásnál ($T_{\text{reaktorcsőfal}} = 465^\circ\text{C}$)

elsősorban a nagyobb vizsgálati időintervallum következménye volt. Ekkor a műanyagot ért és illékony terméket eredményező hőhatás közel állandó volt, még akkor is, ha annak bizonyos részei eltérő ideig voltak a degradációt okozó hőhatás alatt. A tartózkodási idő növelésével egyrészt növekedett az értékesebb, könnyebb termékek hozama, másrészt viszont nagyobb mértékű lett a polimerlánc illetve annak krakkolódásával keletkezett molekula fragmentumok töredezésének mértéke is (3.17. ábra).



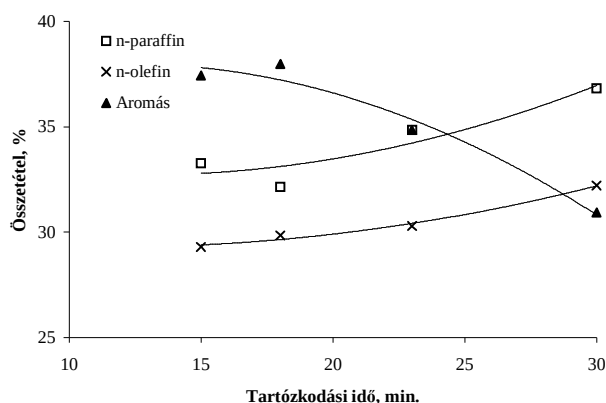
3.17. ábra

A folyadéktermékek összetételének változása HDPE folyamatos krakkolásnál ($T=465^{\circ}\text{C}$)

Az ábrán mindkét vizsgált folyadékfrakció esetében jól látható, hogy a nagyobb tartózkodási időknél keletkezett termékek nagyobb koncentrációban tartalmaztak könnyebb szénhidrogéneket, mint a kisebb tartózkodási időknél előállított minták.

Az adatok értékelése során az is kitűnt, hogy a műanyagkeverékek krakkolásakor a termékek összetétele az egyes polimerek hőbomlásának eltérő aktiválási energiái miatt a tartózkodási idő függvényében módosulhat. A 3.18. ábra polisztirol tartalmú műanyagkeverékek csőreaktorban végzett krakkolásakor előállított egyesített folyadékfrakciók összetételét mutatja a tartózkodási idő függvényében.

HDPE-A/PS keverékeknél a folyadéktermékek aromástartalma a tartózkodási idő függvényében csökkent, míg a n-olefinek és a n-



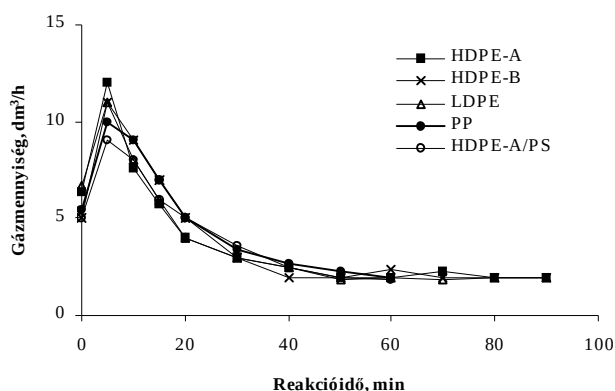
3.18. ábra

HDPE-A és PS keverékének folyamatos krakkolásakor keletkezett folyadékfrakció összetétele

paraffinok mennyisége növekedett. Az ábra görbéinek tendenciái arra utalnak, hogy a n-olefinek és n-paraffinok egymáshoz viszonyított mennyisége jelentősen nem változott. Nagyobb tartózkodási időknél mind a polietilénből, mind pedig a polisztirolból nagyobb hozammal keletkeztek illékony termékek. A C₃₀- frakció aromástartaloma azonban jól láthatóan csökkent a tartózkodási idő növekedésével, ami azzal magyarázható, hogy a kisebb aktiválási energiával rendelkező, könnyebben bomló polisztirol a nagyobb tartózkodási időknél már kisebb koncentrációban volt jelen a műanyag olvadékában, mivel azok nagyobb részben már a kisebb tartózkodási időknél elbomlottak.

A reakcióidő szakaszos krakkolásnál jelentősen befolyásolta a gáz halmazállapotú krakktermékek mennyiségét is. A gázsebesség időfüggése maximumot leíró görbe szerint változott (3.19. ábra). Az adatok alapján feltételeztem, hogy a maximum egyik oka az lehetett, hogy a műanyagba olyan adalékanyagokat keverhettek, melyek iniciálták a polimer C-C kötéseinek bomlást, miközben ők maguk is bomlást szenvedtek. Ez azonban csak részben magyarázza a

lokális maximumot, hiszen nehezen képzelhető el, hogy a műanyagokban lévő adalékok önmagukban ilyen mértékű gázsebesség növekedést okoztak volna. Ugyanakkor ismert, hogy a műanyagok polimerláncá különböző hosszúságú, szerkezetű és hőstabilitású vegyületekből épül fel. A bomlási folyamat



3.19. ábra

A gázmennyiség változása az idő függvényében (T=430°C)

elején általában a legkisebb stabilitású molekulák szenvedtek bomlást, melyek növelik az illékony termékek (pl. gázok) mennyiségét. A kisebb termikus stabilitású vegyületek fokozatos bomlásának és elfogyásának következtében, a gyors bomlásuk által eredményezett illékony termékek többlethozama is csökkent.

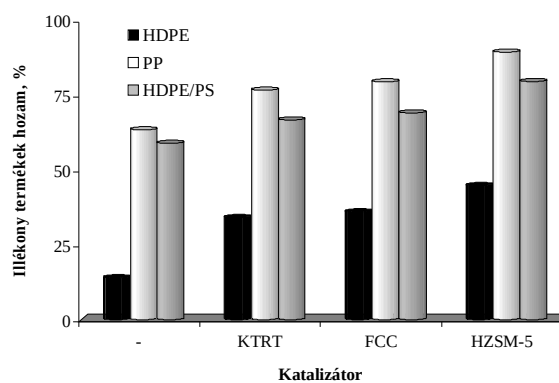
3.4.4. A katalizátorok hatása

Szakaszos reaktorban nemcsak termikus, hanem katalizátorokkal segített, un. termo-katalitikus kísérleteket is végeztem különböző ismert krakkoló, illetve természetes

alapú katalizátorokon (FCC, HZSM-5, KTRT), amelyeknek termékjellemzőkre gyakorolt hatását a 18-20. Függelék adatai alapján értékeltem [184,189,191-194,196].

Kimutattam, hogy a kiválasztott katalizátorokkal az illékony termékek hozamát már 420°C-on jelentősen sikerült növelni. HDPE-A esetében például katalizátor nélkül 13,9% illékony termék keletkezett, míg ugyanilyen körülmények között HZSM-5 katalizátoron 44,7% volt a gáz és a folyadék halmazállapotú termékek együttes hozama (3.20. ábra). Jelentősen különbözött viszont a gáztermékek hozama, amely az 420°C-on a nem-katalitikus, HZSM-5, FCC

illetve a KTRT katalizátorokkal végzett termo-katalitikus krakkolások sorrendjében 2,9, 15,7, 5,5, illetve 5,8% értékekre változott. A 3.2/a. Táblázat adatai szerint a HZSM-5 katalizátor mikropórusos felületének nagysága csaknem egy nagyságrenddel volt nagyobb, mint az egyensúlyi FCC



3.20. ábra

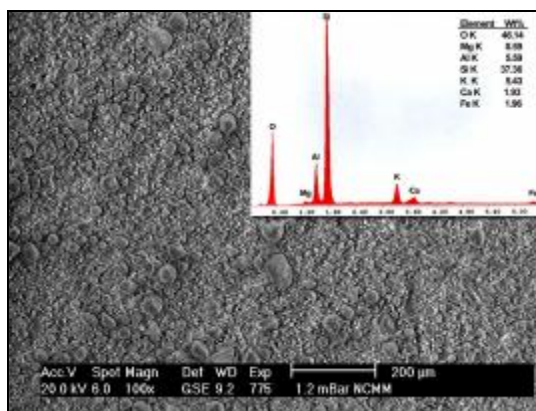
Az illékony termékek hozamának alakulása termikus és termo-katalitikus krakkolásnál ($T=420^{\circ}\text{C}$)

és a KTRT katalizátor mikropórusos felületeinek nagysága. A HZSM-5 katalizátor esetében tapasztalt nagy gázhozamok azzal magyarázhatóak, hogy főleg a katalizátor makropórusos felületén mentek végbe az elsődleges krakkreakciók, mely során a polimer láncok kisebb méretű szénhidrogén fragmentumokra töredezték szét. Majd ezen kisebb méretű molekulák tovább krakkolódtak a katalizátor mikropórusain. Hasonló megállapításra jutottak dél-koreai kutatók is, akik polipropilén katalitikus degradációját vizsgálták 350-450°C hőmérséklettartományban [57,138].

Ugyanakkor az is megfigyelhető volt, hogy a katalizátorok kezdeti aktivitása a krakkolás előrehaladtával lecsökkent. A kezdetben nagyobb aktivitással rendelkező HZSM-5 katalizátor elsősorban a gázhozamot növelte, de ez esetben a katalizátorok kezdeti nagy aktivitása gyorsan csökken. Ennek oka a katalizátor kokszosodása lehetett, illetve az hogy a degradáció hőmérsékletének növelésével a tisztán termikus iniciálású folyamatok reakciósebességi állandója nagyobb mértékben növekedhetett, mint a katalitikus reakcióké. Ennek bizonyítását azonban nehezíti az, hogy ilyen körülmények között katalitikus esetben is csak egy átlagos reakciósebességi állandó származtatható, amelyben a termikus és a termo-katalitikus részfolyamatok egyaránt szerepelnek. A reakciósebességi állandók különböző mértékű hőmérsékletfüggése a termodinamikai jellemzők

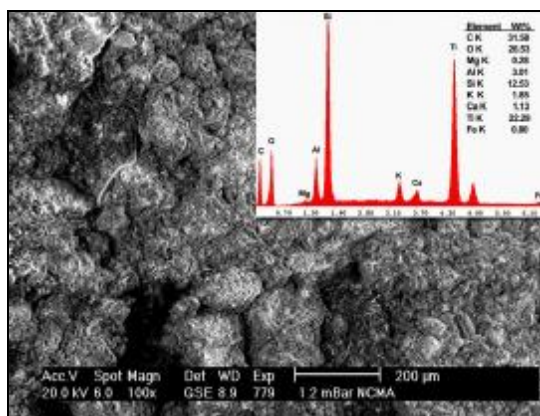
változásai mellett visszavezethető a katalizátorok kokszosodására is. A krakkreakciókban keletkezett kokszzsemcsék ugyanis a katalizátor pórusaira tapadva blokkolhatták azok aktív helyeit, ezáltal pedig csökkent a katalitikus aktivitásuk. A katalitikus esetekben tapasztalható nagyobb kokszképződés annak tulajdonítható, hogy a katalizátorok elősegítették az aromások, naftének és a policiklikus vegyületek keletkezését, és azok a maradékban feldúsulva hidrogénvesztés közben tovább rekombinálódtak szilárd koksszá. Megjegyzem azonban, hogy a vizsgált hőmérséklet-tartományban a gyűrűképződés valószínűsége kicsi, épp ezért a termékekben aromások jelenlétére utaló nyomokat nem találtam. A maradékok esetében mind a hőmérséklet növelésével, mind pedig a katalizátorok alkalmazásával a nagyobb mértékű lánctöredézés vizuálisan is jól nyomon követhető volt. A kisebb hőmérsékleten végzett krakkolások maradékai nagyon kemények és ridegek voltak, amelyek nagyobb krakkolási hőmérsékleteken egyre inkább lágyabbá váltak, és pl. 450°C-on már egészen lágy, szobahőmérsékleten zsírszerű anyagok keletkeztek. Katalitikus krakkolások alkalmával keletkezett maradékoknál is hasonló tendencia érvényesült, bár a különbségek nem voltak ennyire élesek.

A katalizátorok felületét krakkolás előtt és után pásztázó elektronmikroszkóppal is megvizsgáltam. A 3.21. és a 3.22. ábrák mutatják a KTRT katalizátor felületét használat előtt és után. Mind a katalizátorok felületén, mind pedig az EDAX vizsgálat adatain jól érzékelhető a kivált koksz.



3.21. ábra

A használat előtti KTRT katalizátor SEM és EDAX vizsgálatának eredményei



3.22. ábra

A használat utáni KTRT katalizátor SEM és EDAX vizsgálatának eredményei (450°C)

Egymástól függetlenül hasonló kutatási eredményeket publikáltak más kutatók is [112,114]. Tapasztalataik szerint a katalizátorokkal a folyamatok hőigénye jelentősen csökkenthető volt, ugyanakkor a kezdeti aktivitás fenntartására az idő előrehaladtával folyamatosan növelni kellett a hőmérsékletet. Ennek magyarázatát a katalizátorok aktivitásának csökkenésével magyarázták, melyet szintén a kokszosodásra vezettek vissza.

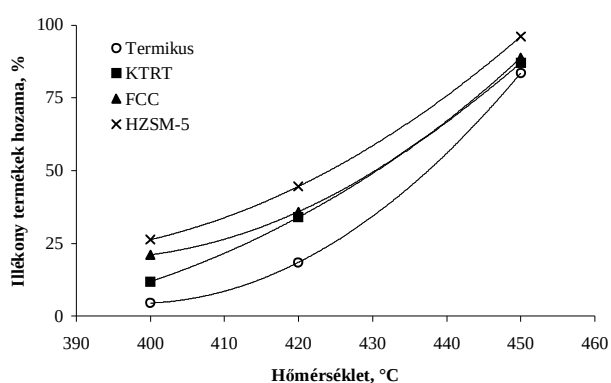
Korábban végzett kutatások eredményeképpen többen is leírták, hogy a krakkreakciókban keletkezett gázokban az alkánok koncentrációja nagyobb, mint az alkéneké [139]. A 18-20. Függelékben szereplő adatok esetében is hasonló eredményt igazolnak. A gáztermékek összetétele a katalizátorok alkalmazásával csak kisebb mértékben változott. Így például a C₄ szénhidrogének esetében megfigyelhető volt, hogy a katalitikus esetekben az i-C₄ is megjelent a termékekben holott azt nem katalitikus esetekben nem tudtam kimutatni. A 420°C-os krakkolás gáztermékeiben az i-C₄ koncentrációja mind HDPE-A, HDPE-A/PS keverékekénél, mind pedig PP esetében a HZSM-5 katalizátor alkalmazásánál volt a legnagyobb klinoptilolit katalizátor esetében volt a legkisebb. Különbség adódott a C₁ és a C₃ vegyületek között is, pl. HDPE-A krakkolása során. Mind a metán, mind pedig a propán és a propén koncentrációja nagyobb volt katalizátorokon végzett krakkolások alkalmával, mint nélkülük. Ez a nagyobb mértékű lánctüredéseknek lehetett a következménye, illetve annak, hogy a C₃ vegyületek esetében nagyobb valószínűséggel játszódtott le β -hasadás.

A degradáció során keletkezett illékony szénhidrogének n-alkán, n-alkén és izo-szénhidrogéntartalmát gázkromatográfiás módszerrel határoztam meg. Vizsgálataim során azt tapasztaltam, hogy a keletkezett folyadéktermékek C₅-C₂₈ alifás szénhidrogéneket tartalmaztak, amelyek szénatomszám szerinti eloszlását a krakkolás hőmérséklete, a kiindulási polimer anyagi minősége és az alkalmazott katalizátorok nagymértékben be-

folyásoltak. A HDPE-A krakkolása során keletkezett folyadéktermék összetételét mutató kromatogramokon nem katalitikus esetekben alapvetően csak dublettek figyelhetők meg, amelyek egyike n-alkén, a másik pedig n-alkán jelenlétére utal. Katalitikus esetekben ezzel szemben az előbbi dublettek mellett sok kisebb csúcs is megjelent, amelyek az adott szénatomszámhoz tartozó izomer vegyületek jelenlétére utalnak.

Vizsgálataimat különböző hőmérsékleteken (400, 420, 450°C) elvégezve azt tapasztaltam, hogy jelentős különbségek adódtak a katalizátorok aktivitása között is, mivel a krakkolás hőmérsékletének növelésével egyre kisebb különbségek adódtak a nem katalitikus és a katalitikus esetek között. Ez minden bizonnyal a katalizátorok magasabb hőmérsékleten tapasztalt

nagyobb mértékű kokszosodásának a következménye volt, mely során a katalizátorok pórusai eltömődtek, így abba már a következő szénhidrogének nem fértek bele, és ezáltal nem jött létre a katalitikus hatásra iniciált lánctöredezés. A 3.23. ábra az illékony termékek hozamának változását mutatja a hőmérséklet

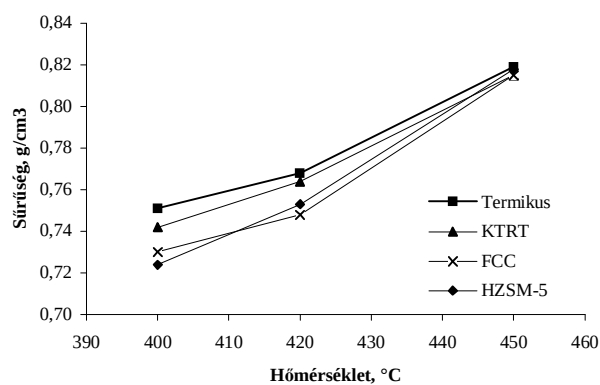


3.23. ábra

Az illékony termékek (fp.<350°C) hozamainak változása a krakkolás hőmérsékletének függvényében (t=60min.)

függvényében. A krakkreakciók sebessége a hőmérséklet növelésével nem lineárisan változott, mivel a termékhozamok közötti különbség 450°C-on kisebb volt, mint pl. 400°C hőmérsékleten végzett krakkolásnál.

A változási tendenciából arra következtettem, hogy a különbségeket az okozhatta, hogy a reakciósebességi állandók és a katalizátorok aktivitásai növekedtek ugyan a hőmérséklet növelésével, de mivel nem tiszta termikus, vagy katalitikus folyamatról van szó, katalitikus esetben, a nagyobb hőmérsékleteken a termikus hatásra iniciált gyö-

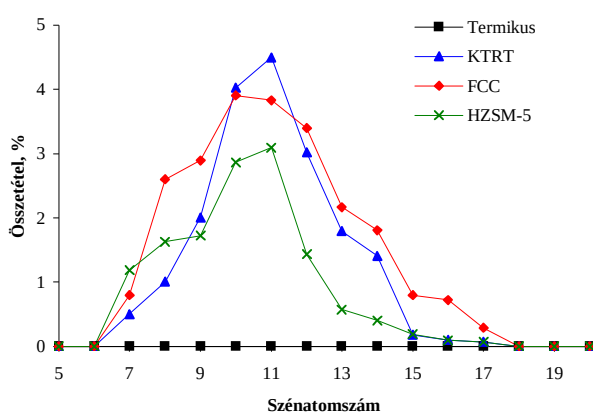


3.24. ábra

A folyadéktermékek sűrűségének változása

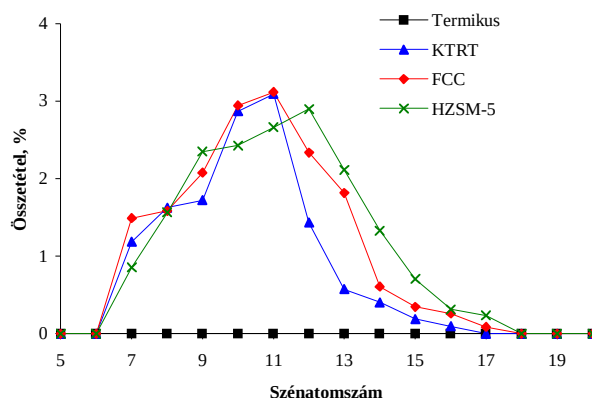
kös lánctüredezés már csaknem olyan gyors volt, mint a katalitikus krakkolás magasabb hőmérsékleten. Mindez vizuálisan is nyomon követhető volt, mivel mind a hőmérséklet növelésével, mind pedig a katalizátorok elhagyásával a keletkezett folyadéktermékek sárgás színe mélyült, de ugyanakkor a termékek 20°C-on mért sűrűsége is jelentősen növekedett (3.24. ábra).

A 3.25.-3.27. ábrák szemléltetik a HDPE-A krakkolása során keletkezett elágazó vegyületek szénatomszám szerinti eloszlását, melyeken jól látható, hogy a nem katalitikus krakkolásoknál elágazó láncú vegyületek keletkezésének kicsi a valószínűsége. Katalizátor hatására azonban jelentős mértékű vázizomerizációt tapasztaltam, aminek a mértéke azonban a krakkolási hőmérséklet növelésével csökkent. Az izomer vegyületek szénatomszám-eloszlása C₈-C₁₃ szénatomszám-tartományba esett. Ez a további felhasználás szempontjából előnyös tulajdonság, hiszen a kis szénatomszámú elágazó láncú vegyületek jelenléte pl. a motorbenzinben pozitívan hat többek között az illékonyagra vagy az oktánszámra. 400°C-on a HZSM-5 katalizátor vázizomerizáló hatása a C₆-C₁₀ szénatomszám-tartományban nagyobb mértékű volt, mint a másik két katalizátor esetében, amely hatás a hőmérséklet növelésével szintén csökkent. A különbség okát ez esetben is a katalizátorok eltérő nagyságú makro- és mikropórusos felületeinek tulajdonítottam. A HZSM-5 katalizátor nagyobb mikropórusos felületén a vázizomerizációs reakciók, melyek az elágazott szerkezetű könnyebb szénhidrogének keletkezésének kedveznek nagyobb valószínűséggel játszódtak le.



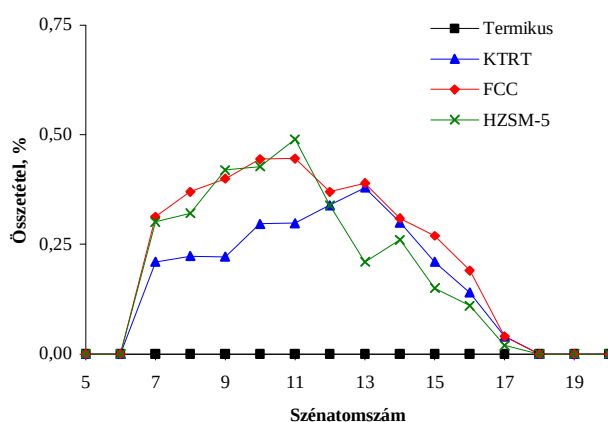
3.25. ábra

A folyadéktermékekben lévő elágazó vegyületek szénatomszám szerinti eloszlása (400°C)



3.26. ábra

A folyadéktermékekben lévő elágazó vegyületek szénatomszám szerinti eloszlása (420°C)



3.27. ábra

A folyadéktermékekben lévő elágazó vegyületek szénatomszám szerinti eloszlása (450°C)

A HDPE-A krakkolása során keletkezett folyadéktermékekben lévő n-paraffinok és n-olefinek szénatomszám szerinti eloszlása azt mutatta, hogy a katalizátorokkal mind-egyik esetben a könnyebb, C_{13} - szénhidrogének koncentrációja növekedett, mialatt a katalizátorok szénláncot hasító tulajdonsága miatt a nehezebb, $C_{13}+$ alkének és alkánok koncentrációja csökkent. Mind a telítetlen mind pedig a telített vegyületek esetében megfigyelhető volt, hogy a katalizátorok alkalmazásával előállított folyadéktermékek eloszlásgörbéinek maximuma a kisebb szénatomszámok felé tolódott el. Ugyanakkor a maximum más-más szénatomoknál volt a n-alkánok és n-alkének esetében. Ez különösen kis hőmérsékleten katalizátorok jelenlétében végzett krakkolások termékeinél volt jól megfigyelhető. A telített vegyületek eloszlásgörbéjének maximuma általában a nagyobb szénatomszámoknál volt. Ennek oka az lehet, hogy a nagyobb molekulák esetében a lánczáró reakciók inkább karbéniumionok rekombinációjával játszódtak le, me-

lyek alkánokat eredményeztek, nem hidridion elvonással, melyek viszont főleg olefineket eredményeztek.

Katalizátorok alkalmazásával nemcsak a szénhidrogének szénláncának váz izomerizációja, hanem kettőskötés vándorlás is megfigyelhető volt. A folyadéktermékek olefintartalmát és az olefines kettős kötések eloszlását infravörös spektroszkópiás módszerrel követtem nyomon $1200\text{-}400\text{cm}^{-1}$ hullámszámtartományban. A vinil helyzetű C=C kötés vegyértékrezgése 910 és 990cm^{-1} hullámszámértékeknél mutatott infravörös elnyelési aktivitást, a vinilidén helyzetű 890cm^{-1} -nél, az internális helyzetű pedig 950cm^{-1} értéknél. A 3.3. Táblázat tartalmazza a kettős kötések eloszlásának adatait.

3.3. Táblázat

Az olefines C=C kötések eloszlása (HDPE-A krakkolásakor keletkezett szélesfrakció)

		Nem katalitikus	Termo-katalitikus		
			KTRT	FCC	HZSM-5
400°C	Vinil	77,1	23,5	20,8	20,8
	Láncközi	12,5	66,7	56,6	58,5
	Vinilidén	10,4	9,8	22,6	20,8
420°C	Vinil	77,3	25,0	20,0	21,6
	Láncközi	11,4	65,4	62,0	58,8
	Vinilidén	11,4	9,6	18,0	19,6
430°C	Vinil	75,0	21,6	20,0	21,2
	Láncközi	11,4	66,7	60,0	57,7
	Vinilidén	13,6	11,8	20,0	21,2

Amint az adatokból is jól kiolvasható a nem katalitikus esetekben az α -helyzetű kettős kötések mennyisége volt a domináló a folyadéktermékekben, azon belül is a vinil típusúaké. Ez a polimer hulladék kémiai szerkezetére vezethető vissza, illetve arra, hogy a kettős kötések a degradáció során a viszonylag nagy lokális elektronsűrűségük miatt kitüntetett helyzetűek. Katalizátorokon végzett HDPE-A degradáció folyadéktermékében, a jelentős mértékű kettős kötés izomerizáció miatt, a vinil típusú α -olefinek koncentrációja nagymértékben csökkent, az internális helyzetűeké pedig ugyanennyivel növekedett, míg a vinilidén helyzetű α -olefinek aránya közel állandó maradt. A klinoptilolit katalizátor katalitikus hatása azonban kismértékben eltért a HZSM-5 és az egyensúlyi FCC katalizátor hatásától, mivel a klinoptilolit katalizátoron végzett polimerkrakkolás folyadéktermékében a vinilidén helyzetű α -olefinek aránya a másik két esetet meghaladó mértékben csökkent. A katalizátorok tehát a kettős kötések alapvetően a lánc végéről a közepe felé helyezték át, ami nagy valószínűséggel úgy követ-

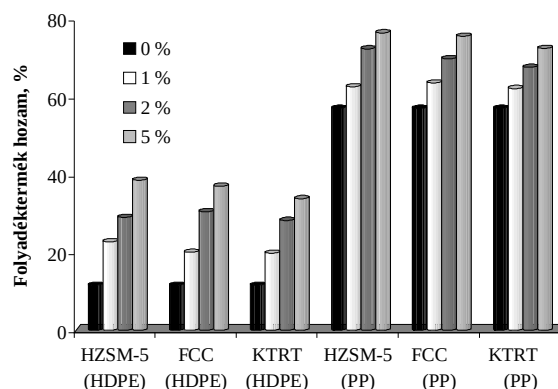
kezett be, hogy a polimer makromolekula szénláncának krakkolódása után az α -helyzetű kettős kötések hidridion vándorlással a lánc belsejébe tevődtek át.

3.4.4.1. A katalizátor koncentrációjának hatása

A műanyagok degradációjához alkalmazott krakk katalizátor koncentrációja termékjellemzőkre gyakorolt hatásának adatait a 21-26. Függelék tartalmazza.

A mérési adatok szerint a termo-katalitikus krakkolásnál a katalizátorok jellemzői mellett koncentrációjuk is nagymértékben befolyásolta a kifejtett hatásukat. Szakirodalmi tapasztalatok is alátámasztották, hogy a szuszpendált katalizátorok koncentrációjának növelésével általában a hatékonyságuk is növekedik. Manos és mtsai. mikropórusos katalizátorok hatékonyságát LLDPE krakkolása során vizsgálták [200]. Eredményeik szerint US-Y katalizátort alkalmazva kb. 10%-os illékony termékhozam növekedést lehetett elérni a katalizátor koncentrációjának 10%-ról 20%-ra való növelésével.

A vizsgálataim során megállapítottam, hogy a kiválasztott krakk katalizátorok koncentrációja minden esetben szignifikánsan befolyásolta a termékjellemzőket módosító hatást is. Az illékony termékek hozama a katalizátorok koncentrációjának függvényében növekedett. Ez mind a gáztermékek, mind pedig a folyadéktermékek esetében megfigyelhető volt. HDPE-A és PP műanyagok szakaszos krakkolásakor keletkezett folyadéktermékek hozamának változása a 3.28. ábrán láthatók.

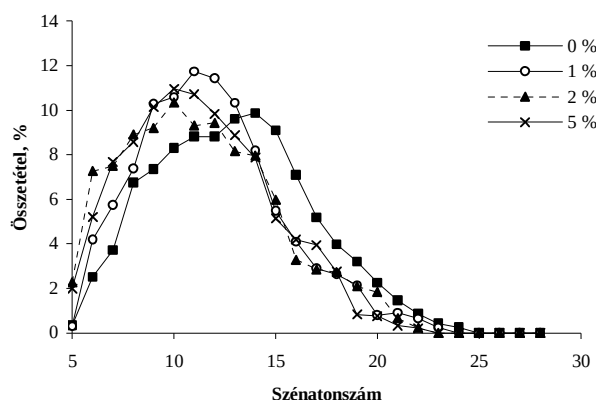


3.28. ábra

A folyadéktermékek hozamának változása a katalizátor koncentrációjával HDPE-A és PP műanyagok szakaszos krakkolásakor

Hasonló összefüggések adódtak a gáztermékek esetében is. Az illékony termékek hozamainak növekedése a nagyobb katalizátorkoncentrációknál lévő nagyobb felületek-

kel volt magyarázható. Minél nagyobb ugyanis a katalizátor koncentrációja, annál több helyen mehetnek végbe a C-C kötések felszakadását eredményező krakkreakciók. Szintén jelentősen változott a katalizátorok koncentrációjával a termékek összetétele is. Minél nagyobb volt ugyanis a krakkolásra alkalmas felület, annál nagyobb mértékben töredeztek a szénláncok. Jól mutatja ezt a 3.29. ábra, melyen az látható, hogy HDPE-A műanyag egyensúlyi FCC katalizátoron történt termo-katalitikus krakkolásakor a folyadéktermékekben a kisebb forráspontú szénhidrogének részaránya nagyobb katalizátorkoncentrációknál lényegesen nagyobb volt, miközben a nagyobb forráspontú szénhidrogéneké pedig csökkent.

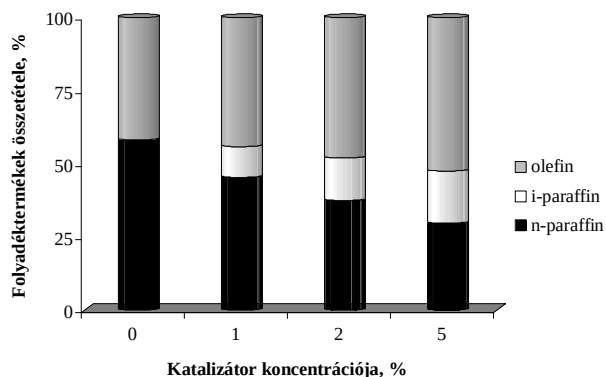


3.29. ábra

A folyadéktermékek szénatomszám-eloszlásának változása a katalizátor koncentrációjával HDPE-A műanyag, FCC katalizátoron végzett szakaszos krakkolásakor

A termékhozamok és az összetételek változása azonban nem volt arányos a katalizátorok koncentrációjával. Ennek az lehetett az oka, hogy nagyobb katalizátorkoncentrációknál eloszlási problémák léphettek fel, illetve hogy a katalizátorok ekkor nagyobb méretű agglomerátumokká állhattak össze, így viszont csökkent a felület.

Nemcsak a termékeket felépítő vegyületek szénatomszám eloszlása, hanem szerkezete is lényegesen változott. A 3.30. ábra a n-paraffinok, i-paraffinok és az olefi-



3.30. ábra

A folyadéktermékek összetételének változása a katalizátor koncentrációjával HDPE-A műanyag, FCC katalizátoron végzett szakaszos krakkolásakor

nek mennyiségi arányainak változását mutatja a katalizátor koncentrációjának növelésével. Az ábrán jól nyomon követhető a katalizátorok vázizomerizáló hatásának, katalizátorkoncentrációval való növekedése, illetve az olefintartalom növekedése, mely a termo-katalitikus krakkolásoknál nagyobb arányban lejátszódó β -hasadásokkal magyarázható. A katalizátorok koncentrációja tehát mind a mennyiségi, mind pedig a minőségi jellemzőket jelentősen befolyásolta. A katalizátorokat ugyanis nagyobb koncentrációban alkalmazva nagyobb mértékű lett a degradáció, miközben a nagyobb mértékű C-C kötésfelszakadás következtében csökkent a termékek átlagos molekulatömege is. A katalizátor ugyanis elősegítette a nagyobb hőstabilitású, kisebb móltömegű fragmentumok keletkezését. Minél nagyobb volt ugyanis a rendelkezésre álló hely és aktív centrum, annál nagyobb mértékű lett a krakkolódás is.

Az eddigiek alapján látható, hogy mind használt, mind pedig természetes eredetű, de mindenekelőtt olcsó katalizátorokkal sikerült a kereskedelmi „friss” katalizátor hatékonyságával összemérhető eredményt kimutatni. Mindhárom katalizátor alkalmazásával egyaránt jelentősen lehetett módosítani a céltermék (fp. $<350^{\circ}\text{C}$) hozamát és összetételét. Ez egy esetleges későbbi katalitikus krakkolásnál fontos szempont lehet, hiszen az olcsóbb katalizátorok alkalmazásával jelentősen csökkenthetők a feldolgozás költségei, és növelhető az eljárás életképessége.

3.4.4.2. A katalizátor átlagos szemcseméretének hatása

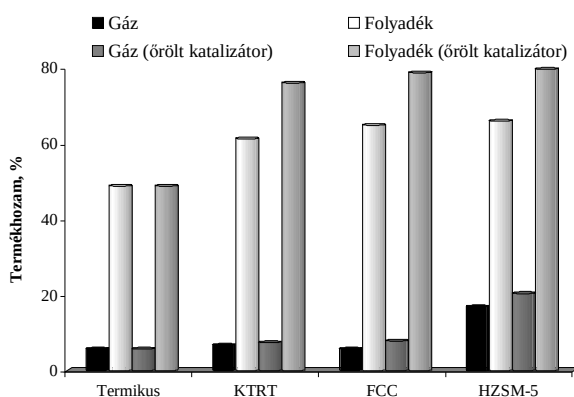
A katalizátorok termékjellemzőkre gyakorolt hatását több kutató is vizsgálta, akik egymástól függetlenül az előbb leírt következtetésekre jutottak. Az eredmények alapján feltételeztem, hogy a műanyagok termo-katalitikus krakkolásakor a katalizátorok típusa és koncentrációja mellett a szemcseméretnek és a szemcseméret eloszlásának is jelentős hatása lehet a termékek tulajdonságaira. A feldolgozott szakirodalmi közleményekben azonban nem találtam utalást olyan kutatásokra, melyek a katalizátorok szemcseméretének hatását vizsgálták volna. Munkám során ezért megvizsgáltam a már előzőekben bemutatott katalizátorok szemcseméretének a krakktermékek hozamára és összetételére gyakorolt hatását. Kísérleti eredményeinkből írott közleményt publikálásra már elfogadták és előreláthatólag ez évben fog megjelenni a *Polymer Degradation and Stability* című folyóiratban [196]. Különböző szemcseméretű katalizátorok alkalmazásával termikusan és termo-katalitikusan krakkolt hulladék polietilén és polietilén-polisztirol keverékekből előállított termékek jellemzőit a 27-28. Függelék adatai mutatják.

Az adatok egyeztetése során kitűnt, hogy az alkalmazott katalizátorok szemcseméretének minden esetben jelentős hatása volt a termékek jellemzőire, de leginkább a mennyiségi jellemzőket befolyásolták. A katalizátorok szemcseméretének csökkentése ugyanis jelentősen növelte az illékony termékek hozamát. HDPE-A krakkolásakor pl. az eredeti szemcseméretű HZSM-5 katalizátort alkalmazva 60,3% volt az illékony termékek együttes hozama, míg a katalizátor átlagos szemcseméretének 1/6 részére történő csökkentése mintegy 18-20%-kal növelte az illékony termékek hozamát. Ennek oka a katalizátor különböző méretű szemcséin lejátszódó transzportfolyamatok sebességkülönbségeiben keresendő, a kisebb

szemcséken ugyanis a diffúziós úthossz csökkenése miatt csökken a transzportfolyamatok gátló hatása is. A 3.31. ábra HDPE-A/PS hulladékok krakkolásakor keletkezett gáz és folyadék termékek hozamának módosulását mutatja. A kisebb szemcsék ugyanis szorosabban helyezkedtek el, vagyis a diffúziós úthossz csökkenése miatt csökkent a transzportfolyamatok gátló hatása. Az

ábrán az is látható, hogy a gázhozamok növekedése nem volt annyira számottevő, mint a folyadéktermékeknél. Ez a katalizátorok mikropórusos felületének nagyságával van összefüggésben. A 3.2/a. és 3.2/b. Táblázatok adatai szerint ugyanis az őrlési művelet a katalizátorok mikropórusos felületét nem befolyásolta. Mivel a gáztermékek képződését eredményező krakkreakciók a katalizátorok mikropórusos felületén játszódnak le, így hasonló felületeken hasonló lett a gázhozam is. A folyadéktermékek hozamában tapasztalt szignifikáns különbségek pedig a katalizátorok koncentrációjának folyadékhozamot növelő hatásához hasonló okokkal magyarázhatók. Amennyiben a termo-katalitikus krakkolást magasabb hőmérsékleteken is elvégeztem azt tapasztaltam, hogy nemcsak a termikus és a termo-katalitikus degradáció termékhozamai közötti különbségek csökkentek, hanem a különböző szemcseméretű katalizátorok alkalmazásával kapott eredmények közötti különbségek is.

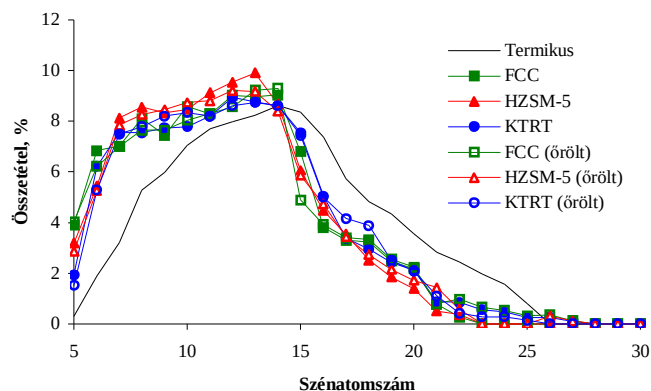
A 3.32. ábra a folyadéktermékek szénatomszám szerinti eloszlását mutatja HDPE műanyag 430°C-on végzett termikus és termo-katalitikus krakkolásakor. A folya-



3.31. ábra

A gáz és a folyadéktermékek hozamának változása a katalizátorok szemcseméretével HDPE-A/PS műanyagkeverék 430°C-on végzett szakaszos krakkolásakor

déktermékek szénatomszám-eloszlása katalizátorok alkalmazásával jelentősen módosult, ugyanakkor a katalizátorok szemcseméretének nem tapasztaltam szignifikáns hatását a folyadékok összetételére. Ez azzal magyarázható, hogy mivel a fajlagos felületek között nem volt jelentős különbség tapasztalható, a degradáció mértéké-



3.32. ábra

A folyadéktermék szénatomszám eloszlásának változása a katalizátorok szemcseméretével HDPE műanyagkeverék 430°C-on végzett szakaszos krakkolásakor

ben adódott lényeges különbség. A 3.4.-3.6. Táblázatok a HDPE/PS műanyagkeverék 410°C, 430°C és a 450°C-on, különböző szemcseméretű katalizátorok alkalmazásával előállított folyadéktermékek összetételét mutatja. A katalizátorok szemcseméretének a folyadéktermékek összetételére nem volt olyan mértékű hatása, mint ahogyan az a hozamokban volt tapasztalható, vagyis a makro- és a mikropórusos felületeken lejátszódó reakciók konverziójának arányaiban volt változás tapasztalható. Ezt az is alátámasztja, hogy az őrléssel jelentősen nem változott a katalizátor pórusszerkezete. A kisebb átlagos szemcseméretű katalizátorokon a hosszabb láncú molekulákat eredményező reakciók játszódtak le nagyobb konverzióval, ez volt az oka az illékony termékhozam jelentős növekedésének, de mivel a katalizátorok pórusszerkezete jelentősen nem változott az őrlési művelet hatására, a termékek szerkezete sem módosult.

3.4. Táblázat

A folyadéktermékek összetétel HDPE-A/PS műanyagkeverék szakaszos krakkolásakor (410°C)

	Termikus	FCC	FCC*	HZSM-5	HZSM-5*	KTRT	KTRT*
Folyadékhozam, %	16,8	19,1	23,4	19,6	24,5	17,1	22,1
n-olefin tart., %	4,3	10,9	10,7	9,2	12,1	10,7	13,3
n-paraffin tart., %	4,7	9,8	11,0	8,1	11,6	8,4	13,5
Aromás tart., %	91,0	79,2	78,3	82,7	76,3	80,8	73,2
Benzol	1,0	1,9	0,7	1,1	0,8	1,0	0,8
Toluol	3,7	5,0	4,0	4,9	4,0	6,3	3,9
Etil-benzol	19,0	15,9	17,5	17,8	15,1	15,7	14,5
Sztirol	53,4	45,5	45,1	46,7	45,4	47,0	43,6
Xilol	0,7	0,1	0,1	0,6	0,1	0,1	0,1
Izopropil-benzol	3,6	4,6	4,5	3,4	4,5	3,7	4,4
α-metilsztirol	2,0	2,6	2,6	2,7	2,6	2,4	2,5
C ₁₀ -C ₁₅	0,8	1,6	1,5	0,7	1,5	1,0	1,5
C ₁₆ +	6,8	2,2	2,2	4,8	2,2	3,7	2,1

3.5. Táblázat

A folyadéktermékek összetétel HDPE-A/PS műanyagkeverék szakaszos krakkolásakor (430°C)

	<i>Termikus</i>	<i>FCC</i>	<i>FCC*</i>	<i>HZSM-5</i>	<i>HZSM-5*</i>	<i>KTRT</i>	<i>KTRT*</i>
<i>Folyadékhozam, %</i>	60,7	64,8	78,6	65,9	79,6	61,2	75,9
<i>n-olefin tart., %</i>	35,9	41,4	40,7	37,9	40,9	41,4	40,9
<i>n-paraffin tart., %</i>	37,8	40,0	40,8	36,2	41,0	39,5	40,1
<i>Aromás tart., %</i>	26,4	18,6	18,5	25,9	18,1	19,1	19,0
Benzol	0,2	0,4	0,5	0,4	0,5	0,3	0,5
Toluol	2,2	1,3	0,7	1,8	0,8	1,6	0,8
Etil-benzol	1,3	4,0	4,4	5,8	3,0	3,8	4,6
Sztirol	18,6	10,6	10,6	14,7	11,4	11,0	10,7
Xilol	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1
Izopropil-benzol	1,4	0,9	0,6	1,3	0,6	0,9	0,6
α -metilsztirol	1,0	0,6	0,4	0,8	0,4	0,4	0,5
C ₁₀ -C ₁₅	0,7	0,2	0,7	0,2	0,8	0,3	0,8
C ₁₆ +	1,0	0,7	0,5	0,7	0,5	0,7	0,5

3.6. Táblázat

A folyadéktermékek összetétel HDPE-A/PS műanyagkeverék szakaszos krakkolásakor (450°C)

	<i>Termikus</i>	<i>FCC</i>	<i>FCC*</i>	<i>HZSM-5</i>	<i>HZSM-5*</i>	<i>KTRT</i>	<i>KTRT*</i>
<i>Folyadékhozam, %</i>	81,3	85,9	84,9	84,8	83,8	86,7	87,0
<i>n-olefin tart., %</i>	42,0	43,7	45,8	41,7	47,7	47,2	45,5
<i>n-paraffin tart., %</i>	46,1	46,0	45,8	43,6	43,2	42,9	43,4
<i>Aromás tart., %</i>	11,9	10,3	8,5	14,7	9,2	9,9	11,2
Benzol	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2
Toluol	0,7	0,7	0,7	1,0	0,7	1,0	0,7
Etil-benzol	1,0	2,3	2,0	3,4	1,8	2,1	2,8
Sztirol	8,2	5,9	4,3	8,4	5,3	5,5	6,3
Xilol	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Izopropil-benzol	0,3	0,4	0,4	0,6	0,4	0,3	0,4
α -metilsztirol	0,6	0,4	0,3	0,5	0,3	0,3	0,3
C ₁₀ -C ₁₅	0,2	0,1	0,3	0,1	0,3	0,2	0,3
C ₁₆ +	0,6	0,3	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2

* örölt katalizátorok

3.5. A krakkolási folyamatok kinetikai leírása

A krakkreakciók kinetikai leírása több szempontból is fontos. A technológia méretnövelésekor azonban elengedhetetlen a reakciók és azok sajátosságainak adott mélységű ismerete. Munkám során a szakaszos kísérleti eredményekre alapozva és az irodalmi ismeretekre is támaszkodva kívántam modellezni a lejátszódó folyamatokat, illetve olyan modellt készíteni, mellyel a szakaszos reaktorban végzett kísérletek eredményeire támaszkodva következtetni lehetett a folyamatos reaktorban végbement változásokra.

Az irodalmi közlemények egy része foglalkozik ugyan a műanyagok degradációjának kinetikai leírásával, de a legtöbbször egy adott polimer degradációját modellezték szakaszos reaktorban; és legtöbbször csak elsőrendű reakciókat feltételeztek. A

termogravimetriás vizsgálatok ugyanis arra az eredményre vezettek, hogy a poliolefinek termikus degradációja jó közelítéssel elsőrendűnek mondható, és az elsőrendű kinetikától csak a több lépcsőben bomló műanyagok esetében (pl. polisztirol) mutatkoztak jelentősebb eltérések.

A termikus krakkreakciókat a szakirodalmi adatok eddig szinte kivétel nélkül csak szakaszos műveletek alkalmazásával modellezték, habár történtek számítások a folyamatos degradáció kinetikájának leírására, azonban ezek fluid reaktorban és katalitikus destrukcióra vonatkoztak [42-51].

Amennyiben a szakaszos tank és a folyamatos cső reaktorban lejátszódó termikus bomlási reakciókat egyazon kinetikai modellel kívánjuk leírni számos nehézséggel és egyszerűsítéssel kell számolni. Ezek okai elsősorban a készülékek fizikai sajátosságaira vezethetők vissza. Szakaszos reaktorban ugyanis általában kisebb mennyiségű műanyag termikus vagy termo-katalitikus krakkolására kerül sor, míg folyamatos reaktorban nagyságrendekkel nagyobb a betáplált anyagmennyiség. Szakaszos krakkolás esetében ezenkívül – eltekintve a termogravimetriás vizsgálatoktól, hiszen ott csak 1-2g műanyagot használnak fel – a reakció kezdőpontját általában attól az időponttól kezdik számítani, amikor a polimer már elérte a vizsgálati hőmérsékletet. Addig azonban, amíg a műanyag eléri a kívánt hőmérsékletet, már megindulnak a bomlási folyamatok, jóllehet ezek általában még nem eredményeznek illékony termékeket. A polimer láncának töredezése ekkor még csak elkezdődik, és lánconként csak néhány töredezés megy végbe. Az 1.4. Táblázatban már ismertettem a különböző részlépések aktiválási energiáit, melyből kiderült, hogy a legnagyobb potenciálgátja a láncindító reakciólépésnek van. Ennek aktiválási energiája lényegesen nagyobb, mint a többi elemi részreakcióé. A bomlási reakció tehát abban az időpillanatban, amikor a reakcióidő mérése elkezdődik, már részben vagy egészben túl is jutott a leglassúbb részfolyamaton.

Folyamatos krakkolásnál ezzel szemben a műanyag a reaktor hossza mentén csak egy bizonyos ponton éri el a krakkolás hőmérsékletét. A tartózkodási idő pontos meghatározása emiatt sok nehézséget vet fel, hiszen ezek a reaktorok zártak, a változások vizuálisan nehezen követhetők. A másik nehézség a reakcióelegy hőmérsékletének meghatározása, amely sok esetben nem a műanyag olvadáskában, hanem a reaktor külső felületén történik. Folyamatos krakkolásnál épp ezért a reaktor teljes hosszából származtatott reakcióidőhöz nem a mért, hanem annál alacsonyabb reakcióhőmérséklet tartozik.

A szakaszos és a folyamatos krakkolás azonos reakciókinetikai modellel történő leírása a két reaktortípus geometriai és működésbeli sajátosságaira visszavezethető hő-

mérsékletkülönbség miatt ilyen körülmények között nem lehetséges. Amennyiben meg akarjuk becsülni a degradáció tényleges hőmérsékletét, ki kell számítanunk a reaktor fő geometriai méreteinek mentén értelmezett hőmérsékleti teret. Ennek meghatározása részben a hőátszármaztatás differenciálegyenleteinek az adott feladatra vonatkozó kezdeti és peremfeltételeket kielégítő megoldását jelenti.

A feladatot azonban rendkívül megnehezíti a vizsgált tartomány bonyolultsága, a peremfeltételek (pl. a nem állandó hőátadás) vagy az anyagjellemzők hőmérsékletfüggése. Ezek miatt a differenciálegyenleteket analitikus módon nem, vagy csak egyszerűsítő feltételek bevezetése után lehet előállítani. Másrészt pedig ezek megoldására sok esetben még megfelelő irodalmi forrásunk sincs. Ilyen esetben a differenciálegyenletek megoldását valamely közelítő módszer alkalmazásával tudjuk csak elvégezni. A feladat megoldását csak tovább nehezíti az is, hogy a reaktorban a hőtranszport formája a kondukción és konvekción, a reaktor tere mentén pontról-pontra változik (a radiációnak értelemszerűen ilyen körülmények között nincs szerepe). Azt, hogy a hőtranszportnak mikor melyik változata érvényesül, nem tudjuk pontosan meghatározni, csak becsülni. Az általam vizsgált rendszer leírására végül is ezt a módszert alkalmaztam.

3.5.1. A reaktor hőmérsékletfelületének számítása Binder-Schmidt módszerrel

A differenciálegyenletek közelítő megoldásának egyik lehetősége a differenciálhányadosoknak véges differenciákkal való helyettesítése, majd az így kapott algebrai egyenlet, egyenletrendszer megoldása. A reaktor hőmérsékletterének grafikus meghatározása azonban csak oly módon végezhető el, amennyiben az állandóan változó hővezetési és hőátadási tényezőket valamilyen közös állandóba vonjuk össze, és a számításokat ezzel az állandóval végezzük. Tapasztalat szerint a műanyagok hővezetési tényezői a következők szerint változik: HDPE (0,30-0,40 W/mK), LDPE (0,25-0,35 W/mK), PP (0,15-0,25 W/mK), PS (0,10-0,25 W/mK), PVC (0,15-0,25 W/mK), PA 6,6 (0,25-0,35 W/mK) [195]. Műanyagolvadéokban a hőátadási tényező 200-500°C-os hőmérséklettartományban jó közelítéssel 0,15-0,45 W/m²K között változhat.. Természetesen az a értéket mindemellett az adott rendszer geometriai jellemzője és az olvadék áramlási viszonyai is nagymértékben befolyásolják.

A Binder-Schmidt féle módszert időben változó hővezetési problémák megoldására fejlesztették ki. Ahhoz, hogy ezt alkalmazni lehessen a reaktor hőmérsékletterének meghatározására, a hővezetési tényező helyett egy olyan állandót kell bevezetni, mely-

nek fizikai tartalma átmenetet képez a hővezetés és a hőátadás között (ϕ). A módszernél a Fo szám értéke 0,5 ekkor ugyanis a differenciálegyenlet az alábbi formára egyszerűsödik.

$$t(x, t + Dt) = \frac{1}{2} [t(x + Dx, t) + t(x - Dx, t)] \quad (3.1.)$$

Ez azt jelenti, hogy egy adott helyen a Dt -val későbbi időpontban a hőmérséklet a szomszédos pontok hőmérsékleteinek számtani középértékével egyezik meg. Ezt az értéket egyszerűen meg lehet határozni grafikusan is. Felhasználva a $Fo = 1/2 = (t \cdot f) \cdot (Dx^2)^{-1}$ összefüggést, a hőmérsékleti tér osztásközének (Dx) ismeretében a vizsgált elemi időtartam (t) számítható. A tartózkodási idő és a t hányadosa pedig megadja, hogy a reaktort annak hossztengelye mentén mennyi elemi részre kell felosztani.

A közepes hőmérsékleteket úgy számítottam ki, hogy a Binder-Schmidt módszerrel kapott hőmérsékletfelület hőmérsékletértékeinek számtani átlagát vettem. Mivel a különböző műanyagok és tartózkodási idők esetében nem adódtak lényeges eltérések az átlaghőmérsékletek között (azok 6°C -on belül változtak), a további számításokhoz annak megkönnyítése érdekében egy-egy módosított hőmérsékleti értéket rendeltem; sorrendben: $431, 443$ és 457°C .

3.5.2. A reaktor hőmérsékletfelületének számítása

Ahhoz, hogy meg tudjuk becsülni a degradáció tényleges hőmérsékletét, számos egyszerűsítő feltételezést kell figyelembe venni. Többek között a műanyag hővezetési és hőátadási tényezőjének hőmérsékletfüggését a számításnál nem vettük figyelembe. A fűtőtest által leadott hőteljesítmény a műanyag felmelegítésére, megolvasztására, az endoterm bomlási folyamatok hőigényének biztosítására, illetve a környezet irányába tartó hőveszteségre fordítódott. Ezek után a folyamat hőmérlege az alábbi alakban írható fel.

$$Q = Q_{olv.} + Q_{degr.} + Q_{höm.} + Q_{veszt.} \quad (3.2.)$$

Az egyes tagok a következőképpen fejezhetők ki.

$$Q_{olv.} = m \cdot H_{olv.} \quad (3.3.)$$

$$Q_{degr.} = m \cdot H_{degr.} \quad (3.4.)$$

$$Q_{veszt.} = \frac{(T_{csk} - T_{sz}) \cdot L}{\frac{1}{2p \cdot a_{lev.}} + \frac{\ln\left(\frac{d_{sz}}{d_{csk}}\right)}{2p \cdot l_{szig.}}} \quad (3.5.)$$

$$Q = m \cdot H_{olv.} + m \cdot H_{deg r.} + Q_{höm.} + \frac{(T_{csk} - T_{sz}) \cdot L}{\frac{1}{2p \cdot a_{lev.}} + \frac{\ln\left(\frac{d_{sz}}{d_{csk}}\right)}{2p \cdot l_{szig.}}} \quad (3.6.)$$

$$Q_{höm.} = \frac{(T_{csk} - T_{csb}) \cdot L}{\frac{\ln\left(\frac{d_{csk}}{d_{csb}}\right)}{2p \cdot l_{cs}}} \quad (4.7.)$$

A hőátadási tényező átlagos értékének becslésére a (3.8.) egyenletet alkalmaztam, mely a Lyon által, folyékony fémek hőátadási tényezőjének számítására meghatározott egyenlet módosított változata [206].

$$\frac{aD}{f} = 8 + 0,035 \cdot \left(\frac{D \cdot G \cdot c}{f} \right)^{0,9} \quad (3.8.)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{f} \quad (3.9.)$$

A reaktor hőmérsékleti terét oly módon számítottam, hogy a reaktort sugárirányban és hossza mentén véges számú kis elemi hőcserélőre osztottam fel, melyekhez minden esetben egy elemi LMTD értéket rendeltem. Ennek kiszámítása után már származtatni tudtam a vizsgált sugár és hosszkoordináta által kijelölt ponthoz tartozó hőmérsékleteket, melyek meghatározták a hőmérsékleti teret.

$$Q_{höm.} = k \cdot A \cdot LMTD \quad (3.10.)$$

$$Q_{höm.} = k \cdot 2 \cdot r \cdot p \cdot L \cdot LMTD \quad (3.11.)$$

Hasonlóan a 4.8.1. fejezetben leírtakhoz, ez esetben is a tér hőmérsékletértékeinek számtani átlagát vettem az átlagos hőmérsékletnek, és a 465, 490 és 515°C-os falhőmérsékletekhez a 434, 443 és 459 °C értékeket tudtam rendelni. A számított hőmérsékleti tereket a III/2.-III/5. Mellékletek tartalmazzák.

3.5.3. A szakaszos krakkolás kinetikai leírása

Szakaszos krakkolásnál a bomlási folyamatokat jól lehet közelíteni elsőrendű reakciókinetikával, mivel adott hőmérsékleten és adott konverziótartományban a krakkreakciókban időegység alatt keletkező illékony termékek mennyisége közel állan-

dó. Az illékony termékeket eredményező bomlási reakciók konverziójának időbeni változásából számítani lehet a bruttó folyamat reakciósebességi állandóját. Adott hőmérsékleten tapasztalt reakciósebességi állandók felhasználásával, az Arrhenius egyenlet segítségével pedig minden egyes esetben ki lehet számítani a bomlási folyamatok eredő aktiválási energiáit (3.12.-3.13.).

$$\frac{dm}{dt} = k \cdot m^n \quad (3.12.)$$

$$m = m_0 e^{-kt} \quad (3.13.)$$

$$\ln \frac{m}{m_0} = -kt \quad (3.14.)$$

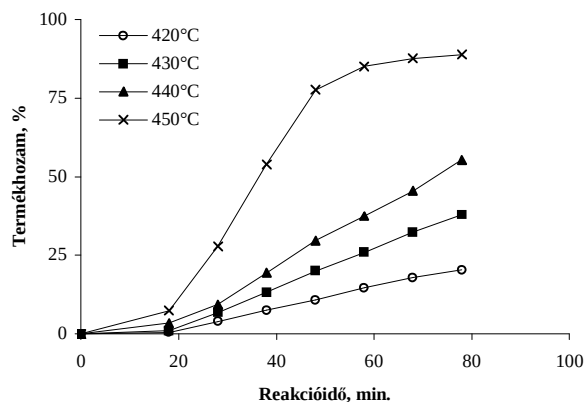
$$k = A_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3.15.)$$

Ahhoz, hogy a szakaszos és a folyamatos krakkolást ugyanazon kinetikával le tudjuk írni, elengedhetetlen a szakaszos krakkolásnál az un. előmelegítési idő figyelembe vétele. A műanyagok C-C kötéseik ugyanis már 290-310°C között krakkolódni kezdenek, bár ekkor illékony termékek képződésével még nem kell számolni. Ezután a reakció mechanizmusa az iniciáló lépést lassan elhagyva, a láncvivő, további intenzívebb bomlást eredményező szakaszba jut. Könnyen belátható, hogy amikor pl. polietilénél 420°C-on elkezdjük a reakcióidő számítását, a bomlási reakció kinetikája már a láncvivő szakaszba jutott. Mindezek figyelembevételével a 3.13.-3.14 egyenletek az alábbiak szerint módosulnak (3.16.-3.17.).

$$m = m_0 e^{-k(t+t_{em})} \quad (3.16.)$$

$$\ln \frac{m}{m_0} = -k(t+t_{em}) \quad (3.17.)$$

A módosított reakcióidők és a termékhozamok közötti összefüggéseket HDPE krakkolásakor a 3.33. ábra mutatja. A különböző hőmérsékletekhez tartozó görbék lefutása hasonló, megfigyelhető egy kis meredekségű szakasz, majd egy nagyobb, végül pedig ha elegendő ideig végezzük a krakkolást,

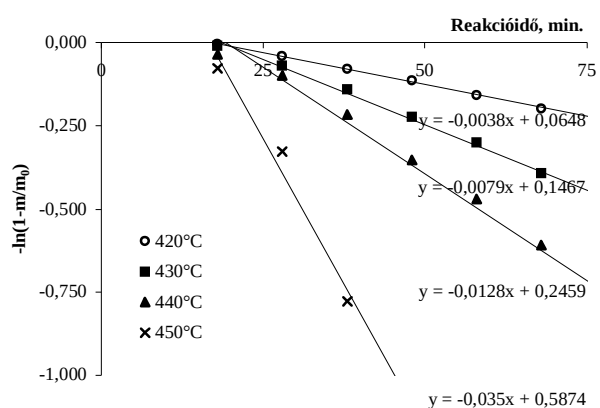


3.33. ábra

Az illékony termékek hozama és a reakcióidő összefüggése HDPE-A krakkolásakor

akkor újra egy kisebb meredekségű szakaszt tapasztalunk. A műanyag először megolvad és a hőmérséklet növelésével elkezdődnek az elsődleges reakciók. Ezután a reakcióidő növelésével egyenes arányban nő az illékony termékek mennyisége, majd a reakcióelegy lecsökkent tömege miatt csökken a bomlási sebesség (dm/dt) is. A hőmérséklet legnagyobb értéke 450°C volt, mert a másodlagos reakciók (gyűrűképződés, aromatizáció, polikondenzáció stb.) visszaszorításával az un. enyhe krakkolást kívántam megvalósítani.

A (3.17) egyenletet megoldva, a konverzió (c) vs. idő (t) függvények a $-\ln(1-c)=k(t+t_{em})$ összefüggések szerint jól ábrázolhatóak, melyekből elsőrendű kinetikát feltételezve a k reakciósebességi állandók meghatározhatóak (3.34. ábra). Az ábrán a $-\ln(1-m/m_0)$ vs. t összefüggések láthatóak HDPE esetében. A kapott pontokra minden egyes hőmérsékleten jól illeszkedő egyeneseket lehetett illeszteni. Ezen egyenesek meredeksége adta az illékony termékek keletkezését eredményező krakkolási reakciók bruttó reakciósebességi állandóját. Az



3.34. ábra

A konverzió reakcióidő összefüggés HDPE-A esetében

ábrákon jól látható, hogy a hőmérséklet növelésével a reakciósebességi állandók értékei is növekedtek. A 3.7. Táblázat a degradálódó műanyag tömegének csökkenéséből számított látszólagos reakciósebességi állandók értékeit mutatják. Mindegyik esetben jól megfigyelhető a bomlási reakciók sebességének jelentős növekedése a hőmérséklet függvényében.

3.7. Táblázat
A látszólagos reakciósebességi állandók szakaszos krakkolásnál

		<i>Hőmérséklet, °C</i>						
		<i>370°C</i>	<i>390°C</i>	<i>410°C</i>	<i>420°C</i>	<i>430°C</i>	<i>440°C</i>	<i>450°C</i>
HDPE-A	Nem-katalitikus	-	-	-	0,0039	0,0077	0,0125	0,0376
	HZSM-5	-	-	-	0,0061	0,0121	0,0163	0,0374
	FCC	-	-	-	0,0060	0,0120	0,0164	0,0378
	KTRT	-	-	-	0,0051	0,0099	0,0152	0,0364
LDPE	Nem-katalitikus	-	-	-	0,0042	0,0079	0,0129	0,0373
	HZSM-5	-	-	-	0,0066	0,0123	0,0169	0,0379
	FCC	-	-	-	0,0061	0,0118	0,0168	0,0376
	KTRT	-	-	-	0,0055	0,0103	0,0154	0,0370
PP	Nem-katalitikus	0,0024	0,0051	0,0092	-	0,0159	-	0,0597
	HZSM-5	0,0042	0,0084	0,0145	-	0,0227	-	0,0213
	FCC	0,0038	0,0079	0,0129	-	0,0208	-	0,062
	KTRT	0,0043	0,0086	0,0143	-	0,0213	-	0,0653
HDPE-A+PS	Nem-katalitikus	0,0010	0,0015	0,0032	-	0,0094	-	0,0388
	HZSM-5	0,0011	0,0016	0,0047	-	0,0159	-	0,0390
	FCC	0,0011	0,0016	0,0043	-	0,0149	-	0,0146
	KTRT	0,0010	0,0016	0,0046	-	0,0159	-	0,0413
PS	Nem-katalitikus	0,0011	0,0022	0,0071	-	0,0166	-	0,0604
	HZSM-5	0,0022	0,0049	0,0114	-	0,0221	-	0,0533
	FCC	0,0025	0,0060	0,0121	-	0,0227	-	0,0543
	KTRT	0,0024	0,0052	0,0116	-	0,0218	-	0,0530

A *k* reakciósebességi állandók értékeit azonban nemcsak a hőmérséklet, hanem a műanyagok anyagi minősége is nagyban befolyásolta. Így például a C-C kötések felbomlását eredményező reakciók a polipropilénnél játszódtak le a leggyorsabban.

Termo-katalitikus krakkolások alkalmával megvizsgáltam a katalizátorok szemcseméretének reakciókinetikai jellemzőkre gyakorolt hatását is. A reakciósebességi állandók változását a katalizátorok szemcseméretével a 3.8. *Táblázatban* tüntettem fel. A katalizátorok átlagos szemcseméretei a 2.2. *Táblázatban* vannak feltüntetve. A csökkentett átlagos szemcseméretű katalizátorok felhasználásával végzett kísérletek során rendre azt tapasztaltam, hogy az illékony termékek keletkezéséhez vezető, C-C kötések felhasadását eredményező reakciók sebessége jelentősen növekedett (3.4.1. *fejezet*).

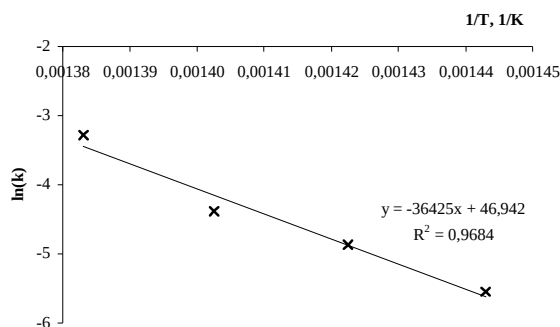
3.8. Táblázat

A katalizátorok átlagos szemcseméretének hatása a látszólagos reakciósebességi állandókra szakaszos krakkolásnál

		Hőmérséklet, °C						
		370°C	390°C	410°C	420°C	430°C	440°C	450°C
HDPE-A	Nem-katalitikus	-	-	-	0,0039	0,0077	0,0125	0,0376
	HZSM-5	-	-	-	0,0061	0,0121	0,0163	0,0374
	FCC	-	-	-	0,0060	0,0120	0,0164	0,0378
	KTRT	-	-	-	0,0051	0,0099	0,0152	0,0364
LDPE	Nem-katalitikus	-	-	-	0,0039	0,0077	0,0125	0,0376
	HZSM-5*	-	-	-	0,0109	0,0184	0,0372	0,0572
	FCC*	-	-	-	0,0108	0,0193	0,0366	0,0490
	KTRT*	-	-	-	0,0106	0,0179	0,0371	0,0513
HDPE-A+PS	Nem-katalitikus	0,0010	0,0015	0,0032	-	0,0094	-	0,0388
	HZSM-5	0,0011	0,0016	0,0047	-	0,0159	-	0,0390
	FCC	0,0011	0,0016	0,0043	-	0,0149	-	0,0146
	KTRT	0,0010	0,0016	0,0046	-	0,0159	-	0,0413
HDPE-A+PS	Nem-katalitikus	0,0010	0,0015	0,0032	-	0,0094	-	0,0388
	HZSM-5*	0,0012	0,0016	0,0076	-	0,0229	-	0,0510
	FCC*	0,0012	0,0016	0,0069	-	0,0216	-	0,0502
	KTRT*	0,0013	0,0016	0,0068	-	0,0230	-	0,0516

* őrlött katalizátorok

A krakkreakciók aktiválási energiáit és a preexponenciális tényezőket a reakciósebességi állandók hőmérsékletfüggéséből lehet származtatni a (3.15.) egyenlet szerint. A 3.35. ábra a példaként reakciósebességi állandók hőmérsékletfüggését mutatja polisztirol krakkolása esetén.



3.35. ábra

Az Arrhenius görbe HDPE-A termikus degradációja esetében

A bomlási reakciók aktiválási energiáit és a preexponenciális tényezőket a 3.9. Táblázatban tüntettem fel. A táblázat adatai is alátámasztották, hogy a degradációs folyamatok aktiválási energiája nemcsak a felhasznált katalizátoroktól, azok átlagos szemcseméretétől, hanem a kiindulási műanyagok anyagi minőségétől is jelentősen függött. A katalizátorok csökkentették a krakkreakciók aktiválási energiáit, aminek oka a külön-

böző reakciómechanizmusban keresendő. A műanyagok termikus krakkolása ugyanis, mint ahogyan azt már az előzőekben többször is említettem, gyökös mechanizmus szerint játszódik le, míg ugyanez katalizátorok jelenlétében ionos mechanizmus szerint megy végbe. A reakcióindító részlépés során a katalizátor karbóniumion kialakításában vesz részt, mellyel azonban jelenösen csökken a láncindító lépés potenciálgátja. Mivel az egyes elemi részlépések közül az iniciálásnak a legnagyobb az aktiválási energiája, könnyen belátható, hogy ennek csökkentése maga után vonja a bruttó folyamat aktiválási energiájának csökkenését is. Az egyes katalizátorok esetében tapasztalt különbségek a katalizátorok savasságával, ill. pórusszerkezetével van összefüggésben. Minél nagyobb ugyanis a katalizátor Si/Al aránya, annál több karbóniumion fog keletkezni, és annál nagyobb mértékben fog a láncindító lépés ionos mechanizmus szerint lejátszódni. Hasonló okokra vezethető vissza a nagyobb mikro- és makropórusos felületek esetében megfigyelt nagyobb mértékű aktiválási energia-csökkenés is. A katalizátorok átlagos szemcsemérete leginkább azáltal csökkentette a krakkolás potenciálgátját, hogy ugyanakkora katalizátorkoncentráció mellett a nagyobb felület miatt több polimermolekula krakkolódása tudott ionos mechanizmus szerint elindulni.

3.9. Táblázat

A preexponenciális állandók és az aktiválási energiák értékei szakaszos krakkolásnál (* örölt katalizátor)

<i>Műanyag</i>		<i>Preexponenciális tényező</i>	<i>Aktiválási energia, kJ/mol</i>
HDPE-A	Nem-katalitikus	46,942	303
	HZSM-5	36,355	239
	FCC	37,033	243
	KTRT	40,752	265
LDPE	Nem-katalitikus	46,522	299
	HZSM-5	35,132	231
	FCC	36,863	242
	KTRT	38,960	255
PP	Nem-katalitikus	21,481	149
	HZSM-5	17,348	122
	FCC	18,238	127
	KTRT	17,971	126
HDPE-A+PS	Nem-katalitikus	39,220	256
	HZSM-5	33,073	218
	FCC	33,851	222
	KTRT	34,364	225
PS	Nem-katalitikus	28,499	189
	HZSM-5	21,072	145
	FCC	21,605	148
	KTRT	22,322	152
HDPE-A	Nem-katalitikus	46,942	303
	HZSM-5*	32,802	215
	FCC*	32,997	216
	KTRT*	34,971	228
HDPE-A+PS	Nem-katalitikus	39,220	256
	HZSM-5*	29,612	196
	FCC*	30,974	204
	KTRT*	31,758	208

A különbségek a tisztán termikus és a termo-katalitikus krakkolások között azonban nem túl nagyok, mely arra utal, hogy utóbbinál is a termikus hatás a meghatározó, mivel a katalizátorokon a sztérikus gátlás miatt csak a kisebb molekulatömegű komponensek tudnak adszorbeálódni, ezáltal az csak egy adott molekulatömegű frakció krakkolásában játszik szerepet.

A különböző típusú műanyagok aktiválási energiáinak különbségei az azokat felépítő szénatomok eltérő termikus stabilitásában keresendők. Igaz ez akkor is, ha a különböző típusú műanyagokat, de akkor is, ha a katalizátorok hatását hasonlítjuk össze. Elágazó szerkezete miatt atermikus degradációnál a legkisebb aktiválási energiája a polipropilénnek volt. Ennek okát a polipropilén elágazó molekulaszervezetében kell keresni. Érdekes megfigyelni a két különböző típusú polietilén között mutatkozó értékelési különbségeket. A kis sűrűségű polietilén aktiválási energiája ~ 4 kJ/mol értékkel kisebb volt, mint a nagy sűrűségű polietilén aktiválási energiája katalizátorok kizárása mellett végzett krakkolások alkalmával. A kis sűrűségű polietilén ugyanis tömegegységre vonatkoztatva több elágazást tartalmaz, mint a nagy sűrűségű polietilén, vagyis ugyanakkora tömegű mintában az első esetben több a terciér szénatom, mint utóbbi esetében. Ez a különbség katalitikus esetekben is megfigyelhető volt.

3.5.4. A folyamatos krakkolás kinetikai leírása a szakaszos krakkolás adataival

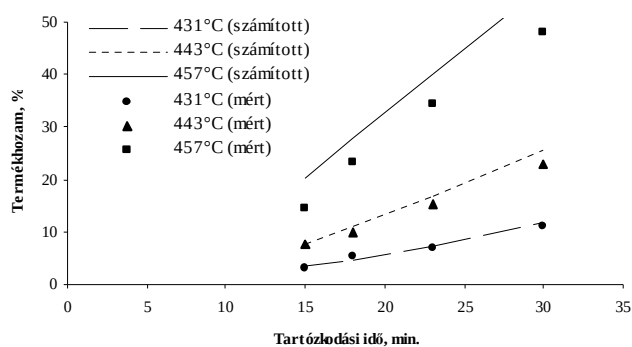
A szakaszos és a folyamatos reaktorokban végzett krakkolások közötti kapcsolat megteremtésekor két paramétert kellett figyelembe venni: a megváltozott tartózkodási időt és a reakció hőmérsékletét. Kiindulva a termékek tulajdonságainak hasonlóságából, a krakkolási reakciók mindkét esetben nagy valószínűséggel hasonló kinetika szerint mentek végbe. Amennyiben ez igaz, a szakaszos krakkolás reakciókinetikai állandóinak (preexponenciális tényező, aktiválási energia) ismeretében a korrigált tartózkodási idők és a hőmérsékletek ismeretében meg lehet becsülni a keletkező illékony termékek hozamát, felhasználva a (3.14.) és a (3.15.) egyenleteket.

A számítás során figyelembe kellett venni azt, hogy a csőreaktorban is van ún. előmelegítési idő, amely ahhoz szükséges, hogy a műanyag hőmérséklete elérje a kívánt értéket. A 3.10. Táblázat a folyamatos krakkolás reakciósebességi állandóit tartalmazza, melyeket a szakaszos krakkolás reakciókinetikai állandói és a korrigált hőmérsékletek ismeretében számítottam.

3.10. Táblázat
A reakciósebességi állandók folyamatos krakkolásnál

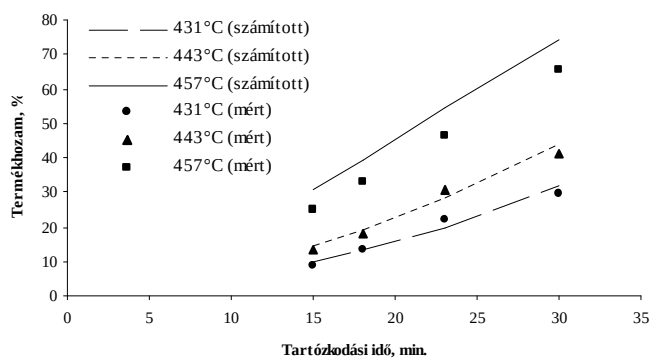
	431°C	443°C	457°C
HDPE	0,0064	0,0153	0,0430
PP	0,0195	0,0299	0,0700
90% HDPE+10%PS	0,0112	0,0233	0,0480
90%PP+10%PS	0,0287	0,0449	0,0760

A számított reakciósebességi állandókat a (3.14.) egyenletbe visszahelyettesítve meg tudtam határozni az adott tartózkodási időkhöz tartozó illékony termékek hozamát. A mért és a számított hozam adatok egymáshoz való viszonyai a 3.36 – 3.39. ábrákon láthatók.



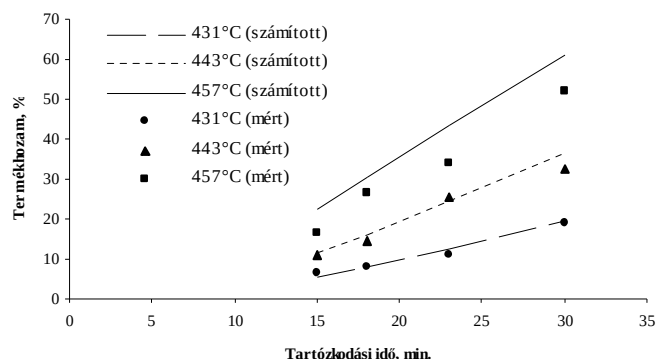
3.36. ábra

A számított és a mért hozam adatok HDPE-A folyamatos krakkolásánál



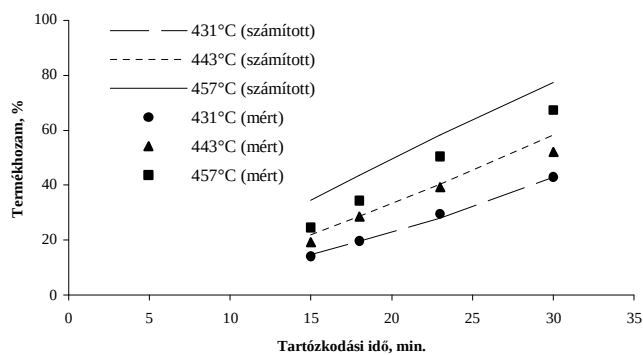
3.37. ábra

A számított és a mért hozam adatok PP folyamatos krakkolásánál



3.38. ábra

A számított és a mért hozam adatok polietilén és polisztirol elegyének folyamatos krakkolásánál



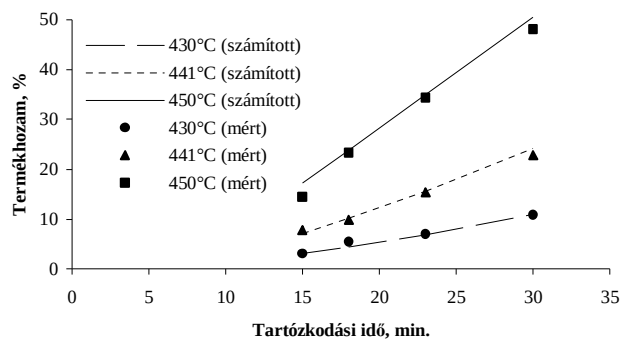
3.39. ábra

A számított és a mért hozam adatok polipropilén és polisztirol elegyének folyamatos krakkolásánál

Az ábrákon jól látható, hogy nagy hőmérsékleten a számított értékekből szerkesztett görbék már nem illeszkednek a mérési adatokra. A reakciósebességi állandók számítása ez esetben olyan hőmérsékletértékekkel történt, mely a hőmérséklet-tér pontjainak számtani közepe. Ha figyelembe vesszük, hogy a reakció sebességének hőmérséklet-függése exponenciális, a számított hőmérsékletek is módosulnak. A hőmérséklet-térből számolt átlagos hőmérséklet számítását az alábbi összefüggéssel végeztem (3.18).

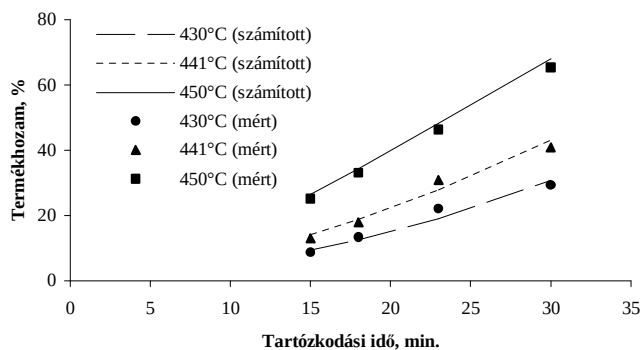
$$T = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n 275,7 \cdot \exp(0,00101 \cdot T_i) \quad (3.18.)$$

Ekkor sorrendben a következő átlagos hőmérsékletértékeket kaptam: 430, 441 és 451°C. A mért és a módosított hőmérsékletek felhasználásával számított hozam adatok a 3.40 – 3.43. ábrákon láthatók.



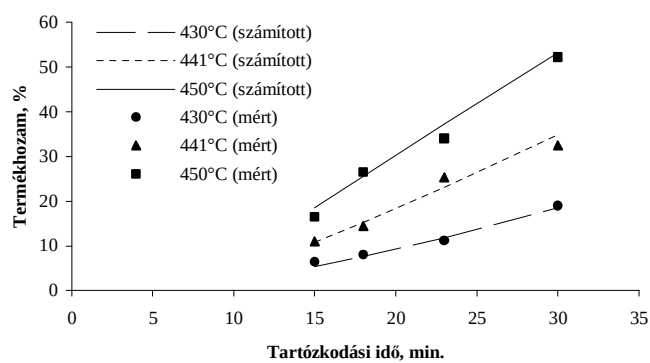
3.40. ábra

A számított és a mért hozam adatok HDPE folyamatos krakkolásánál



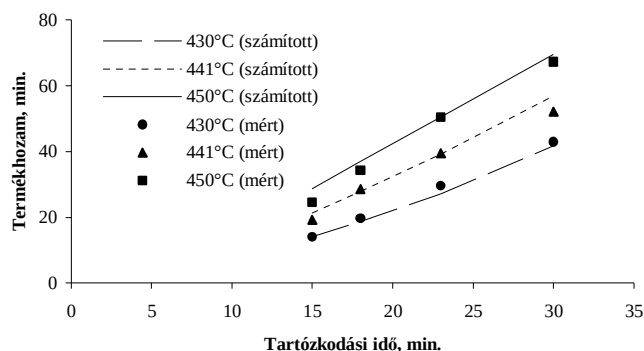
3.41. ábra

A számított és a mért hozam adatok PP folyamatos krakkolásánál



3.42. ábra

A számított és a mért hozam adatok polietilén és polisztirol elegyének folyamatos krakkolásánál



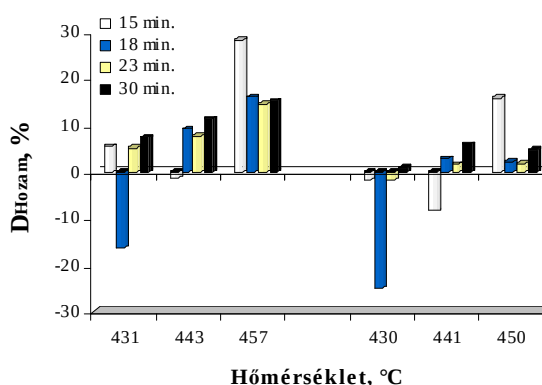
3.43. ábra

A számított és a mért hozam adatok polipropilén és polisztirol elegyének folyamatos krakkolásánál

A 3.40.- 3.43. ábrákon bemutatott, mért és számított adatsorok közötti eltérések szignifikanciájának megállapítására a (3.19.) egyenletet alkalmaztam. Az eredményeket a 3.44.-3.47. ábrákon foglaltam össze.

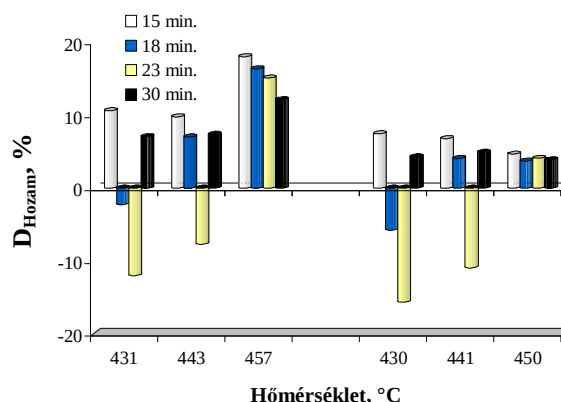
$$D_{Hozam} = \frac{Hozam(számított) - Hozam(mért)}{Hozam(számított)} \cdot 100 \quad (3.19.)$$

Amint azt az ábrák mutatják az illékony termékek hozamainak korrelációja jelentősen javult a (3.18.) egyenlet alkalmazásával. Amennyiben a közepes hőmérsékleteket a hőmérsékleti tér pontjainak számtani átlagként definiáltam, számított és a mért hozamok közötti eltérés %-os értéke 10% körül, illetve esetenként attól is nagyobb volt. Ez a (3.18.) egyenlet alkalmazásával a legtöbb esetben 5% körüli értékre módosult. Látható, hogy a (3.18.) egyenlettel számolt eredmények jobban korreláltak a mért értékekkel, mint a számtani középéből számoltak.



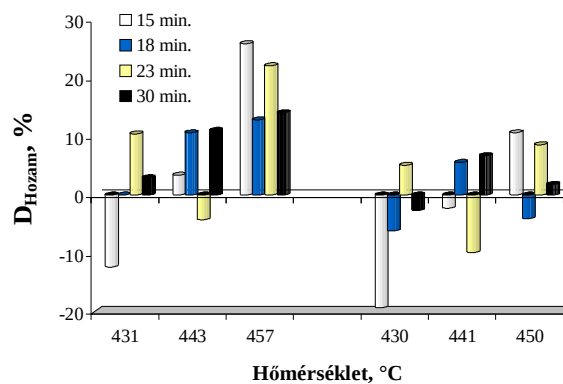
3.44. ábra

A számított és a mért hozam adatok közötti különbség polietilén folyamatos krakkolásánál



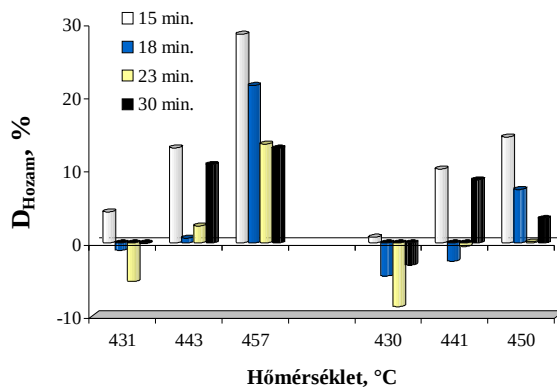
3.45. ábra

A számított és a mért hozam adatok közötti különbség polipropilén folyamatos krakkolásánál



3.46. ábra

A számított és a mért hozam adatok közötti különbség polietilén és polisztirol elegyének folyamatos krakkolásánál



3.47. ábra

A számított és a mért hozam adatok közötti különbség polipropilén és polisztirol elegyének folyamatos krakkolásánál

A bemutatott eredmények szerint, a megfelelő egyszerűsítések elvégzése után, lehetséges a szakaszos és a folyamatos krakkolás egyazon kinetikai modellel történő leírása, illetve a szakaszos reaktorban történt krakkolás eredményeit fel lehet használni a folyamatos krakkoláskor lejátszódó bomlási reakciók jellemzésére és ezáltal lehetőség nyílik a méretnöveléskor jelentkező nehézségek előre jelzésére is.

4. A krakkolás során keletkezett termékek további hasznosítása

A krakkolási termékek további hasznosítási lehetőségeinek feltárása egyik alapkérdése a krakkolási eljárás életképességének. Többféle hasznosítási lehetőség is felmerült, mivel megfelelő kiindulási műanyag hulladékok esetében a termékek összetétele egyaránt lehetővé teszi azok motorhajtóanyagként, illetve adalékkémiai alapanyagként való hasznosítását.

4.1. Energetikai hasznosítás

A dolgozatomban során előállított szénhidrogén-frakciók további hasznosításának egyik lehetséges módja a motorhajtóanyagként történő hasznosítás. Ahhoz, hogy a termékeket így módon fel lehessen használni, azok tulajdonságait – különböző eljárásokkal még – módosítani kell. Mégis ez a hasznosítás lehet talán a legegyszerűbb a lehetőségek közül. Ezt az is jól mutatja, hogy a kutatók szinte kizárólagos jelleggel jelölik meg a motorhajtóanyagként való alkalmazást, mint a hasznosítás egyik kézenfekvő lehetőségét. Ekkor a krakktermékeket a tulajdonságaiknak megfelelő kőolajfinomítói anyagáramokba keverik, miáltal jelentős mennyiségű kőolajnak, másodnyersanyaggal való, kiváltására nyílik lehetőség. A folyadék fázisú krakktermékek kőolajfinomítói struktúrába történő integrálásának többféle lehetősége is kínálkozik. Az alábbiakban néhány példán keresztül bemutatom a krakktermékek finomítói anyagáramokba történő keverése esetén fontos jellemzők alakulását.

4.1.1. Gáztermékek

A gáztermékek összetételét a 3.4.1.-3.4.4. *fejezetekben* már ismertetett paraméterek határozzák meg. Tekintettel arra, hogy a gáztermékek mennyisége a nem katalitikus krakkolások alkalmával 5% körüli, és szállításuk nehézségeket okoz, ésszerűnek tűnik a keletkezett gázok energiatartalmának közvetlen hasznosítása a krakkolás külső energiaigényének csökkentése céljából. A keletkezett gáztermékek összetételéből számított fűtőérték a műveleti paraméterek függvényében 46-48 MJ/kg között ingadozott, mely egy jó minőségű vezetékes földgáz fűtőértékével összemérhető.

4.1.2. A vegyipari benzin jellegű frakció

A 4.1.-4.2. Táblázatok adatai illusztrálják, hogy adott tartózkodási időnél (23 min.), különböző típusú műanyagok krakkolásakor előállított vegyipari benzin jellegű termékek milyen jellemzőkkel rendelkeztek. A C₅-C₁₄ szénatomszám-tartománnyal jellemezhető vegyipari benzin jellegű frakció további, kőolajfinomítókban való hasznosítására vonatkozó előírások a IV/1.-IV/3. *Mellékletekben* találhatóak.

4.1. Táblázat

PP/PS műanyagkeverékek csőreaktorban végzett termikus krakkolásakor keletkezett benzin jellegű folyadékfrakciók jellemzői

Jellemző	S-17	S-37	S-16	S-37
PP	100	95	90	80
PS	0	5	10	20
Hőmérséklet, °C	525	525	525	525
Tartózkodási idő, min	23	23	23	23
Sűrűség, g/cm ³	0,764	0,751	0,764	0,783
KOSZ	78	79	90	96
M, g/mol	112	105	110	108
Olefintartalom, %	45	48	48	49
Kéntartalom, ppm	17,1	9,5	18,4	14,6
Nitrogéntartalom, ppm	16,5	10,2	14,8	11,0
Desztillációs adatok, °C				
K _{fp}	38	40	38	37
10	72	62	56	51
30	109	99	81	71
50	137	127	129	131
70	146	137	141	141
90	182	175	172	181
V _{fp}	206	204	201	205

A vizsgált termékek a legtöbb előírásnak eleget tettek, sűrűségük, kéntartalmuk megfelelő, sőt utóbbi minden egyes esetben igen alacsony értékű. A frakciók összetételét és ezáltal azok jellemzőit azonban a kiindulási műanyagok összetétele jelentősen befolyásolta. A polipropilén műanyag krakktermékeinek esetében rendre nagyobb oktánszámokat tapasztaltam, ami egyértelműen az elágazásokat is tartalmazó alifás szénhidrogének nagyobb koncentrációjának a következménye. Szintén jelentős hatása volt a kiindulási anyagokba kevert polisztirolnak, melyek bomlástermékei leginkább ebbe a frakcióban kerültek. Az aromástartalom pedig leginkább a folyadéktermékek oktánszámát növelte. Az aromások oktánszámnövelő hatása mellett megmutatkozott azok hátránya is. A kísérleti oktánszám növelésével ugyanis kismértékben nőtt a termékek szenzibilitása is. Az átlagos molekulatömeg, a C/H arány, valamint a törésmutató tekintetében az egyes frakciókon belül szignifikáns különbséget nem tapasztaltam.

4.2. Táblázat

HDPE-A/LDPE/PS műanyagkeverékek csőreaktorban végzett termikus krakkolásakor keletkezett benzin jellegű folyadékfrakciók jellemzői

Jellemző	S-13	S-35	S-19	S-36
HDPE-A, %	50	47,5	45	40
LDPE, %	50	47,5	45	40
PS, %	0	5	10	20
Hőmérséklet, °C	525	525	525	525
Tartózkodási idő, min	23	23	23	23
Sűrűség, g/cm ³	0,758	0,749	0,754	0,760
KOSZ	74	76	84	90
M, g/mol	119	125	111	114
Olefintartalom, %	46	47	46	49
Kéntartalom, ppm	17,1	14,6	9,5	18,4
Nitrogéntartalom, ppm	9,8	15,7	13,3	9,9
Desztillációs adatok, °C				
K _{fp}	37	39	38	37
10	75	59	54	49
30	117	95	80	67
50	143	135	137	138
70	151	142	145	147
90	191	179	185	186
V _{fp}	210	207	205	213

A benzínfrakciók így csak megfelelő átalakító eljárások után (pl. az olefinek telítése) használhatóak fel motorok üzemeltetésére. Látható az is, hogy a használhatóságot nagymértékben befolyásolja a kiindulási műanyagok összetétele is, hiszen pl. a nagy polisztiroltartalom jelentősen növeli a termékek aromástartalmát, mely adott koncentrációt meghaladva már hátrányosan befolyásolja a további alkalmazhatóságot. Szintén hátrányos lehet a kiindulási anyagban lévő poliamid vagy PVC hulladék, melyek nitrogén és klórtartalmú bomlástermékei okoznak problémát.

4.1.3. A középpárlatok tulajdonságai

A különböző típusú műanyagok felhasználásával előállított középpárlatok tulajdonságait a 4.3.-4.4. Táblázatok mutatják. Az előző fejezetekben leírtak szerint a középpárlatot C₁₂-C₂₈ szénatomszám tartománnyal lehet jellemezni. A középpárlatok között a benzin jellegű frakciók különbségeihez mérhetőeket nem tapasztaltam. Adódtak ugyan különbségek a polietilén és a polipropilén műanyagok bomlástermékei között, de ezek nem voltak az előzőekkel összemérhetőek. Ennek valószínűleg az volt az oka, hogy a polisztirol bomlástermékei ezekben a frakciókban (forrásponttartományuk miatt) számottevő koncentrációban már nem jelentek meg, így lényeges tulajdonságkülönbségeket, már nem okoztak.

4.3. Táblázat

PP/PS műanyagkeverékek csőreaktorban végzett termikus krakkolásakor középpárlatok tulajdonságai

Jellemző	S-17	S-37	S-16	S-37
Alapanyag	100% PP	95%PP+5%PS	90%PP+10%PS	80%PP+20%PS
Hőmérséklet, °C	525	525	525	525
Tartózkodási idő, min	23	23	23	23
Sűrűség, g/cm ³	0,831	0,826	0,825	0,833
Rézkorrózió	I. osztály	I. osztály	I. osztály	I. osztály
Viszkozitás 40 °C-on mm ² /s	4,30	4,57	4,30	4,20
Kéntartalom, ppm	14,6	10,1	9,3	12,7
Nitrogéntartalom, ppm	16,2	16,0	14,6	13,5
CFPP, °C	-2	1	-1	2
Lobbanáspont PM, °C	81	78	75	79
Cetánszám	63	63	62	61
M, g/mol	242	235	237	230
Desztillációs adatok, °C				
Kfp.	64	58	62	70
10	144	140	144	150
30	185	183	180	187
50	196	190	194	197
70	215	214	220	222
90	238	231	235	230
Vfp.	269	268	271	265

4.4. Táblázat

HDPE/LDPE/PS műanyagkeverékek csőreaktorban végzett termikus krakkolásakor középpárlatok tulajdonságai

Jellemző	S-13	S-35	S-19	S-36
HDPE-A, %	50	47,5	45	40
LDPE, %	50	47,5	45	40
PS, %	0	5	10	20
Hőmérséklet, °C	525	525	525	525
Tartózkodási idő, min	23	23	23	23
Sűrűség, g/cm ³	0,824	0,837	0,818	0,842
Rézkorrózió	1. osztály	1. osztály	1. osztály	1. osztály
Viszkozitás 40 °C-on mm ² /s	2,05	3,12	2,16	3,28
Kéntartalom, ppm	14,1	9,3	10,1	12,7
Nitrogéntartalom, ppm	15,5	10,8	8,0	14,6
CFPP, °C	3	2	5	4
Lobbanáspont PM, °C	89	82	84	87
Cetánszám	68	67	65	64
M, g/mol	250	255	244	248
Desztillációs adatok, °C				
Kfp.	60	59	55	58
10	150	158	149	154
30	181	173	176	179
50	190	194	190	192
70	212	211	210	213
90	234	239	237	231
Vfp.	250	254	257	251

A termékek cetánszáma nagynak adódott, különösen polietilének esetében volt kiemelkedő, ami egyenes láncú szerkezetükből következik. Hasonló okokra vezethető vissza a dermedéspontok, lobbanáspontok és a CFPP értékek közötti különbségek is. A termékek kis kén és nitrogéntartalma ez esetben is előnyös az ilyen irányú hasznosítás-

ra. A gázolaj célú felhasználásra vonatkozó szabványos előírások a *IV/4. Mellékletben* találhatóak meg. A vizsgált termékek az Engler desztillációs görbéket kivéve a legtöbb előírásnak eleget tettek. Mindkét frakció (vegyipari benzin és középpárlat) esetében érvényes azonban, hogy az atmoszférikus és vákuum frakcionálás élességének növelésével a kívánt igényeknek megfelelően változtatni lehet a forrásponttartományt.

4.1.4. Fűtőolaj jellegű frakció

A degradáció során keletkezett, 80-120°C olvadáspontú, szobahőmérsékleten szilárd frakciót speciális fűtőolajként minősítettem, jöllehet a termék további hasznosítása szempontjából talán kedvezőbb megoldásnak a koksizolói anyagáramokba történő bekeverés tűnhet. A C_{30+} szénatomszámmal jellemezhető nehéz termékek tulajdonságait a 4.5.-4.6. Táblázatok tartalmazzák.

4.5. Táblázat

PP/PS műanyagkeverékek csőreaktorban végzett termikus hőbontásakor keletkezett fűtőolaj jellegű folyadékfrakciók jellemzői

Jellemző	S-17	S-37	S-16	S-37
Alapanyag	100% PP	95%PP+5%PS	90%PP+10%PS	80%PP+20%PS
Hőmérséklet, °C	525	525	525	525
Tartózkodási idő, min	23	23	23	23
Kéntartalom, ppm	18,6	18,0	14,0	16,9
Lobbanáspont Marcusson, °C	261	253	241	229
Víztartalom, ppm	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
Oxidhamu, %m/m	0,28	0,31	0,29	0,34
Folyáspont, °C	118	114	102	91
Fűtőérték MJ/kg	41,51	41,60	41,72	41,68

4.6. Táblázat

HDPE/LDPE/PS műanyagkeverékek csőreaktorban végzett termikus hőbontásakor keletkezett fűtőolaj jellegű folyadékfrakciók jellemzői

Jellemző	S-13	S-35	S-19	S-36
HDPE-A, %	50	47,5	45	40
LDPE, %	50	47,5	45	40
PS, %	0	5	10	20
Hőmérséklet, °C	525	525	525	525
Tartózkodási idő, min	23	23	23	23
Kéntartalom, ppm	13,4	15,0	16,3	15,7
Lobbanáspont Marcusson, °C	223	236	218	241
Víztartalom, ppm	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
Oxidhamu, %m/m	0,31	0,32	0,35	0,34
Folyáspont, °C	107	118	101	124
Fűtőérték MJ/kg	41,32	41,23	41,46	41,03

A táblázatban feltüntetett termékek magas fűtőértékűek, amit a reakciókörülmények csak igen kismértékben befolyásoltak, de lényeges különbség az egyéb tulajdonságok

tekintetében sem adódtak. A termékek kb. 0,3% oxidhamu tartalmára a műanyagba kevert töltő (CaO)- és színezőanyagok (TiO₂, ZnO₂) adnak magyarázatot.

Az oxidos formában jelenlévő fémek minden esetben a nehéz fenéktermékben koncentrálódtak. A fém-oxid szennyeződéseket azonban szűréssel el lehet távolítani (4.7. Táblázat). Ezáltal megfelelő kiindulási anyagokat felhasználva alacsony kéntartalmú, viszonylag nagy fűtőértékű, csaknem szennyeződésmentes szénhidrogén elegy előállítására nyílik lehetőség.

4.7. Táblázat

A fűtőolaj jellegű folyadékfrakciók szennyezőanyag tartalmának változása (mg/kg)

Azonosító	S-13		S-17	
	Szűrés előtt	Szűrés után	Szűrés előtt	Szűrés után
Ti	270	19	317	12
Zn	1753	25	1856	30
Ca	315	17	402	16

Jelentősebb hatása volt a frakciók tulajdonságaira a kiindulási anyagok szennyezőanyag tartalmának. Elsősorban ez nem is a keletkezett termékek szerkezetbeli különbségeit okozta, hanem kevés szennyezőanyag megjelenését a termékekben. Vizsgálataim adatai szerint ugyanis a kiindulási műanyagkeverék klór és nitrogéntartalmú polimertartalmának növelésével jelentős mértékben növekedett a termékek klór és nitrogéntartalma. Ennek például az lett a következménye, hogy növekedett a termékek korróziós hajlama. Ugyanakkor az egyéb jellemzők nem változtak számottevően.

A maradékok nitrogén és klórtartalma is jelentősen nőtt, ami a további hasznosítás szempontjából előnytelen, hiszen a korróziós hatás mellett a nitrogén jelentős katalizátorméreg is. Mind a klór- mind pedig a nitrogéntartalmú vegyületek égéstermékei növelhetik a légkörbe jutott káros anyagok emisszióját. Ezért a hulladékok felhasználása esetében törekedni kell a feldolgozott anyagok megfelelő fajtatisztaságáról.

Néhány kőolajfinomítói alapanyagra vonatkozó előírást tartalmaznak a IV/1.-IV/3. *Mellékletek*. Ezen előírásokat összehasonlítva a termikus krakkolás, illetőleg a desztillációk után kapott termékek tulajdonságaival megállapítható hogy az előírások nagyrészt kielégíthetőek, de bizonyos esetekben különböző előkezelés válhat szükségessé. A IV/4. *Mellékletben* azt is feltüntettem, hogy az előírások figyelembevételével az egyes frakciók milyen finomítói áramokba keverhetők bele.

4.2. Adalékkémiai alapanyagként történő hasznosítás

A maleinsavanhidrid-olefin kopolimereket és származékaikat igen széles körben alkalmazzák a gyakorlatban. Energetikai és olajipari célú felhasználásukon kívül ismertes papíripari, műanyagipari valamint egyéb speciális területen történő alkalmazásuk is. Kenőolajokban és motorolajokban nagy molekulatömegű olefinekből, többszörösen telítetlen vegyületekből és maleinsavanhidridből előállított terpolimereket és a belőlük képzett szukcinimideket diszpergens hatású adalékként is sikeresen alkalmazták. A Chevron Research Company kutatói α -olefin-maleimid kopolimereket korróziós inhibitorként használtak fel. A Mobil Oil Corporation kutatói motorhajtóanyagokban kopásgátló adalékként olefin-maleinsavanhidrid kopolimerek és alkil- vagy aromás mono- illetve triazolok reakciótermékeit alkalmazták. A papíriparban felületi enyvezőanyagként olefin-MSA és sztirol-MSA kopolimereket, valamint maleinsavanhidrid, diciklo-pentadién, 1-vinil-ciklohexén terpolimerét alkalmazzák. Egy érdekes felhasználási terület a mezőgazdaságban növények (pl. paradicsom, uborka, dohány stb.) vírushelyettesítésének megakadályozása MSA-kopolimerekkel (többek között MSA-olefin, MSA-sztirol kopolimerrel).

Munkám ezen részében azt kívántam vizsgálni, hogy az egyedi olefinek helyett hulladék polimerek termikus degradálásával nyert olefin elegyek adalékkémiai alapanyagként történő hasznosításra alkalmasak-e vagy sem?

4.2.1. Dermedéspont csökkentő adalékok előállítása

Az MSA-olefin kopolimereket és származékaikat az olajiparban gyakran alkalmazzák hidegfolyás javító adalékanyagként [201-205,207-211]. Az Exxon Research and Engineering Company kenőolajokban alkalmazható dermedéspont csökkentő adalékokat állított elő maleinsavanhidridből és különböző szénatomszámú olefin elegyekből [212,213]. A kopolimereket benzoil-peroxid katalizátorral, 70-80°C hőmérsékleten, 18 órán keresztül állították elő, és dialízissel tisztították. A tisztított kopolimereket alkoholokkal észterezték p-toluol-szulfonsav katalizátor jelenlétében. A legnagyobb dermedéspont csökkentő hatást a 2-etil-hexanollal észterezett kopolimer adalékok mutatták.

A Standard Oil Development Company egyedi α -olefinekből és maleinsavanhidridből eltérő körülmények között szintetizált ugyanilyen funkciójú adalékanyagokat [214,215]. A maleinsavanhidrid és a 12-18 szénatomszámú α -olefinek kopolimereit különböző molarányú alapanyagból kiindulva benzol, kloroform illetve

dietil-éter oldószerekben, benzoil-peroxid katalizátor jelenlétében állították elő. A reakció hőmérsékletét az alkalmazott oldószer határozta meg. Az oldószert atmoszférikus nyomáson kidesztillálták a termékelegegyekből. Különböző MSA-olefin mólarányok esetén vizsgálták a termékek küllemét, a kopolimerbe beépült MSA-olefin egységek mólarányát, valamint különböző adalékkoncentrációk esetén a dermedéspont-csökkentő hatást.

Az Equistar Chemicals, LP két szabadalmában α -olefinekből és maleinsavanhidridből előállított alternáló szerkezetű kopolimereknek illetve ezek imidjeinek zavarosodáspont csökkentő és paraffindiszpergáló adalékanyagként történő alkalmazásáról számolt be [216,217].

A Veszprémi Egyetem Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszékén végzett korábbi kutatások szerint az olefin-maleinsavanhidrid kopolimerek és származékaik jó dermedéspont-csökkentő és folyékonyság javító adaléknak bizonyultak a kőolajtermékek esetében, sőt ezen adalékoknak a többfokozatú motorolajok nyírásstabilitására gyakorolt hatása is kedvezőnek bizonyult.

Munkám során megvizsgáltam, hogy a krakkoláskor keletkezett frakciók felhasználhatóak-e az adalékszintéziseknél alkalmazott olefin kiváltására. Ezért kereskedelmi vegyszerekből, és a HDPE-A jelű polietilén termikus krakkolásakor keletkezett frakciókból kopolimereket állítottam elő, majd ezekből alkoholokkal észterszármazékokat szintetizáltam. Mind az adalékszintézis köztitermékeit jelentő kopolimereket, mind pedig a dermedéspontcsökkentő adalékokat az Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszéken kikísérletezett eljárás szerint, oldószeres kopolimerizációval állítottam elő. Mivel a krakkolt olefin frakciók olefintartalma (ezen belül is az α -olefinek mennyisége) kb. 40-50% volt, az alapanyag bemérésekor ezt figyelembe vettem, hogy az olefin-MSA mólarány megfelelő legyen. Az adalékok előállításakor a kopolimereket oldószeres közegben, nitrogén atmoszférában, különböző szénatomszámú egyenes láncú alkoholokkal észtereztem majd az oldószert és a reagálatlan alkoholt vákuumdesztillációval választottam el. A rövidebb szénláncú alkoholokkal történő észterezés során nem alkalmazhatam túl magas hőmérsékletet, mivel ezáltal az alkoholt kiforraltam volna az elegyből. Így a reakció hőmérsékletét, illetve az alkalmazott oldószert is minden esetben az alkohol forráspontjának megfelelően választottam ki. Így 150°C alatti reakcióhőmérséklet esetén nem xilol, hanem toluol oldószert alkalmaztam. Az adalékok előállításánál felhasznált anyagokat az 4.8. Táblázat mutatja.

4.8. Táblázat

Az adalékok előállításánál felhasznált főbb anyagok

Adalék	A kopolimer előállításához felhasznált olefin	Az adalékok előállításához felhasznált alkohol szénatomszáma				
		C ₈	C ₆	c-C ₆	C ₄	i-C ₄
DP-1	eikozén	—	-	-	-	-
DP-2	eikozén	-	—	-	-	-
DP-3	eikozén	-	-	—	-	-
DP-4	eikozén	-	-	-	—	-
DP-5	eikozén	-	-	-	-	—
DP-6	HDPE-A C ₅ -C ₁₇ krakkterméke	—	-	-	-	-
DP-7	HDPE-A C ₅ -C ₁₇ krakkterméke	-	—	-	-	-
DP-8	HDPE-A C ₅ -C ₁₇ krakkterméke	-	-	—	-	-
DP-9	HDPE-A C ₅ -C ₁₇ krakkterméke	-	-	-	—	-
DP-10	HDPE-A C ₅ -C ₁₇ krakkterméke	-	-	-	-	—
DP-11	HDPE-A C ₁₃ -C ₁₆ krakkterméke	—	-	-	-	-
DP-12	HDPE-A C ₁₃ -C ₁₆ krakkterméke	-	—	-	-	-
DP-13	HDPE-A C ₁₃ -C ₁₆ krakkterméke	-	-	—	-	-
DP-14	HDPE-A C ₁₃ -C ₁₆ krakkterméke	-	-	-	—	-
DP-15	HDPE-A C ₁₃ -C ₁₆ krakkterméke	-	-	-	-	—

A szintetizált adalékokat különböző koncentrációban adalékot nem tartalmazó, kőolajfinomítói kénmentesített gázolajba kevertem. Néhány adalékolt gázolaj dermedés- és zavarosodási, ill. CFPP pontját az 4.9. Táblázat mutatja.

4.9. Táblázat

A második sorozatban előállított adalékok hatása

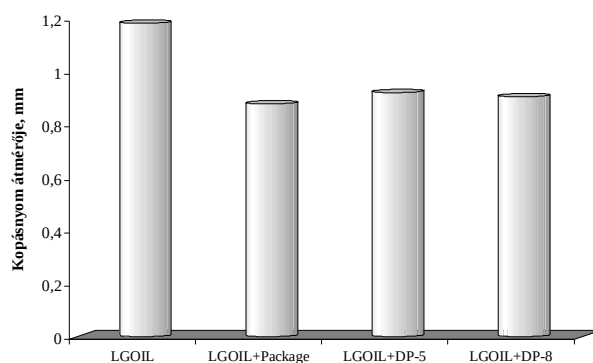
Adalék	Koncentráció, %	Zp., °C	Dp., °C	CFPP, °C
Adalékotlan gázolaj	-	-2	-12	-5
DP-2	0,01	-7	-18	-9
	0,05	-7	-19	-9
	0,10	-8	-23	-9
	0,20	-9	-23	-11
DP-4	0,01	-5	-20	-7
	0,05	-7	-22	-7
	0,10	-8	-27	-8
	0,20	-9	-24	-10
DP-5	0,01	-6	-18	-8
	0,05	-7	-21	-9
	0,10	-7	-27	-10
	0,20	-8	-24	-13
DP-7	0,01	-6	-16	-7
	0,05	-6	-16	-7
	0,10	-6	-16	-8
	0,20	-6	-17	-8
DP-8	0,01	-5	-21	-8
	0,05	-6	-16	-8
	0,10	-5	-15	-8
	0,20	-5	-15	-10
DP-11	0,01	-5	-19	-9
	0,05	-5	-18	-12
	0,10	-6	-17	-11
	0,20	-6	-13	-11

A mérési eredmények szerint jelentős különbségek adódtak a különböző alapanyagokból előállított dermedéspontcsökkentő adalékok között. Mind a kereskedelmi, tiszta vegyszerekből, mind pedig a hulladék poliolefinok termikus krakkolása során előállított C_{10} - C_{17} illetve C_{13} - C_{16} alifás szénhidrogének felhasználásával szintetizált adalékok javították a vizsgált gázolaj hidegfolyási tulajdonságait. Az is kitűnt, hogy a különböző de hasonló olefinszerkezetű alapanyagokból előállított adalékok egyes esetekben összehasonlítható mértékben bizonyultak hatásosnak. A krakktermékekből előállított adalékok főleg kis koncentrációkban bizonyultak hatékonynak. Hatékonyságuk ekkor jobb volt, mint a kereskedelmi szintetikus vegyszerekből előállított adalékoké. Az adalékok koncentrációjának növelésével a hatékonyság szintetikus alapanyagokból kiindulva a vártan megfelelően növekedett, ezzel ellentétben műanyag-hulladékok krakkolásával nyert termékeket használva a növekedés nem volt ekkora mértékű vagy pedig a mérési határon belül változott. A krakkolás során nyert termékek ugyanis kb. fele-fele arányban tartalmaztak olefineket és paraffinokat. A szintetizált adalékok szerkezetébe csak az olefinek épültek be, mivel a paraffinok nem vettek részt a kopolimerizációs reakciókban, és benne maradtak a reakciótermékekben, így ronthaták az adalékok dermedéspontcsökkentő aktivitását.

A dízelgázolajok elosztó rendszerű befecskendező szivattyúinak kenését a dízelgázolajok végzik. Korábban, a nagyobb kéntartalmú gázolajoknál a kén természetes kenési funkciójának köszönhetően nem léptek fel kopási problémák, azonban a kéntartalom csökkentésére vonatkozó szigorodó előírások miatt ma már kenőképesség javító adalékok

alkalmazására van szükség. A dízelgázolajok kenőképességét HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) vizsgálattal határozzák meg, ez azonban egy drága eljárás. A kiválasztott adalékok kenőképességének

közelítő becslésére négygolyós készüléket alkalmaztam. A kiválasztott adalékokat kis



4.1. ábra

A golyó felületén mért kopásnyom átmérőjének változása

kéntartalmú (30 ppm) gázolajba (*LGOIL*) kevertem, majd négygolyós készüléken megvizsgáltam az adalékolt gázolaj kopáscsökkentő hatását.

Mivel a gázolajok kisebb súrlódás- és kopáscsökkentő hatásúak, mint a kenőolajok, kisebb terhelést alkalmaztam (300 N). A kereskedelmi referencia adalék paketet a javasolt 340 ppm koncentrációban alkalmaztam. A DP-5 és a DP-8 jelű adalékokat olyan mennyiségben kevertem a gázolajba, amelynél a legjobb dermedéspontcsökkentő hatást mutatták (1000 illetve 500 ppm). Az 4.1. ábrán feltüntetett adatok és alapján megállapítottam, a kísérleti adalékok esetén mért kopásnyom jól közelítette a kenőképességjavító adalékot is tartalmazó kereskedelmi Package-vel adalékolt gázolaj esetében mért értéket, ami azt bizonyítja, hogy az általam előállított adalékok kismértékben kopáscsökkentő hatást is kifejtettek.

4.2.2. Gumibitumen rendszerekben alkalmazható diszpergens adalékok előállítása

Elsősorban a nehezebb (C_{30+}) krakktermékek további hasznosításának egyik módja lehet azok bitumen adalékká vagy bitumen komponenssé történő átalakítása. A hulladék polimerek különböző degradációs eljárásokkal történő feldolgozása során olyan termékegyegek keletkeztek, melyek a kiindulási polimerek típusától függően jelentős telítetlen tartalmúak, azon belül is nagyrészt α -olefineket tartalmaztak. Kísérleti munkám során célom volt annak vizsgálata is, hogy a hulladék műanyagok (*HDPE-A*, *HDPE-A/PS* és *PP*) degradátumaiból gyökös kopolimerizációval, előállíthatóak-e olyan adalékok, melyek alkalmasak lehetnek a gumibitumen rendszerben tapasztalható szétülepedési problémák megoldására.

A használt gumiabroncsban levő polimerek hasonlóak a bitumenek módosítására használatos kaucsukhoz vagy más elasztikus tulajdonságokkal rendelkező elasztomerekhez. Sokféle természetes és mesterséges gumi áll rendelkezésre, amit bitumen módifikálására használnak: polibutadién, poliizoprén, természetes gumi, butilgumi, kloroprén és sztirol-butadién gumi és a legfontosabb a sztirol-butadién-sztirol blokk kopolimer (SBS). Ezen anyagok legfőbb hatása, hogy növelik a bitumen viszkozitását és rugalmasságát. A használt autógumiból származó gumiörlemény mára a bitumen-modifikálószer egyik leggyorsabban terjedő típusává vált. Felhasználásával többféle módon lehet útépitési célú aszfaltot előállítani. Ezek az aszfaltok a gumiörlemény mellett egyéb adalékokat is tartalmazhatnak (pl. lágyító-felületaktiváló olaj, viszkozitás növelő adalék stb.). Előállításukhoz egyéb gumifajtákat, polimereket, hígítószerket,

aromás olajokat is fel lehet használni, melyek speciális tulajdonságú végterméket eredményezhetnek [25-28].

Az adalékok előállításakor a tiszta, mesterségesen előállított vegyszerek (MSA, iniciátor, xilol, komonomer) mellett kiindulási anyagként polietilén, polipropilén és polietilén-polisztirol műanyagok termikus krakkolásával nyert széles forráspont-tartományú frakciók desztillációs maradékait használtam fel. A desztillációs maradékok (fűtőolaj jellegű frakciók) 30-35%-ban tartalmaztak α -olefineket.

A rendelkezésre álló szakirodalom alapján a kísérleti munkámban, a diszpergens adalékok előállítására gyökös iniciálású ojtásos kopolimerizáción alapuló eljárást alkalmaztam. A diszpergens hatású kísérleti adalékok előállítását tanszéki előkísérleti tapasztalatok alapján IPA, benzil-alkohol, TDEG acilező vegyületek felhasználásával végeztem.

A szintetizált köztitermékek és adalékok szerkezetének valószínűsítését a klasszikus analitikai módszerek mellett infravörös spektroszkópiával és gélpermeációs kromatográfiával végeztem, majd a mérési eredmények ismeretében kiválasztottam azokat az adalékokat, melyek diszpergens hatását a gumi-bitumen rendszerekben is kipróbáltam.

A hatásvizsgálat során minden esetben 15% gumiörleményt, és B200 alapbitument használtunk. A szintetizált adalékok hatékonyságát összehasonlítottam kereskedelmi bisz-szukcinimid adalék hatékonyságával is (*KBSI*). A gumibitumen kompozíciókra önmagukban alkalmazva, illetve *KBSI* jelű kereskedelmi ülepedésgátló adalékkal kombinálva is vizsgáltam. Referenciaként megmértem az alap gumibitumen és az referencia adalékkal módosított minta tulajdonságait is. A mérési eredményeket a **4.10. Táblázat** tartalmazza.

A minőségi követelmények közül a tárolási stabilitás értéke tükrözi legjobban az adalék hatásosságát. A kapott eredményekből kiderült, hogy az előállított adalékok önmagukban is javítják a gumibitumen kompozíciók tárolási stabilitását, valamint az, hogy a *KBSI* jelű kereskedelmi bisz-szukcinimid adalékkal összemérhető volt a hatásuk. Az előállított kompozíciók a minőségi követelménytől csak az ismételhetőségi hibahatáron belül tértek el. A melegoldali (penetráció, lágyuláspont, stb.) és hidegoldali (Fraas töréspont) tulajdonságokban a kísérleti adalékok nem okoztak lényeges változásokat a hatékonyságukat tehát a referencia adalékéhoz hasonlóan lehet értékelni. Mindezek arra utalnak, hogy hulladék alapanyagból kiindulva is lehet a szabványos követelményeket is nagy valószínűséggel kielégítő, gumibitumen kompozíciókban alkalmazható diszpergens adalékokat előállítani.

4.10.. Táblázat

A gumi-bitumen rendszerekben végzett hatásvizsgálatok eredményei

<i>Tulajdonságok</i>	<i>GBD-1</i>	<i>GBD-2</i>	<i>GBD-3</i>	<i>KBSI</i>	<i>Adalékot nem tart.</i>
<i>Lágyuláspont, °C</i>	47,5	44,5	48	48	45
<i>Penetráció 25 °C-on, (5 mp. után) 0,1 mm</i>	157	177	158	155	140
<i>Töréspont, Fraass szerint, °C</i>	-22	-26	-23	-24	-25
<i>Duktilitás 25 °C-on, cm</i>	40	40	35	63	65
<i>Rugalmas visszaalakulás 25 °C-on, %</i>	57	55	47	52	50
<i>Din. Viskozitás 135 °C-on, mPas</i>	1800	1480	1402	2100	2180
<i>Din. Viskozitás 180 °C-on, mPas</i>	357	380	372	340	397
<i>Tárolási stab.; Felső rész lp.-ja, °C</i>	45	44	43	43	42
<i>Tárolási stab.; Alsó rész lp.-ja, °C</i>	49	50	48	48	54
<i>ΔT, °C</i>	4	6	5	5	12

4.2.3. Korróziógátló bevonatok előállítása

A megfelelő szerkezetű MSA-olefin kopolimerek korróziógátló hatásúak is lehetnek. Az előző fejezetben ismertetett módon kopolimer köztermékeket állítottam elő a krakktermékek C₃₀₊ frakciójából és megvizsgáltam, hogy belőlük előállíthatóak-e korróziógátló hatású bevonatok. Műanyagok krakkolása során keletkezett desztillációs maradékból gyökös kopolimerizációval szintetizált köztermékekből kiindulva észter- és amidszármazékokat állítottam elő.

A köztermékek szintetizálásához ez esetben is polietilén, polipropilén és polietilén-polisztirol elegyének csőreaktorban termikusan krakkolt termékeinek desztillációs maradékát használtam fel. A köztermékeket pedig különböző szénatomszámú polialkanol-aminokkal és különböző funkciós csoportokat tartalmazó alkoholokkal reagáltattam (IV/5. *Melléklet*).

A szintetizált adalékok előzetes szelekcióját kénsavas korróziós hatásvizsgálattal is kiegészítettem, melyet a korábbi tapasztalatok alapján 5 % adaléktartalmú SN-350/A jelű alapolajos oldatokkal végeztem. Az 5%-os adalékkoncentráció azonban csupán lényegesen kisebb hatóanyagtartalomú, mivel a kiindulási polimerdegradátumok csak mintegy 30-35%-ban tartalmaztak olefineket, a maradék 65-70%-ban pedig telített alifás és aromás vegyületeket. A vizsgálatot 5 napig végeztem 10%-os kénsavas oldatban és a bekövetkező tömegcsökkenésből következtettem a bekövetkezett korrózióra. Az eredményeket a 4.11. *Táblázatban* foglaltam össze.

4.11. Táblázat

Az adalékok korróziós vizsgálata során tapasztalt tömegcsökkenés (%-ban)

Adalék	1. nap	2. nap	3. nap	4. nap	5. nap
SN-350/A adalék nélkül	2,1	2,3	5,8	6,4	7,9
KA-76	2,6	4,3	9,7	12,1	16,7
KA-73	2,9	3,2	8,6	13,5	18,0
KA-113	0,2	0,4	3,7	4,2	10,1
KA-17	1,8	6,4	6,6	8,0	14,4
KA-55	1,7	2,8	11,7	13,7	15,5
KA-52	0,2	0,3	11,0	13,1	14,8
KA-43	0,2	0,2	0,4	1,0	1,8
KA-45	0,3	0,5	3,7	6,8	10,4

A korróziós vizsgálat eredményei jól szemléltetik hogy jelentős különbségek adódtak a különböző szerkezetű adalékok hatékonyságai között. A polipropilén degradációs termékéből szintetizált adalékok (KA-76 és KA-73) adták a legrosszabb eredményeket. A nagy sűrűségű polietilén hulladék krakkolásával nyert C₃₀₊ frakció felhasználásával előállított KA-113 és KA-17 jelű adalékok közül mindketten a vizsgálat első napján még megfelelő védőhatást mutatott, viszont a második vizsgálati naptól kezdve a KA-17 jelű adalék már rosszabbnak bizonyult. A KA-17 jelű adalék előállításánál reagensként glicerint, a KA-113 jelű adalék előállításánál pedig MEA-t használtam. Valószínű, hogy a glicerinnel készült adalék a két szabad hidroxilcsoport révén jobban kötődhetett a felülethez, mint a MEA-nal előállított és nem engedte kénsavmolekulákat a felülethez, meggátolva így a korróziót. Hasonló jelenséget figyeltem meg a KA-52 és a KA-55 jelű adalékoknál, melyek korróziógátló tulajdonságai az előzőektől is kedvezőbbnek adódott. A polisztirol-polietilén műanyagkeverék termikus degradációja során keletkezett krakktermékek felhasználásával előállított adalékok kedvezőbb tulajdonságai valószínűleg a polimer szerkezetébe beépült, nagyobb szénatomszámmal jellemezhető sztirol oligomerek jobb megkötődési tulajdonságaival magyarázható. A KA-43 és a KA-45 jelű adalékok olyam polimereket szimbolizálnak, melyek előállítása során nem n-decén, hanem sztirol komonomert tartalmazó köztiterméket használtam fel és a termék előállításához glicerint használtam. A nagyobb glicerín molaránnyal (1:2) szintetizált adalék a többihez képest kimagasló korróziógátló hatással rendelkezett a vizsgálati időszak teljes hosszában (KA-43). Míg a másik kisebb mólrányú (KA-45) adalék csak az első 2 napon tudott jelentős korróziógátló hatást kifejteni, és a 3. napon már nem tudta visszaszorítani a korróziót. Ez kapcsolatban állhat azzal a megállapítással, mely szerint a glicerín szabad alkoholos hidroxil csoportjainak is jelentős szerepe van a korróziógátló tulajdonságokban. Ez esetben is látható, hogy a nagyobb glicerín

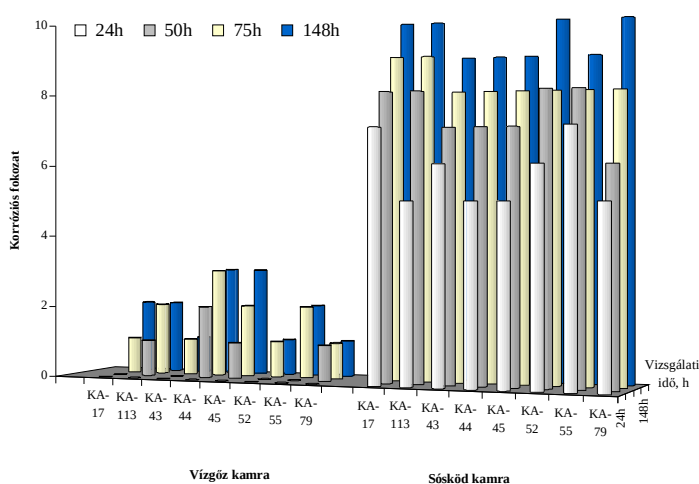
mólaránnyal szintetizált, tehát több szabad alkoholos hidroxil csoportokat tartalmazó, adalék lényegesen kedvezőbb tulajdonságokat mutatott, mint a másik adalék.

Az előzetes szelekció után kiválasztott adalékok hatásvizsgálatát vízgőz és sósköd kamrás korróziós hatásvizsgálatokkal végeztem. A korróziós hatásvizsgálatokra a korábbi tapasztalatok alapján az előállított adalékokból 5 m/m%-os oldatot készítettem SN-350/A jelű alapolajban feloldva. Az előzőleg előkészített (zsírtalanított és homokkal fújt) lemezeket ezekbe az oldatokba mártottam be, majd 4 napos állás után – ami a lemezekre felvitt felesleges bevonat eltávolításához és felülethez való kötődéséhez kellett – tettem be a lemezeket az előkészített kamrákba.

Ezeket a vizsgálati módszereket főleg autóiparban használatos bevonatokhoz használják, ilyen jellegű mintákat még nem vizsgáltak vele, ezért az értékelésem során önálló skálát kellett felállítanom. Az értékelést az alábbi besorolás alapján végeztem. A korrózió mértéke: 0-1% (0 pont), 1% (1 pont), 1-5% (2 pont), 5-10% (3 pont), 10-20% (4 pont), 20-30% (5 pont), 30-40% (6 pont), 40-50% (7 pont), 50% feletti (8 pont).

Az alkalmazott %-os jelölés itt a lemezek felületén létrejött felületi korróziós borítottságot jelenti. Az értékelés során az éleket és a furat körüli területet nem vettem figyelembe, mert a furat körül a felvitt réteg lefolyásából eredő korrózió és a szélek körül kialakuló korrózió erősebb mértékű volt. A vízgőz és sósköd kamrás eredményeket a 4.2. ábra tartalmazza.

Amint az az ábrán is látszik a minták a vízgőzös kamrában is jelentős mértékben tudták csökkenteni a lemezek korróziójának mértékét és 148 óra után a legrosszabb minták is mindössze 3-as korróziós fokozatúak voltak, ami azt jelenti, hogy a felületükön mindössze 5-10%-os mértékben volt megfigyelhető a korrózió. A sósköd kamrás vizsgálatok során a vizsgált minták 50%-a 50 óra után már elérte az 50%-os határt, ami felett nem volt értelme vizsgálatnak. A polisztirol alapanyagból előállított minták többsé-



4.2. ábrat

Sósköd kamra és tartós nedvesmeleg-állandósági (vígőz kamra) korrózió vizsgálat eredményei

ge azonban 75 órát kibírt a kamrában. Ezek az eredmények biztatónak tűnnek a jövő szempontjából.

Az elmondottak alapján megállapítottam, hogy a hulladék műanyagok krakkolása-kor keletkezett $C_{30}+$ frakciókból kiindulva lehetőség van olyan módosított polimerviaszok előállítására, melyek korróziógátló tulajdonságúak. A kiindulási anyagok összetétele és a kifejtett hatás közötti viszony pontos megállapítása, illetve annak optimalítása azonban még további vizsgálatokat igényel. Ennek ellenére az utóbbi fejezetekben bemutatott eredmények biztató alapjai lehetnek egy hulladékokon alapuló, jelentős érték-többlettel rendelkező termékeket előállító ún. „clean” technológia kidolgozásához.

Az előbb bemutatott példák alapján igazoltam, hogy dermedéspontcsökkentő adalékok előállítására a HDPE-A jelű műanyag HDPE-A C_5 - C_{17} és C_{13} - C_{16} szénatomszám-tartománnyal jellemezhető krakkterméke bizonyult alkalmasnak. Gumi-bitumen rendszerekben alkalmazható diszpergens adalékok, illetve korróziógátló bevonatok előállítására pedig a HDPE-A és a PS jelű műanyagok 9:1 arányú keverékének 350°C feletti krakktermékeit lehetett felhasználni.

5. Összefoglalás

Munkám során műanyagok termikus krakkolásával és a termékek további hasznosításának vizsgálatával foglalkoztam. A kísérletek célirányos végzése érdekében áttekin tettem és feldolgoztam a tématerületen íródott tudományos közleményeket, majd ezek értéklelése után határoztam meg célkitűzéseimet.

A termékek jellemzéséhez, összetételének megállapításához, azok újszerűségéből adódóan szükség volt már meglévő analitikai módszerek alkalmazhatóságának vizsgálá tára is. Az egyik volt az olefines kettős kötések eloszlásának jellemzésére alkalmas, infravörös spektroszkópián alapuló vizsgálati módszer, a másik pedig a krakktermékek kéntartalmának meghatározása energiadiszipatív röntgenspektrometriával. Megvizsgál tam, hogy a fenti jellemzők (olefintartalom, kéntartalom) milyen körülmények között ,milyen megbízhatósággal határozhatók meg. Erre azért volt szükség, mert a termékek újszerűségéből adódóan nem találtam olyan olcsó, nagyszámú minta elemzésére alkal mas vizsgálati módszert, mellyel meg tudtam volna határozni a termékek telítetlen szénhidrogén és kéntartalmát. Amennyiben a krakktermékek összetételét gázkromatog ráfiás módszerrel meg tudjuk határozni, a szénhidrogénelegy olefintartalma viszonylag könnyen megbecsülhető. Nehézség elsősorban abban az esetben adódik, amikor a ter mékek bonyolult összetétele miatt nem lehetséges a komponensenkénti azonosítás, vagy amennyiben a különböző olefines kettős kötések tartalmazó vegyületek koncentráció-ját akarjuk meghatározni. Erre adhat megoldást az infravörös spektroszkópia alkalmazá sa, és az infravörös spektrumokban lévő, adott hullámszámmértékekhez tartozó sávinten zításokon alapuló vizsgálati módszer. A vizsgálati módszer eredményeit gázkromatog ráfiás mérési eredményekkel összehasonlítva jól korreláló eredményeket kaptam. A műanyagok termikus és termo-katalitikus krakkolásával nyert termékek egyik előnye, hogy belőlük a kiindulási anyagok megfelelő megválasztásával kén és szennyezőanyag mentes (<10ppm) vagy igen alacsony (<30ppm) kén és szennyezőanyag tartalmú szén hidrogén frakciók állíthatók elő. Másrésről viszont amennyiben a kiindulási műanyag ok szennyezettek, a termékek kéntartalma 1000 sőt 10000ppm nagyságrendű is lehet. A krakktermékekkel kapcsolatban tehát egyszerre jelentkezik igény az alacsony és a ma gas koncentrációtartományokban való vizsgálatok végzésére. Megvizsgáltam, hogy a krakkolással nyert motorhajtóanyag jellegű szénhidrogénfrakciók alacsony kéntartalma EDXRFS analitikai módszerrel milyen körülmények között határozható meg. A vizsgá latok eredményeit összehasonlítottam más analitikai módszerrel mért eredményekkel is.

Kimutattam, hogy megfelelő összetételű standardok felhasználásával az EDXRFS vizsgálati módszer alkalmasnak bizonyulhat az igen alacsony kéntartalommal rendelkező krakkolástermékek analitikai vizsgálatára, a módszerrel reprodukálhatóan és más analitikai módszerekkel összehasonlítva jó korrelációval lehet a minták a kéntartalmát meghatározni. Bizonyítottam, hogy EDXRFS készülékkel a kéntartalmat mind 50, sőt 10ppm alatti mind pedig 1000ppm feletti koncentrációtartományban egyaránt reprodukálhatóan lehet meghatározni. Mindehhez kimértem azokat az ideális vizsgálati paramétereket (gerjesztőfeszültség, áramerősség, vizsgálati idő, mátrix, stb.), melyek alkalmazásával a módszer a legjobban alkalmazható.

A krakkolás során keletkezett termékek tulajdonságait az alkalmazott kísérleti paraméterek (hőmérséklet, tartózkodási idő stb.) nagymértékben befolyásolta. A hőmérséklet és a tartózkodási idő növelésével az illékony termékek hozama jelentősen növekedett. Kimutattam, hogy a kiindulási hulladék összetétele szintén jelentős hatással volt a termékek hozamára és összetételére. Így például HDPE-A/PS elegy krakkolásánál az illékony termékek hozama lényegesen nagyobb volt, mint a műanyagok bomlásának aktiválási energiái és a műanyagkeverék összetételének ismeretében számított elméleti hozam. Ennek azért is nagy jelentősége lehet, mert bebizonyosodott, hogy a műanyagkeverékek összetételében található egy optimumnak tekinthető arány, melynél az értékesebb komponensek koncentrációjának jelentős növekedése tapasztalható, és a termékek összetétele sem módosul kedvezőtlen irányába. Az eredmények azt is megmutatták, hogy nagy jelentősége van a műanyagok szelektív gyűjtésének és a reaktorba beadagolt anyagok összetételének, mivel az a termékminőséget nagyban befolyásolja.

Vizsgálataim során kimutattam azt is, hogy az alkalmazott kereskedelmi, természetes eredetű vagy használt katalizátorok nemcsak a termékek szénláncának vázizomerizációját, hanem a bennük található olefinek kettős kötéseinek izomerizációját is okozták, amire az áttekintett közleményekben eddig nem találtam utalást. Az α -helyzetű kettős kötések kb. 70%-ban a lánc belsejébe helyeződtek át. Ennek mértéke a katalizátorok koncentrációjának növelésével egyre nagyobb lett. Ugyanakkor különbségek adódtak az alkalmazott katalizátorok által kifejtett hatást tekintve, mivel a kereskedelmi HZSM-5 és az egyensúlyi FCC katalizátorok olefines kettős kötést izomerizáló aktivitása átlagosan 6% volt nagyobb, mint az olcsó, természetes klinoptilolité.

Megállapítottam, hogy a katalizátorok krakkolást elősegítő hatása szoros kapcsolatban van a katalizátorok átlagos szemcseméretével is. Eddigi kutatások során szinte kizá-

rólagos jelleggel csak a katalizátor fajlagos felületei és a termékek tulajdonságai között kerestek összefüggést. Kimutattam, hogy a katalizátorok fajlagos felületei mellett, az átlagos szemcseméretnek is jelentős hatása van a krakkolás konverziójára. Az összefüggésekből arra következtettem, hogy ennek oka elsősorban sztérikus gátlásra vezethető vissza és a különbségek a katalizátor különböző méretű szemcséin lejátszódó transzportfolyamatok sebességeiben voltak. A kisebb szemcsék ugyanis szorosabban tudtak elhelyezkedni, így kisebb volt a szilárd-folyadék határréteg vastagsága is, vagyis a diffúziós úthossz csökkenése miatt csökkent a transzportfolyamatok gátló hatása. A kialakult termékek szerkezetére a szemcseméretnek hasonló mértékű hatását nem tudtam megfigyelni, vagyis a mikropórusos felületen lejátszódó reakciók (pl. izomerizáció) konverziójában nem volt változás tapasztalható. Ezt az is alátámasztja, hogy az őrléssel jelentősen nem változott a katalizátor pórusszerkezete. A kisebb átlagos szemcseméretű katalizátorokon a hosszabb láncú molekulákat eredményező reakciók játszódtak le nagyobb konverzióval, ez volt az oka az illékony termékhozam jelentős növekedésének, de mivel a katalizátorok pórusszerkezete jelentősen nem változott az őrlési művelet hatására, a termékek szerkezete nem módosult.

A vizsgált katalizátorok fajlagos felületei mellett, átlagos szemcseméretük is jelentős hatása van a krakkolás konverziójára. Az átlagos szemcseméret egy nagyságrenddel való csökkentése jelentősen, 18-20%-kal növelte a krakkolás konverzióját. Az összefüggésekből arra következtettem, hogy ennek oka elsősorban sztérikus gátlásra vezethető vissza és a növekedést a katalizátor különböző méretű szemcséin lejátszódó transzportfolyamatok sebességének különbségei okozták. A kisebb szemcsék ugyanis szorosabban helyezkedtek el, vagyis a diffúziós úthossz csökkenése miatt csökkent a transzportfolyamatok gátló hatása. A kialakult termékek szerkezetére a szemcseméretnek hasonló mértékű hatása nem volt, vagyis a makro- és a mikropórusos felületeken lejátszódó reakciók konverziójának arányaiban volt változás tapasztalható. Ezt az is alátámasztja, hogy az őrléssel jelentősen nem változott a katalizátor pórusszerkezete. A kisebb átlagos szemcseméretű katalizátorokon a hosszabb láncú molekulákat eredményező reakciók játszódtak le nagyobb konverzióval, ez volt az oka az illékony termékhozam jelentős növekedésének, de mivel a katalizátorok pórusszerkezete jelentősen nem változott az őrlési művelet hatására, a termékek szerkezete sem módosult.

Számításokkal igazoltam, hogy megfelelő hőmérsékleti korrekciók alkalmazásával lehetőség van a szakaszos és a folyamatos krakkolásnál lejátszódó reakciók egyazon

kinetikai modellel történő leírására. A csőreaktor hőmérsékleti terének számításához szükséges hőátadási tényező átlagos értékének becslésére az (5.1.) egyenletet alkalmaztam, mely a *Lyon* által, közölt egyenlet általam módosított változata.

$$\frac{aD}{f} = 8 + 0,035 \cdot \left(\frac{D \cdot G \cdot c}{f} \right)^{0,9} \quad (5.1.)$$

A csőreaktor hőmérsékleti teréből származtatott átlagos hőmérsékletek felhasználásával kimutattam, hogy a hasonló tulajdonságokkal rendelkező termékek keletkezését eredményező bomlási reakciók mindkét esetben hasonló kinetika szerint mennek végbe. A szakaszos reaktorban végzett kísérletekből számított reakciókinetikai paraméterek felhasználásával kiszámítottam, hogy hasonló reakciókat feltételezve folyamatos esetben milyen termékhozamok várhatóak, majd a számított és a mért értékeket összehasonlítottam egymással. Amennyiben az átlagos hőmérsékletet a hőmérsékleti tér pontjainak számtani közepeként definiáltam a számított és a mért értékek jó korrelációja csak alacsony hőmérsékleteknél állt fenn. Figyelembe véve azt, hogy a reakció sebessége a hőmérséklettel exponenciális függvény szerint változik (5.2.) egyenlet, az eredmények jó korrelációja ($r > 0,98\%$) nagyobb hőmérséklet-tartományba is kiterjeszthető volt. Ekkor a számított és a mért értékek közötti különbségek a 10%-ot meghaladó értékekről 5% alatti értékekre csökkentek.

$$T = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n 275,7 \cdot \exp(0,00101 \cdot T_i) \quad (5.2.)$$

A folyamatos krakkoláskor keletkezett középpárlat összetételét a kiindulási anyagok összetétele polietilén-polisztirol és polipropilén-polisztirol keverékeknél nem befolyásolta jelentősen. Így a folyamatos krakkoláskor keletkezett középpárlat tulajdonsága a vizsgált anyagok összetételétől a vizsgált koncentrációtartományokban függetlenné tehető. Például polietilén és polisztirol elegyének folyamatos, termikus krakkolásakor a polisztirol koncentrációjának 0 és 20% közötti változtatása az átlagos molekulatömeget csak 4%-kal, a cetánszámot 6%-kal, a n-paraffintartalmat 2%-kal változtatta. A jelenség magyarázata abban keresendő, hogy a desztillációval olyan forráspont-tartományú frakciókra tudtam a krakktermékeket szétválasztani, melyeknél a középpárlatok felhasználási tulajdonságait a forráspontviszonyok miatt a kiindulási anyagok jelentősen nem befolyásolták. A tulajdonságokat módosító polisztirol krakktermékei ugyanis a középpárlattól könnyebb frakciókban dúsultak fel.

Mérési eredményeimmel bizonyítottam, hogy krakkolás termékei mind energetikai, mind pedig adalékkémiai célokra hasznosíthatók, a könnyű termékek és a krakkmaradékok további feldolgozására egyaránt lehetőség van. A műanyagok krakkolásával nagy energiatartalmú, gyakorlatilag kén- és nitrogénmentes vagy alacsony kén- és nitrogéntartalmú termékek állíthatók elő, melyek a hagyományos kőolajfinomítói anyagáramokba kis kockázattal integrálhatók. Más részről kihasználva az enyhe krakkolás nyújtotta előnyöket (pl. nagy olefintartalmú termékfrakciók) megvizsgáltam, hogy a krakkolás nagy olefintartalmú frakciói milyen körülmények között alkalmazhatók adalékok előállításra és milyen a belőlük keletkezett adalékok hatása. Három különböző hatású adalékot állítottam elő: dermedéspontcsökkentő és folyásjavító bifunkciós adalékot, gumi-bitumen rendszerekben alkalmazható diszpergens adalékot és korróziógátló bevonatot. Az adalékszintézis köztitermékeit minden esetben maleinsavanhidrid és olefin oldószeres kopolimerizációjával állítottam elő. Kimutattam, hogy mind a krakkolás könnyű, mind a nagyobb molekulatömegű frakciói alkalmasak adalékok előállításra. Dermedéspontcsökkentő és folyásjavító adalékok előállításához a nagy sűrűségű polietilén folyamatos reaktorban keletkezett krakktermékének C_{10} - C_{20} frakcióit használtam fel. Eredményeim azt mutatták, hogy megfelelő kiindulási anyagok és származékképző vegyületek alkalmazásával a szintetikus anyagokból előállított anyagokkal összemérhető hatékonysággal rendelkező adalékok voltak előállíthatók. A krakktermékek alkalmazásával így jelentősen csökkenthető ezen adalékok előállítási költsége is. A diszpergens hatású adalékok és a korróziógátló bevonatok előállításánál a krakkolás C_{30+} frakcióit használtam fel kiindulási anyagként. Polietilén és polisztirol elegy 90:10 tömegarányú krakktermékeiből olyan kopolimereket tudtam előállítani, melyből utólagos reakciókkal korróziógátló bevonat és gumi-bitumen rendszerekben alkalmazható diszpergens adalék volt előállítható. Az eljárások kombinációjával tehát a rugalmas és teljes hasznosítást lehet elérni, vagyis egy hulladékokat feldolgozó hulladékmentes technológia valósítható meg.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] R.F. Paturi: A technika krónikája, *Officina Nova* (1991)
- [2] K. Winnacker, L. Küchler: Kémiai technológia II., *Műszaki Könyvkiadó* (1963)
- [3] H. Rappaport: Polyethylene 2003: Petrochemicals, pellets and packaging one universal market, *Hydrocarbon Processing*, **77-80** (2003)
- [4] F. Szabó: A világ műanyagipara, *Műanyag és Gumi*, **38(1)**, 3-10 (2001)
- [5] F. Szabó: Magyarország műanyagipara, *Műanyag és Gumi*, **38(7)**, 154-162 (2001)
- [6] F. Szabó: A hőre lágyuló tömeg műanyagok piaci helyzete, *Műanyag és Gumi*, **39(10)**, 321-325 (2002)
- [7] S. Nemes: A műanyag hulladékok kezelésének helyzete és kilátásai. *Műanyag és Gumi*, **39(11)**, 364-370 (2002)
- [8] Bernd, Heinz, Heribert: Tulajdonságok javítása hosszú üvegszál erősítéssel a hőre lágyuló műanyagok példáján, *Műanyag és gumi*, **41(1)**, 14-23 (2004)
- [9] Plastic Bottle Recycling in the UK, *WRAP* (March, 2002)
- [10] An Analysis of Plastic Consumption and Recovery in Western Europe 2000. *APME* (Spring, 2002)
- [11] An Analysis of Plastic Consumption and Recovery in Western Europe 2001/2. *APME* (Summer, 2003)
- [12] Plastic packaging consumption waste and recycling (September, 1996) Information System on Plastic
- [13] T. Nelson: Waste Management in Europe, European Overview 2000 Data, *Sofres for APME* (March, 2002)
- [14] <http://www.wastechange.com/>
- [15] <http://www.recycle.de/>
- [16] <http://www.eupc.org>
- [17] <http://www.ccip.fr/bourse-des-dechets/>
- [18] <http://www.wastexchange.co.uk/welcome.htm>
- [19] <http://www.wrap.org.uk/>
- [20] <http://www.reststoffenbeurs.nl>
- [21] <http://www.waste2b.com/france/loc/html/home/>
- [22] <http://cig.bre.co.uk/connet/mie/>
- [23] <http://www.pre.nl/>
- [24] <http://www.foe.co.uk/>
- [25] <http://www.census.gov/ipc/www/img/worldpop.gif>
- [26] <http://europa.eu.int/scadplus/leg/en/s15002.htm>
- [27] <http://www.defra.gov.uk/environment/waste/strategy/part2/html/6.htm>
- [28] <http://www.akzonobel.com/bc/cf1221p1.htm>
- [29] <http://www.b.shuttle.de/rn/sae/waste/neu.htm>
- [30] http://www.ecologycenter.org/plastics/report1996/report1996_toc.html
- [31] www.apme.org
- [32] http://www.remadekernow.co.uk/plastics_report.pdf
- [33] A. Tukker: Grootschalige thermo-chemische verwerking van kunststofval, *TNO report (93-381)* (1993-94)
- [34] A. Tukker: Chemical Recycling of Plastic Waste (PVC and other resins), *TNO report (STB-99-55)* (1999)
- [35] A. Tukker: Best Practices for the Mechanical Recycling of Post-user Plastics: Appendices, *TNO report for APME* (2000)
- [36] A. Tukker: Comparing feedstock recycling of plastics waste to mechanical recycling methods, *TNO report* (2002)
- [37] P. T. Williams, R. Bagri: Aromatic Hydrocarbons from the Catalytic Pyrolysis of Polypropylene Plastic Waste. *Feedstock Recycling of Plastics & Other Innovative Plastics Recycling Techniques ISFR' 2002*, Ostend, Belgium, September 8-11 (2002)
- [38] I. Sartorius: Development Plastics Manufacturing Industry in Europe, *ICS-UNIDO Conference*, Trieste, Italy, September 5-6 (2002)
- [39] J. Aguado, D.P. Serrano: Feedstock Recycling of Plastic Wastes (J. H. Clark ed.), *RSC, Cambridge* (1999)
- [40] L. Stranke, Z. Funke: Stoffliches Verwerten gemischer Kunstoffabfälle, *Technische Rundschau* (1993)
- [41] L. Füzes: Műanyagok anyag- és technológia kiválasztás, *Bagolyvár Könyvkiadó*, (1994)
- [42] I. Boustead: Eco-profiles of the European Plastics Industry Report 10: *Polymer Conversion* (1997)
- [43] V. Matthews: Life Cycle Assessment, LCA and the PET Bottle (1998)
- [44] Report of the Berkeley Plastics Task Force (1996)

- [45] M. Heyde, M. Kremer: Recycling and recovery of plastics from packagings in domestic waste, LCA-type analysis of different strategies (1999)
- [46] Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (IVV), Freising, *LCA Documents*, **5** (1999)
- [47] F. Pinto, P. Costa, I. Gulyurtulu, I. Cabrita: Pyrolysis of plastic waste 2. Effect of catalyst on product yield, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 57-71 (1999)
- [48] N. Miskolczi, L. Bartha, Gy Deák, B. Jóver and D. Kallo, Kinetic model of the chemical recycling of waste polyethylene into fuels, *Process Safety and Environmental Protection*, **82**, 223-229 (2004)
- [49] J.-S. Kim, W.-Y. Lee., S.-B. Lee, S.-B. Kim, K.-J. Choi, Degradation of polystyrene waste over base promoted Fe catalysts, *Catalysis Today*, **87**, 59-68 (2003)
- [50] T. Masuda, H. Kuwahara, S. R. Mukai, K. Hashimoto, Production of high quality gasoline from waste polyethylene derived heavy oil over Ni-REY catalyst in steam atmosphere: *Chemical Engineering Science*, **54**, 2773-2779 (1999)
- [51] 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**, 383-398 (2003)
- [52] M.A. Uddin, K. Koizumi, K. Murata and Y. Sakata, Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil, *Polymer Degradation and Stability*, **56**, 37-44 (1997)
- [53] S. Z. Seddegi, U. Budrthumal, A.A. Al-Arfaj, A. M. Al-Amer, S.A.I. Barri, Catalytic cracking of polyethylene over all-silica MCM-41 molecular sieve, *Applied Catalysis A*, **225**, 167-176 (2002)
- [54] Y. Sakata, M. A. Uddin, A. Muto, Y. Kanada, K. Koizumi, K. Murata, Catalytic degradation of polyethylene into fuel oil over mesoporous silica (KFS-16) catalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **43**, 15-25 (1997)
- [55] R. van Grieken, D.P. Serrano, J. Aguado, R. Garcya, C. Rojo, Thermal and catalytic cracking of polyethylene under mild conditions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58-59**, 127-142 (2001)
- [56] P.A. Jalil, Investigations on polyethylene degradation into fuel oil over tungstophosphoric acid supported on MCM-41 mesoporous silica, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **65**, 185-195 (2002)
- [57] E.-Y. Hwang, J.-R. Kim, J.-K. Choi, H.-C. I Woo, D.-W. Park, Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **62**, 351-364 (2002)
- [58] J. Gonzalez, C. Albano, M. Ichazo, M. Hernandez, R. Sciamanna, Analysis of thermogravimetric data of blends of polyolefins with calcium carbonate treated with Lica 12, *Polymer Degradation and Stability*, **73**, 211-224 (2001)
- [59] A. Garforth, S. fiddy, Y.-H. Lin, A. Ghanbari-Siakhali, P.N. Sharratt, J. Dwyer, Catalytic degradation of high density polyethylene: An evaluation of mesoporous and microporous catalysts using thermal analysis, *Thermochimica Acta*, **294**, 65-69 (1997)
- [60] Marcilla, A. Gómez, J.A. Reyes-Labarta, A. Giner, F. Hernández, Kinetic study of polypropylene pyrolysis using ZSM-5 and an equilibrium fluid catalytic cracking catalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **68-69**, 467-480 (2003)
- [61] Marcilla, A. Gómez, J.A. Reyes-Labarta, A. Giner, Catalytic pyrolysis of polypropylene using MCM-41: kinetic model, *Polymer Degradation and Stability*, **80**, 233-240 (2003)
- [62] V. J. Fernandes, A. S. Araujo, G. J. T. Frenandes, Catalytic degradation of polyethylene evaluated by GC, *Journal of Thermal Analysis*, **49**, 255-260 (1997)
- [63] C. Breen, M. Last Philip, S. Taylor, P. Komadel, Synergic chemical analysis – the coupling of TG with FTIR, MS and GC-MS 2. Catalytic transformation of the gases evolved during the thermal decomposition of HDPE using acid-activated clays, *Thermochimica Acta*, **363**, 93-104 (2000)
- [64] F.J. Mastral, E. Esperanza, C. Berruero, M. Juste, J. Ceamanos, Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air-nitrogen mixture, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**, 1-17 (2003)
- [65] P. N. Sharratt, Y.-H. Lin, A. A. Garforth and J. Dwyer, Investigation of the Catalytic Pyrolysis of High-density Polyethylene over a HZSM-5 Catalyst in a Laboratory Fluidized-Bed Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 5118-5124 (1997)
- [66] A. Garforth, Y. -H. Lin, P. N. Sharratt and J. Dwyer, Production of hydrocarbons by catalytic degradation of high density polyethylene in a laboratory fluidised-bed reactor, *Applied Catalysis A*, **169**, 331-342 (1998)
- [67] S. Ali, A.A. Garforth,, D.H. Harris, D.J. Rawlence, Y. Uemichi, Polymer waste recycling over “used” catalysts, *Catalysis Today*, **75**, 247-255 (2002)

- [68] Y.-H. Lin, W.-H. Hwu, M.-D. Ger, T.-F. Yeh, J. Dwyer, A combined kinetic and mechanistic modelling of the catalytic degradation of polymers, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **171**, 143–151 (2001)
- [69] Z. Gao, I. Amasaki, M. Nakada, A thermogravimetric study on thermal degradation of polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **67**, 1-9 (2003)
- [70] J. Yang, R. Mirand, C. Roy, Using the DTG curve fitting method to determine the apparent kinetic parameters of thermal decomposition of polymers, *Polymer Degradation and Stability*, **73**, 455–461 (2001)
- [71] D. M. Bate, R. S. Lehrle, Kinetic measurements by pyrolysis-gas chromatography, and examples of their use in deducing mechanisms, *Polymer Degradation and Stability*, **53**, 39-44 (1996)
- [72] M. López-Manchadó, L. Torre, L. M. Kenny, Kinetic analysis of the thermal degradation of PP-EPDM blends, *Rubber Chemistry and Technology*, **23**, 73-84 (2002)
- [73] L. Ballice, R. Reimert, Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of polypropylene (PP), atactic-polypropylene (APP) and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis, *Chemical Engineering and Processing*, **41**, 289-296 (2002)
- [74] Y.-S. Cho, M.-J. Shim, S.-W. Kim, Thermal degradation kinetics of PE by Kissinger Equation, *Materials Chemistry and Physics*, **52**, 94-97 (1998).
- [75] J.H. Chan and S.T. Balke, The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses, *Polymer Degradation and Stability*, **57**, 135-149 (1997)
- [76] R. Navarro, L. Torre, J. M. Kenny and A. Jiménez, Thermal degradation of recycled polypropylene toughened with elastomers, *Polymer Degradation and Stability*, **82**, 279-290 (2003)
- [77] Y.-H. Lin, P.N. Sharratt, A.A. Garfóhrt, J. Dwyer, Deactivation of US-Y zeolite by coke formation during the catalytic pyrolysis of high density polyethylene, *Thermochemica Acta*, **294**, 45-50 (1997)
- [78] R. Miranda, J. Yang, C. Roy, C. Vasile, Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC I. Kinetic study, *Polymer Degradation and Stability*, **72**, 469–491 (2001)
- [79] N. Horvat, F. T. T. Ng, Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel, *Fuel*, **78**, 459-470 (1999)
- [80] W. C. McCaffrey, M. R. Kamal, D. G. Cooper, Thermolysis of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, **47**, 133-139 (1995)
- [81] J. H. Chan and S. T. Balke, The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part II. Time-temperature superposition, *Polymer Degradation and Stability*, **57**, 127-134 (1997)
- [82] K. Takuma, Y. Uemichi, A. Ayame, Product distribution from catalytic degradation of polyethylene over H-gallosilicate, *Applied Catalysis A*, **192**, 273–280 (2000)
- [83] J. H. Chan and S. T. Balke, The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part II. Time-temperature superposition, *Polymer Degradation and Stability*, **57**, 113-125 (1997)
- [84] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, New York (1966)
- [85] K. Murata, Y. Hirano, Y. Sakata, Md. A. Uddin, Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **65**, 71–90 (2002)
- [86] R. Aguado, M. Olazar, B. Gaisán, R. Prieto, J. Bilbao, Kinetics of polystyrene pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *Chemical Engineering Journal*, **92**, 91–99 (2003)
- [87] T. Moriya, H. Enomoto, Characteristics of polyethylene cracking in supercritical water compared to thermal cracking, *Polymer Degradation and Stability*, **65**, 373-386 (1999)
- [88] A. Karaduman, E. H. Simsek, B. Cicek, A. Y. Bilgesu, Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **62**, 273–280 (2002)
- [89] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, Mechanism and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **50**, 77-101 (1999)
- [90] W. Kaminsky, B. Schlesselmann and C. M. Simon, Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas, *Polymer Degradation and Stability*, **53**, 189-197 (1996)
- [91] N. Miskolczi, L. Bartha, G. Deák and B. Jóver, Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons, *Polymer Degradation and Stability*, *In Press, Corrected Proof, Available online*, **28**, (2004)
- [92] F. J. Mastral, E. Esperanza, C. Berrueto, M. Juste, J. Ceamanos, Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air-nitrogen mixture, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**, 1-17 (2003)
- [93] D.P. Serrano, J. Aguado1, J.M. Escola, Catalytic conversion of polystyrene over HMCM-41, HZSM-5 and amorphous SiO₂–Al₂O₃: comparison with thermal cracking, *Applied Catalysis B: Environmental*, **25**, 181–189 (2000)
- [94] G. de la Puente, C. Klocker, U. Sedran, Conversion of waste plastics into fuels Recycling polyethylene in FCC, *Applied Catalysis B: Environmental*, **36**, 279–285 (2002)

- [95] S. Kargöz, J. Yanik, S. Ucar, M. Saglam, C. Song. Catalytic and thermal degradation of high-density polyethylene in vacuum gas oil non-acidic and acidic catalysts, *Applied Catalysis A: General* **242**, 51-62 (2003)
- [96] G. Audisio, F. Bertini, P. L. Beltrame, Catalytic degradation of polyolefins, *Makromol Chem., Macromol. Symp.* **57**, 191-209 (1992)
- [97] J. Schirmer, J.S. Kim, E. Klemm, Catalytic degradation of polyethylene using thermal gravimetric analysis and a cycled-spheres-reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **60**, 205-217 (2001)
- [98] Y. Uemichi, Y. Makino, T. Kanazuka, Degradation of polyethylene to aromatic hydrocarbons over metal-supported activated carbon catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **14**, 331-344 (1989)
- [99] H. Ukei, T. Hirose, S. Horikawa, Y. Takai, M. Taka, N. Azuma, A. Ueno, Catalytic degradation of polystyrene into styrene and a design of recyclable polystyrene, with dispersed catalysts, *Catalysis Today* **62** 67-75 (2000)
- [100] US 4,822,573
- [101] EP 0,276,081
- [102] US 5,414,169
- [103] US 5,504,267
- [104] US 536,919
- [105] US 5,321,174
- [106] US 5,315,055
- [107] US 5,504,267
- [108] US 5,414,169
- [109] US 5,364,995
- [110] US 5,286,374
- [111] US 5,744,668
- [112] EP 567,292
- [113] US 5,364,995
- [114] US 5,326,919
- [115] US 5,639,937
- [116] EP 0,236,701
- [117] V. J. Fernandes Jr; A. S. Araujo; G. J. T. Frenandes: Catalytic degradation of polyethylene evaluated by GC, *Journal of Thermal Analysis* **49** 125-131 (1997)
- [118] G. Manos; A. Garforth, John Dwyer: Catalytic Degradation of High-Density Polyethylene over Different Zeolitic Structures, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** 1642-1641 (2000)
- [119] D. M. Bate; R. S. Lehrle: Kinetic measurements by pyrolysis-gas chromatography, and examples of their use in deducing mechanisms, *Polymer Degradation and Stability* **53** (1996)
- [120] J. Walendziewski: Engine fuel derived from waste plastics by thermal treatment, *Fuel* **81** 473-481 (2002)
- [121] A. Karaduman, E. H. Simsek, B. Cicek, A. Y. Bilgesu: Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **62** 273-280 (2002)
- [122] A. Karaduman, E.H. Simsek, B. Cicek, A.Y. Bilgesu: Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **60** 179-186 (2001)
- [123] F. Pinto, P. Costa, I. Gulyurtlu, I. Cabrita: Pyrolysis of plastic wastes 2. Effect of catalyst on product yield, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **51** 57-71 (1999)
- [124] T. Faravelli, M. Pinciroli, F. Pisano, G. Bozzano, M. Dente, E. Ranzi: Thermal degradation of polystyrene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **60** 103-121 (2001)
- [125] F. Bertini, G. Audisio, J. Kiji, M. Fujita: Thermal degradation of alkyne-containing polystyrenes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **68** 61-81 (2003)
- [126] Z. Dolezal, V. Pacakova, J. Kovarova: The effects of controlled aging and blending of low- and high-density polyethylenes, polypropylene and polystyrene on their thermal degradation studied by pyrolysis gas chromatography, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **57** 177-185 (2001)
- [127] S.-Y. Lee, J.-H. Yoon, J.-R. Kim, D.-W. Park: Degradation of polystyrene using clinoptilolite catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **64** 71-83 (2002)
- [128] J.-S. Kim, W.-Y. Lee, S.-B. Lee, M.-J. Choi: Degradation of polystyrene waste over base promoted Fe catalysts, *Catalysis Today* **87** 59-68 (2003)
- [129] J. Walendziewski, M. Steininger: Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines, *Catalysis Today* **65** 323-330 (2001)
- [130] S.Y. Lee, J.H. Yoon, J.R. Kim, D.W. Park: Catalytic degradation of polystyrene over natural clinoptilolite zeolite, *Polymer Degradation and Stability* **74** 297-305 (2001)
- [131] M. A. Wddin, K. Koizumip, K. Murata, Y. Sakata: Thermal structurally and catalytic degradation of different types of polyethylene into fuel oil, *Polymer Degradation and Stability* **56** 37-44 (1997)
- [132] W. Jerome Sterling, Katherine S. Walline, Benjamin J. McCoy: Experimental study of polystyrene thermolysis to moderate conversion, *Polymer Degradation and Stability* **73** 75-82 (2001)

- [133] G. Madras, S. Kumar, S. Chattopadhyay: Continuous distribution kinetics for ultrasonic degradation of polymers, *Polymer Degradation and Stability* **69** 73-78 (2000)
- [134] C. Westphal, C. Perrot, S. Karlsson: Py-GC/MS as a means to predict degree of degradation by giving microstructural changes modelled on LDPE and PLA, *Polymer Degradation and Stability* **73** 281-287 (2001)
- [135] T. Moriya, H. Enomoto: Characteristics of polyethylene cracking in supercritical water compared to thermal cracking, *Polymer Degradation and Stability* **65** 373-386 (1999)
- [136] S.O. Hana, D. W. Lee, O. H. Han: Thermal degradation of crosslinked high density polyethylene, *Polymer Degradation and Stability* **63** 237-243 (1999)
- [137] T. Koshiduka, T. Ohkawa, K. Takeda: Computer simulation of thermal degradation of poly(butylene terephthalate) and analytical problems of terephthalic acid in scission products, *Polymer Degradation and Stability* **79** 1-11 (2003)
- [138] J.W. Park, S. O. Cheon, H.P. Lee, H.T. Kim, K.O. Yoo: A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method, *Polymer Degradation and Stability* **67** 535-540 (2000)
- [139] J. Yanga, R. Mirandab, C. Roy: Using the DTG curve getting method to determine the apparent kinetic parameters of thermal decomposition of polymers, *Polymer Degradation and Stability* **73** 455-461 (2001)
- [140] A. Dawood, K. Miura: Pyrolysis kinetics of g-irradiated polypropylene, *Polymer Degradation and Stability* **73** 347-354 (2001)
- [141] Zhiming Gao, Tsuyoshi Kanekoa, Iwao Amasakib, Masahiro Nakada: A kinetic study of thermal degradation of polypropylene, *Polymer Degradation and Stability* **80** (2003) 269-274
- [142] Z. Gaoa, I. Amasaki, T. Kanekoa, M. Nakada: Calculation of activation energy from fraction of bonds broken for thermal degradation of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability* **81** 125-130 (2003)
- [143] T. Faravelli, G. Bozzano, C. Scassa, M. Perego, S. Fabini, E. Ranzi, M. Dente: Gas product distribution from polyethylene pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **52** 87-103 (1999)
- [144] R. Bagri, P. T. Williams: Catalytic pyrolysis of polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **63** 29-41 (2002)
- [145] P. E. Savage: Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **54** 109-126 (2000)
- [146] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, E. Garagorri: Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **58-59** 789-801 (2001)
- [147] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller: Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **48** 93-109 (1999)
- [148] R. Font, I. Aracil, A. Fullana, I.M. Gullo, J.A. Conesa: Semi volatile compounds in pyrolysis of Polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **68** 599-611 (2003)
- [149] Y. Sakata, M.A. Uddin, A.Muto, Y. Kanada, K. Koizumi, K. Murata: Catalytic degradation of polyethylene into fuel oil over mesoporous silica (KFS-16) catalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **43** 15-25 (1999)
- [150] L. Ballice: A kinetic approach to the temperature-programmed pyrolysis of low- and high-density polyethylene in a fixed bed reactor: determination of kinetic parameters for the evolution of *n*-paraffins and 1-olefins, *Fuel* **80** 1923-1935 (2001)
- [151] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N.S. Allen, E. Fontan: Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **147** 213-224 (2002)
- [152] A.S.F. Santos, R.C. Santana, J.A.M. Agnelli, S. Manrich: Degradation of HDPE and PP Klends Deriving from Municipal Plastics Waste (MPW), *Polymer Recycling* **6**, 57-61 2001
- [153] R.R. Gudetti, R. Knight, E.D. Grossmann: Depolymerization of Polypropylene in an Induction-Coupled Plasma (ICP) Reactor, *Ind.Eng.Chem.Res.* **39** 1147-1176 (2000)
- [154] C. Jia, S. Rohani, A. Jutan: FCC unit modeling, identification and model predictive control, a simulation study, *Chemical Engineering and Processing* **42** 311-325 (2003)
- [155] S.-W. Kim, Y.-S. Cho, M.-J. Shim: Thermal degradation kinetics of PE by the Kissinger equation, *Materials Chemistry and Physics* **52** 94-97 (1998)
- [156] P. Carniti, A. Gervasini: Thermogravimetric study of the kinetics of degradation of polypropylene with solid catalysts, *Thermochimica Acta* **379** 51-58 (2001)
- [157] T. Bhaskara, M.A. Uddin, A. Muto, Y. Sakataa, Y. Omurac, K. Kimurad, Y. Kawakamid: Recycling of waste lubricant oil into chemical feedstock or fuel oil over supported iron oxide catalysts, *Fuel* **83** 9-15 (2004)
- [158] L. Sørum, M.G. Grønli, J.E. Hustad: Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes, *Fuel* **80** 1217-1227 (2001)

- [159] K. Liu, W.-P. Pan, J.T. Riley: A study of chlorine behavior in a simulated fluidized bed combustion system, *Fuel* **79** 1115–1124 (2000)
- [160] S. Karagoza, T. Karayildirim, S. Ucara, M. Yukselc, J. Yanik: Liquefaction of municipal waste plastics in VGO over acidic and non-acidic catalysts, *Fuel* **82** 415–423 (2003)
- [161] N. Lingaiah, Md. A. Uddin, A. Muto, T. Imai Y. Sakata: Removal of organic chlorine compounds by catalytic dehydrochlorination for the refinement of municipal waste plastic derived oil, *Fuel* **80** 1901–1905 (2001)
- [162] Z. Gao, I. Amasaki, M. Nakada: A thermogravimetric study on thermal degradation of polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **67** 1–9 (2003)
- [163] H.S. Kim, W. Kaminsky, B. Schlesselmann: Pyrolysis of a fraction of mixed plastic wastes depleted in PVC, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **41** 365–371 (2001)
- [164] T. Bhaskar, Md. A. Uddin, K. Murai, J. Kaneko, K. Hamano, T. Kusaba, A. Muto, Y. Sakata: Comparison of thermal degradation products from real municipal waste plastic and model mixed plastics, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **70** 579–587 (2003)
- [165] M. Day, J.D. Cooney, C. Touchette-Barrette, S.E. Sheehan: Pyrolysis of mixed plastics used in the electronics industry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **52** 199–224 (1999)
- [166] R. Miranda, J. Yang, C. Roy, C. Vasile: Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC I. Kinetic study, *Polymer Degradation and Stability* **72** 469–491 (2001)
- [167] Y. Sakata, M. A. Uddin, K. Koizum, K. Mura: Thermal degradation of polyethylene mixed with poly(vinyl chloride) and poly(ethyleneterephthalate) *Polymer Degradation and Stability* **53** 111–117 (1996)
- [168] W. Kaminsky, B. Schlesselmann, C. M. Simon: Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas, *Polymer Degradation and Stability* **53** 189–197 (1996)
- [169] A.G. Buekens, H. Huang: Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes, *Resources, Conservation and Recycling* **23** 163–181 (1998)
- [170] N. K. Ciliza, E. Ekinci, C. E. Snape: Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene, *Waste Management* **24** 173–181 (2004)
- [171] J.D. Peterson, S. Vyazovkin, C.A. Wight: Kinetics of the Thermal and Thermo-oxidative Degradation of Polystyrene and Poly(propylene), *Macromol. Chem.Phys.* **202** 775–784 (2001)
- [172] Q. Zhou, C. Tang, Y.-Z. Wang, L. Zheng: Catalytic degradation and dechlorination of PVC-containing mixed plastics via Al–Mg composite oxide catalysts, *Fuel* **83** 1727–1732 (2004)
- [173] <http://www.newsteel.com/features/1196f2.htm>
- [174] http://www.vtage.de/arbeitsgebiete/Cracking_de.html
- [175] S. Hardman, D. Wilson: Polymer Cracking – New Hydrocarbons from Old Plastics1 *Macromol. Symp.* **135** 113–120 (1998)
- [176] <http://www.score-environment.co.uk/site.htm>
- [177] <http://www.bpchemicals.com/polyethylene/news/pdf/newsletters/archive/>
- [178] <http://www.216.239.39.100/search?q=cache:WE51LY5T7M0C:www.gasification.org/98GTC/Gtc00240.pdf+texaco%2Bgasification&hl=hu&ie=UTF8&inlang=p1>
- [179] http://www.physics.ohiostate.edu/~kagan/phy367/P367_articles/NaturalGas/gtc9819p.pdf
- [180] www.ozmoenergy.com
- [181] W.A Martin, D. Piet Iedema, F. Maartje, J. T.F. Keurentjes: The mechanism of cavitation-induced polymer scission; experimental and computational verification, *Polymer* **45** 6461–6467 (1999)
- [182] Miskolczi N., Hartyányi Zs., Bartha L.: Röntgen spektrometriai módszer (EDXRFs) alkalmazása motorhajtóanyagok, motorolajok és polimer degradátumok analízisének, *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*, **2**, 2003
- [183] N. Miskolczi, L. Bartha, F. Antal, Cs. Dudas: Determination of sulphur in liquids obtained by thermal cracking of waste polymers and commercial fuels with different analytical methods, *Talanta* **66** 1264–1271 (2005)
- [184] Miskolczi N., Bartha L., Deák Gy., Jóvér B., Kalló D.: Polietilén-hulladékok termikus és katalitikus degradációjának tanulmányozása, *Magyar Kémikusok Lapja* **5** 172–177 (2003)
- [185] Miskolczi N., Bartha L., Deák Gy., Jóvér B.: Polimer hulladékok kémiai újrahasznosítása, *MOL Szakmai Tudományos Közlemények* **1** 116–122 (2003)
- [186] Miskolczi N., Bartha L.: A Philips MiniPal PW 4025/02 energiadiszperzív röntgenspektrométer olaj ipari alkalmazhatóságának vizsgálata, *Anyagvizsgálók Lapja* **3** 95 (2003)
- [187] Miskolczi N., Bartha L., Jóvér B.: A műanyag hulladékok kőolaj ipari nyersanyagként történő alkalmazásának lehetőségei és annak magyarországi alternatívája, *MOL Szakmai Tudományos Közlemények* **1** 127–137 (2004)
- [188] Miskolczi N., Hartyányi Zs., Bartha L.: Kőolajipari termékek és poliolefin termikus krakkolásával nyert folyadékok analízise EDXRF-módszerrel, *Magyar Kémikusok Lapja* **5** 172–177 (2004)
- [189] N. Miskolczi, L. Bartha, Gy. Deák, B. Jóvér, D. Kalló: Thermal and catalytic degradation of waste polyolefins, *Chemical Engineering Transaction* **3** 775–780 (2003)

- [190] N. Miskolczi, L. Bartha, Gy. Deák, B. Jóvér: Chemical recycling of waste polyethylene and polypropylene, *Petroleum and Coal* **45** 125-131 (2003)
- [191] N. Miskolczi, L. Bartha, Gy. Deák, B. Jóvér, D. Kalló: Hydrocarbon mixtures from waste polymer degradation, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* **20** 51-68 (2004)
- [192] N. Miskolczi, L. Bartha, Gy. Deák, B. Jóvér, D. Kalló: Kinetic model of the chemical recycling of waste polyethylene into fuels, *Process Safety and Environmental Protection* **82(B3)** 223-229 (2004)
- [193] N. Miskolczi, L. Bartha, G. Deák and B. Jóvér: Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons, *Polymer Degradation and Stability* **86** 357-366 (2004)
- [194] N. Miskolczi, L. Bartha, G. Deák, B. Jóvér, D. Kalló: Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **72** 235-242 (2004)
- [195] www.omnexus.com
- [196] N. Miskolczi, L. Bartha, Gy. Deák: Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks, *Polymer Degradation and Stability* **XX (elfogadva)**
- [197] J-P. Hannequart: Good practice guide on waste plastic recycling: A guide by and for local and regional authorities, ACRR, APME, ECVM, EuPR, EuPC *TNO Report* (2004)
- [198] R. Katalin, B. György: Olefin-szénhidrogének csoportelemzése infravörös spektrometriás módszerrel, *A Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet Közleményei* **8** (1967)
- [199] Test methods for the determination of sulfur content, *Report*, 2001 Round Robin, *CEN TC 19 WG27*
- [200] K. Gobin, G. Manos: Polymer degradation to fuels over microporous catalysts as a novel tertiary plastic recycling method, *Polymer Degradation and Stability* **83** 267-279 (2004)
- [201] J. A. P. Coutinho, F. Mirante, J. C. Ribeiro, J. M. Sansot, J. L. Daridon: Cloud and pour points in fuel blends, *Fuel* **8** 963-967 (2002)
- [202] www.api.org/groundwater/101/FAQs_About_TPH_Analytical.pdf
- [203] S. L. Wang, A. Flamberg, T. Kikabhai: Select the optimum pour point depressant, *Hydrocarbon Processing* 59-62 (1999 February)
- [204] André L. C. Machado, Elizabete F. Lucas, Gaspar González: Poly(ethylene-co-vinyl-acetate) (EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **32** 159-165 (2001)
- [205] M. Gürü, U. Karakaya, D. Altıparmak, A. Alicilar: Improvement of Diesel fuel properties by using additives, *Energy Conversion and Management* **43** 1021-1025 (2002)
- [206] D. Lyon: Heat transfer in molten metals, *Chemical Engineering Progress* **47**, 75-82 (1951)
- [207] US Patent 5 772 706
- [208] US Patent 6 342 081
- [209] US Patent 6 206 939
- [210] US Patent 5 814 706
- [211] US Patent 3 909 215
- [212] US Patent 5 160 349
- [213] GB Patent 1 525 114
- [214] US Patent 4 240 916
- [215] US Patent 2 542 542
- [216] US Patent 2 615 845
- [217] GB Patent 1 122 287
- [218] US 2002/0069989 A1
- [219] Gy. Deák, L. Bartha, I. Kántor: Synthetic oils from waste polyolefins, *Magyar Kémikusok Lapja*, **45**, 542-544 (1990)
- [220] Gy. Deák, L. Bartha: Properties of synthetic oils derived from waste polyolefins, *Journal of Synthetic Lubricant* **8**, 221-226 (1991)
- [221] Gy. Deák, J. Baladincz, L. Bartha, I. Kántor: Synthetic polyolefins from waste polymers, *6th International Colloquium: Industrial Lubricants, Technische Akademie Esslingen, 12-14 January, 1988*
- [222] Gy. Deák, L. Bartha, I. Kántor: Synthetic oils from waste polyolefins, *Magyar Kémikusok Lapja*, **45**, 542-544 (1990)
- [223] Gy. Deák, L. Bartha, L. Balog: Utilization of waste polymer degradates, *43rd Canadian Chemical Engineers Conference, Ottawa, Ontario, 3-6 October 1993*

MELLÉKLETEK

I/1. Melléklet

A krakkoláson alapuló újrahasznosítási eljárások

Eljárás (Fejlesztő)	Technológia leírása	T, °C	Kapacitás (Tervezett)	Bemenő anyagok	Termékek	Jelenlegi állapot
Akzo eljárás (Akzo Nobel, Hollandia)	Gyors pirolízis fluidágyas rendszerben, forró homokon, két egymás után kapcsolt reaktorban. Jelenleg gazdasági problémákkal küszködnek.	700-900	20-30 kg/h (50000 t/év)	Magas PVC tartalmú aprított poli-mer hulladék	CO, HCl, H ₂ , CH ₄ , egyéb szénhidrogének, hamu	1994 Félüzem
Amoco eljárás (Amoco Chemical Corp.)	Katalitikus krakkolás.	490-580	n.a.	PE, PP, PS vákuumolajba keverve	Gázok, benzin, könnyű szintetikus kőolaj	n.a. Félüzem
BASF krakkoló eljárása (BASF AG)	Folyadékfázisú termikus krakkolás. Jelenleg leállítva a további fejlesztésekhez szükséges pénzügyi fedezet hiánya miatt.	400	15000 t/év	Műanyag hulladék (max. 8% PVC tartalommal)	HCl, szénhidrogén gázok és folyadékok	1994 Félüzem
Battelle eljárás (Battelle Memorial Institute, Columbia, Ohio)	Különböző hulladékok magas hőmérsékleten végzett gázosítása fluidágyon. A fluidágy fenntartását forró nitrogénnel és homokkal érik el. Szabadalom által védett eljárás. (US 5,136,117). Az Akzo eljárása ezen a technológián alapul.	800-1000	8kg/h (500 t/év)	Aprított kevert műanyag hulladékok (PE, PS, PVC)	40% etilén, 27% metán, 17% hidrogén, egyéb szénhidrogének	1992 Félüzem
Berliner eljárás (BC Berlin Consult GmbH)	Magas hőmérsékleten végzett pirolízis.	650-700	20000 t/év	DSD műanyag hulladék	38% BTX és könnyű frakció, 5% koks, 2% fém, 3% inert maradék, 3% középölaj, gázok	n.a. Félüzem
Chevron eljárás (Chevron/Mobil)	Magas hőmérsékleten végzett pirolízis.	n.a.	n.a.	Műanyag hulladék és használt motorolaj	n.a.	n.a.
DBA eljárás (DBA)	Alacsony hőmérsékleten, forgókemencében végzett krakkolás. A feldolgozás költsége 160DM/t.	450-500	6 t/h	Műanyag hulladék	Energia	1980 Működő üzem
Ebara eljárás (Tsukishima, Japan)	Két sorba kapcsolt fluidágyas pirolízis. A fluidizált ágyat levegővel hozzák létre. A termékként keletkezett olajat energiahasznosítással elégetik.	n.a.	4 t/h	Műanyag hulladék	Energia	n.a. Működő üzem
Exxon eljárás (Exxon)	Magas hőmérsékleten végzett pirolízis.	n.a.	50000 t/év (tervezett)	5% műanyag hulladékot tartalmazó elegy	n.a.	n.a. Leállítva
Fuji eljárás (Fuhi Recycle Ind., Mobil Oil, Nippon Steel Corporation, Shinagawa Fuel Co.)	Alacsony hőmérsékleten végzett katalitikus krakkolás. A feldolgozandó anyagokat 250°C-ra melegítik elő. A további fejlesztésekkel kapcsolatban (PVC feldolgozására is alkalmas üzem) problémák vannak a zeolit katalizátorok (ZSM-5) szelektivitásával, melyet a hulladékban lévő szennyeződések nagymértékben befolyásolnak. Feldolgozási költség 225 USD/t.	400	5000 t/év	Poliolefin hulladékok	15% gáz, 80% olaj, 5% szilárd maradék	1992 Működő üzem
Hamburg/ABB eljárás (University of Hamburg, ABB, C.R. Eckelmann)	Magas hőmérsékleten végzett fluidágyas pirolízis. Az eljárást a Hamburgi Egyetem fejlesztette ki. A kutatásokat 1990-ben leállították különböző technikai és gazdaságossági problémák miatt.	600-900	1 t/h	Műanyag hulladék (PVC mentes)	Pirolízis gáz, könnyű gázolaj, olaj, BTX-ben gazdag frakció, kátrány	1986 Félüzem
KEU eljárás (Kraftanlagen Heidelberg Energie und Umwelttechnik)	Függőleges reaktorban végzett pirolízis. A tisztított gázt energiahasznosítással elégetik, a kokszt és a folyékony termékeket, pedig forgódobos kemencékben 1250 °C-on hasznosítják. A hamut és a salakot 1500 °C-on „üvegesítik”.	300-500	n.a.	Granulált PVC hulladék	Energia, hamu, por	1998 Laboratóriumi

I/2. Melléklet

A krakkoláson alapuló újrahasznosítási eljárások (folytatás)

Eljárás (Fejlesztő)	Technológia leírása	T, °C	Kapacitás (Tervezett)	Bemenő anyagok	Termékek	Jelenlegi állapot
Kentucky (University of Kentucky)	Katalitikus krakkolás zeolit katalizátoron, hidrogén atmoszférában.	400-450	n.a.	Műanyag hulladék	90% olaj	n.a. Laboratóriumi
Kobe Steel eljárás (Kobe Steel)	Forgókemencében végzett pirolízis.	500-700	1 t/h	Műanyag hulladék	Gázok, olaj, energia	n.a. Működő üzem
KWU eljárás (Siemens KWU, Kraftwerk Union Umwelttechnik)	Alacsony hőmérsékleten, forgókemencében végzett pirolízis. A feldolgozás költsége 200DM/t.	450-500	400kg/h	Műanyag hulladék	65% gáz, 35% maradék	n.a. Félüzem
Leuna Visbreaking eljárás (Leuna-Werke GmbH)	Viszkozitástörés. 1996-ban a fejlesztéseket a pozitív eredmények hiányában leállították.	460-470	n.a.	Műanyag hulladék max. 5%-ban (PE, PP, DSD), különböző petrol-kémiai maradékok könnyű frakciója	n.a.	1994 Leállítva
Leuna steam cracking eljárás (Leuna-Werke GmbH)	Degradatív extrudálást követő krakkolás. A hulladékok könnyű részét degradatív extrudálás után a hidrokrakkolás során keletkezett paraffinnal keverték össze, és ezt az elegyet gőzzel krakkolták. 1996-ban a fejlesztéseket a pozitív eredmények elmaradása miatt leállították.	400-500	40000 t/év volt a tervezett	Hidrokrakkolás során keletkezett paraffinokban gazdag termékelegy, melyben 13%-ban volt jelen a hulladék műanyag	Monomerek (C ₂ , C ₃ , C ₄)	n.a. Leállítva
Lyondell eljárás (Lyondell Petroleum Co.)	Magas hőmérsékleten végzett pirolízis.	n.a.	n.a.	PE, PP, PS, finomítói termékek	Monomerek	n.a. Laboratóriumi
Noell eljárás (Noell, Salzinger, Germany)	Magas hőmérsékleten végzett pirolízis forgókemencében. A betáplált alapanyagba 25%-ban olajat kevernek. A nem kondenzálódott gázokat 1200 °C-on égetik el.	650-750	6 t/h	Műanyag hulladék (max. 15% PVC tartalommal)	Gáz, pirolízis olaj, koks	1983 Technológiai próba
NRC eljárás (NKT Laboratóriumi Centre A/S, Denmark)	Pirolízis, melyet fémkinyerés követ. Az eljárás elsősorban 100% PVC tartalmú hulladékok feldolgozására alkalmas (kábelek, padlók stb.).	<375°C	1000 t/év	Magas PVC tartalmú aprított polimerhulladék, mely mentes a PE, PP, egyéb hulladékoktól	CaCl ₂ , koks, szerves kondenzált vegyületek, nehézfémek	1998 Laboratóriumi
PARAK eljárás (Paraffinwerk Webau GmbH)	Poliolefinok destruktív desztillációja, mely kombinálja a termikus krakkolást és a termékek desztillációval végzett frakcionálását.	n.a.	20000 t/év	Csomagolóipari PE, PP	50% paraffin wax (C ₁₈ -C ₅₀), 40% olaj	1997 Félüzem
Polimer krakkoló eljárás (BP Chemicals, Elf Atochem, APME, DSM, Enichem, CREED)	Fluidágyas krakkolás, forró homokon. A termékeket tisztítják és frakcionálják. Az előzetesen megtisztított hulladék 80-90%-a folyadékká alakítható át. A feldolgozandó hulladéknak legalább 90% műanyagot kell tartalmaznia.	500	50 kg/h (25000 t/év)	Tisztított műanyag hulladék (max. 2% PVC tartalommal)	Paraffin wax, melyet finomítói anyag-áramokba integrálnak	1994 Félüzem
Wayne eljárás (Wayne Technology Corporation)	Magas hőmérsékleten végzett pirolízis.	900	50 t/nap	PE, PP, PS	15-20% könnyű olaj, 75-89% közép-olaj	n.a. Megvalósíthatósági próba
Toshiba eljárás (Toshiba Corp.)	Pirolízis.	n.a.	n.a.	Műanyag hulladék por formában (max. 20% PVC tartalommal)	90% olaj	- Laboratóriumi

I/3. Melléklet

A krakkoláson alapuló újrahasznosítási eljárások (folytatás)

Eljárás (Fejlesztő)	Technológia leírása	T, °C	Kapacitás (Tervezett)	Bemenő anyagok	Termékek	Jelenlegi állapot
Veba pirolízis eljárás (Veba Oel AG)	Magas hőmérsékleten végzett pirolízis.	600-800	500 kg/h (10 t/h)	Manyaghulladék és szénhidrogének (250-300°C-on depolimerizált formában)	23-40% gáz, 35-58% könnyű olaj, nehézfrakció (recirkuláltatják)	1986 Működő üzem
Veba Visbreaking eljárás (Veba Oil, Ewvk)	Viszkózitástörés.	n.a.	80000 t/év	Műanyag hulladék (max. 10% PVC tartalommal)	n.a.	1993 Működő üzem

A hidrogénezésen alapuló újrahasznosítási eljárások

Eljárás (Fejlesztő)	Technológia leírása	T, °C	P, bar	Kapacitás	Bemenő anyagok	Termékek	Jelenlegi állapot
Veba VCC eljárás (Veba Oel AG)	Viszkózitástörés.	400-450	100	10 t/h-80000 t/év	Műanyag hulladék	Gázok, szintetikus kőolaj („Syncrude”), maradék	1993 Működő üzem
RWE hidrogénező eljárása (RWE-Entsorgungs AG)	Hidrogénezéssel egybekötött krakkolás hidrogén atmoszférában.	400-500	300-400	10 kg/h (70000 t/év)	Műanyag hulladék és vákuummaradék	10% gáz, 80% olaj, maradék	1990 Leállítva
Hiedrierwerke eljárás (Hiedrierwerke Zeitz GmbH)	Hidrogénezéssel egybekötött krakkolás hidrogén atmoszférában.	400	250	n.a.	Műanyag hulladék	Gáz, paraffinos olaj	n.a. Leállítva
Freiberg eljárás (Bergakademia Freiberg)	Hidrogénezéssel egybekötött krakkolás hidrogén atmoszférában.	400-435	280	n.a.	Műanyag hulladék (PVC, PE, PP, PS, PUR)	Gáz, olaj, maradék	n.a. Leállítva
Böhlen eljárás (Sächsische Olefinwerke AG, Böhlen)	Hidrogénezéssel egybekötött krakkolás hidrogén atmoszférában.	450-470	270	2-3,5 kg/h	Poliolefin	80% olaj	n.a. Leállítva
ITC eljárás (Inst. Für Technische Chemie und Umweltschutz GmbH)	Hidrogénezéssel egybekötött krakkolás hidrogén atmoszférában, zeolit katalizátoron.	500	10-100	n.a.	PE, PP, PS	80% gáz és folyékony termékek	n.a. Laboratóriumi

I/4. Melléklet

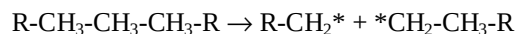
Az elgázosításon alapuló újrahasznosítási eljárások

<i>Eljárás (Fejlesztő)</i>	<i>Technológia leírása</i>	<i>T, °C</i>	<i>P, bar</i>	<i>Kapacitás</i>	<i>Bemenő anyagok</i>	<i>Kilépő anyagok</i>	<i>Jelenlegi állapot</i>
Texaco eljárás (Texaco)	Előkezelt műanyag gázosítása.	1200-1500	20-60	10 t/nap	Műanyag hulladék (PVC, PE, PP, PS)	Szintézisgáz (CO, H ₂), hamu	1997 Félüzem
Shell eljárás (Shell-Chemicals)	Nehéz olajjal kevertműanyag gázosítása.	1350	40-100	n.a.	Műanyag hulladék (PVC, PE, PP, PS)	Szintézisgáz (CO, H ₂), hamu	1995 Félüzem
Laubag eljárás (SVZ Schwarze Pumpe)	Hulladék műanyag gázosítása több lépésben.	1000-1400	25	100000 t/év	Műanyag hulladék (PVC, PE, PP, PS), gőz	Szintézisgáz (CO, H ₂), hamu, hőenergia	1992 Működő üzem
Linde eljárás (Linde KCA)	Hulladék műanyag gázosítása több szakaszon.	1400-1600	n.a.	100 kg/h	Műanyag hulladék (PVC, PE, PP, PS), gőz	Szintézisgáz (CO, H ₂), hamu	n.a. Laboratóriumi
BFE eljárás (BF Entsorgungstechn. Und Bergakademie Freiberg)	Hulladék műanyag gázosítása.	n.a.	n.a.	n.a.	Műanyag hulladék (PVC, PE, PP, PS)	-	n.a. Laboratóriumi
Leuna eljárás (Leuna-Werke GmbH)	Hulladék műanyag gázosítása.	n.a.	n.a.	60000 t/év	Vákuum maradék és hulladék műanyag	Szintézisgáz (CO, H ₂), hamu	1994 Leállítva
Thermoselect eljárás (Thermoselect SA)	Hulladék műanyag gázosítása, nem szükséges előkezelés.	1600-2000	n.a.	4,2 t/h	Háztartási hulladék	Szintézisgáz (CO, H ₂), hamu	1992 Félüzem
Inland Pulse eljárás (Inland Container Corp.)	Pulzációs rendszerben történő elgázosítás.	n.a.	n.a.	n.a.	Háztartási hulladék	Szintézisgáz (CO, H ₂), hamu	1992 FP
Union Carbide eljárás (Union Carbide)	Hulladék műanyag gázosítása.	n.a.	n.a.	200 t/nap	Műanyag hulladék (PVC, PE, PP, PS)	Szintézisgáz (CO, H ₂), hamu	n.a. Működő üzem
SFW eljárás (SFW-Funk)	Hulladék műanyag gázosítása alagútkemencében.	800-900	n.a.	1 t/h	Műanyag hulladék (PVC, PE, PP, PS)	Gázok, hamu	1977 FP
ZSG eljárás (-)	Kétlépcsős elgázosítási eljárás.	n.a.	n.a.	n.a.	Műanyag hulladék, levegő	Gázok	n.a. n.a.
Kiener eljárás (-)	Elgázosítás forgókemencében.	1100-1200	n.a.	35000 t/év	Műanyag hulladék, levegő	Éghető gázok	1984 Működő üzem
Eisenmann eljárás (Eisenmann Maschinenbau KG)	Hulladék műanyag gázosítása.	600-800	n.a.	750 kg/h	Műanyag hulladék, levegő	Éghető gázok	1987 Működő üzem
Lurgi-Eco eljárás (Lurgi AG)	Hulladék műanyag gázosítása fluidágyas kemencében.	930-950	1,4	n.a.	Műanyag hulladék	Éghető gázok	1983 n.a.
HTG eljárás (Voest-Alpine AG DOW Europe SA)	Magas hőmérsékletű elgázosítás.	1600	n.a.	n.a.	Műanyag hulladék (PVC, PE, PP, PS)	Szintézisgáz (CO, H ₂), hamu	1992 n.a.
OMV eljárás (OMV, Entsorgungsbetriebe Simmering)	Magas hőmérsékletű elgázosítás.	n.a.	n.a.	25000 t/év	Műanyag hulladék (PVC, PE, PP, PS)	Szintézisgáz (CO, H ₂), hamu	1992 Félüzem
Veba eljárás (Veba Oel Technology GmbH, Werner & Pfleiderer)	Hulladék műanyag gázosítása.	n.a.	n.a.	2,5 t/h	Műanyag hulladék (PVC, PE, PP, PS)	Szintézisgáz (CO, H ₂), hamu	1993 Félüzem
Menges und Fischer eljárás (Menges and Fischer)	Hulladék műanyag gázosítása, degradatív extrudálással egybekötve.	n.a.	n.a.	n.a.	Műanyag hulladék (PVC, PE, PP, PS)	Szintézisgáz (CO, H ₂), hamu	n.a. n.a.
Flame eljárás (TH Darmstadt)	Hulladék műanyag gázosítása.	n.a.	n.a.	n.a.	Műanyag hulladék (PVC, PE, PP, PS)	Szintézisgáz (CO, H ₂), CO ₂ , víz	n.a. Laboratóriumi

I/5. Melléklet

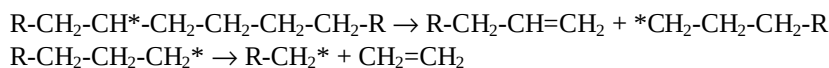
A termikus degradáció reakciósémája

1. Inicialás

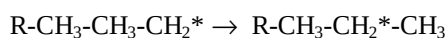


2. Láncvivő lépések

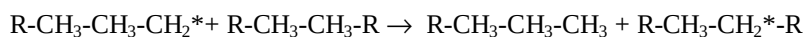
b-hasadás



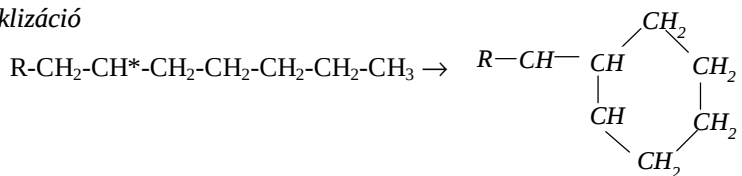
Intramolekuláris hidrogéntranszfer reakció



Intermolekuláris hidrogéntranszfer reakció

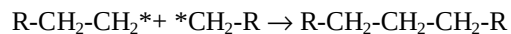


Ciklizáció

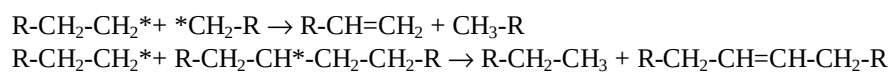


3. Lánczárás

Rekombináció



Diszproporció



I/6. Melléklet

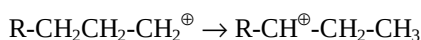
A katalitikus degradáció reakciósémája

1. Iniciálás

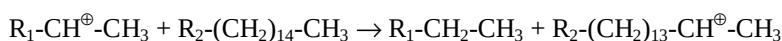
Katalitikus krakkolásnál a láncindító reakciólépés során a katalizátorokon vagy protonaddíció, vagy pedig hidridion elvonás történik. Ennek megfelelően kétféle reakciómechanizmus szerint játszódhatnak le a krakkreakciók: karbéniumionos mechanizmus szerint és karbóniumionos mechanizmus szerint.

2. Láncvivő lépések

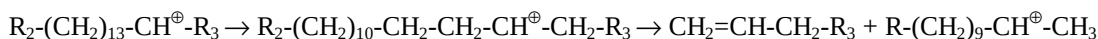
Intramolekuláris hidrogéntranszfer



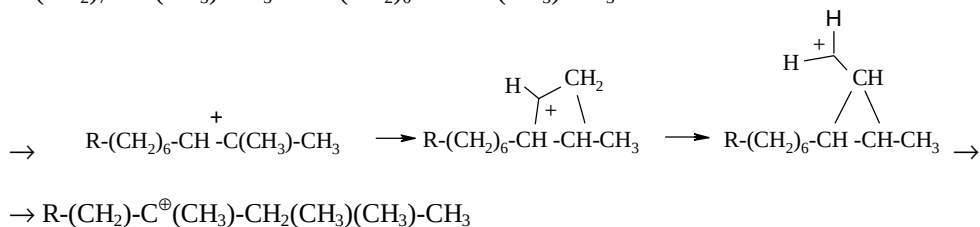
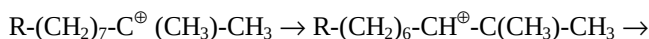
Intermolekuláris hidrogéntranszfer



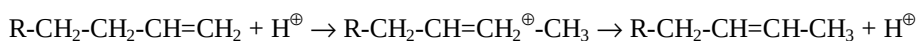
b-hasadás



Szénlánc izomerizációja

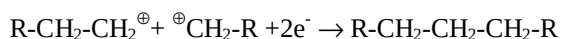


Kettős kötés izomerizációja

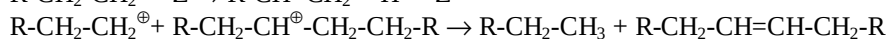
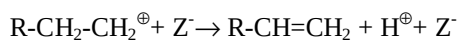


3. Lánczárás

Rekombináció

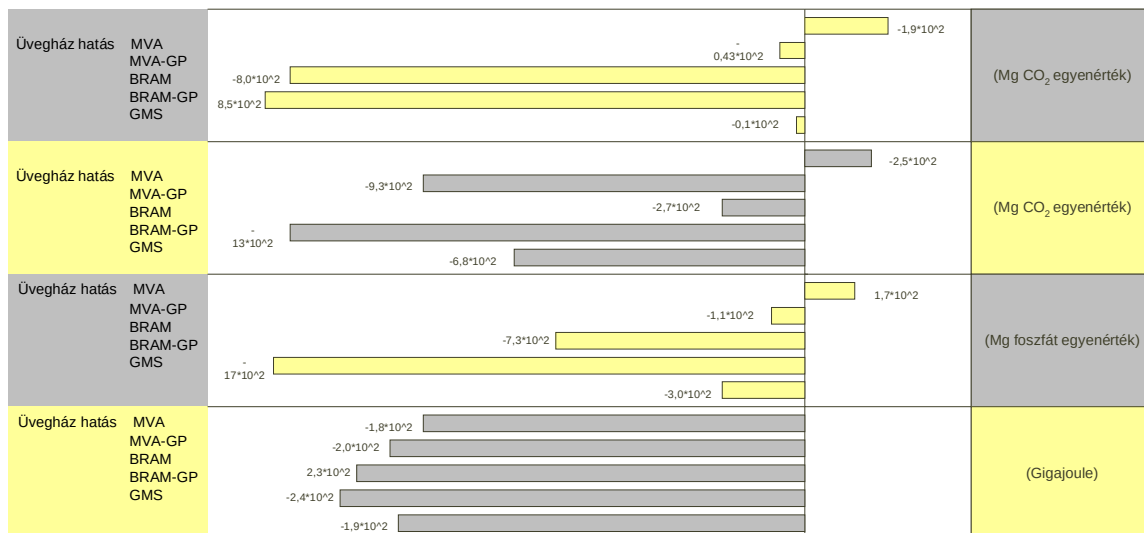


Diszproporció



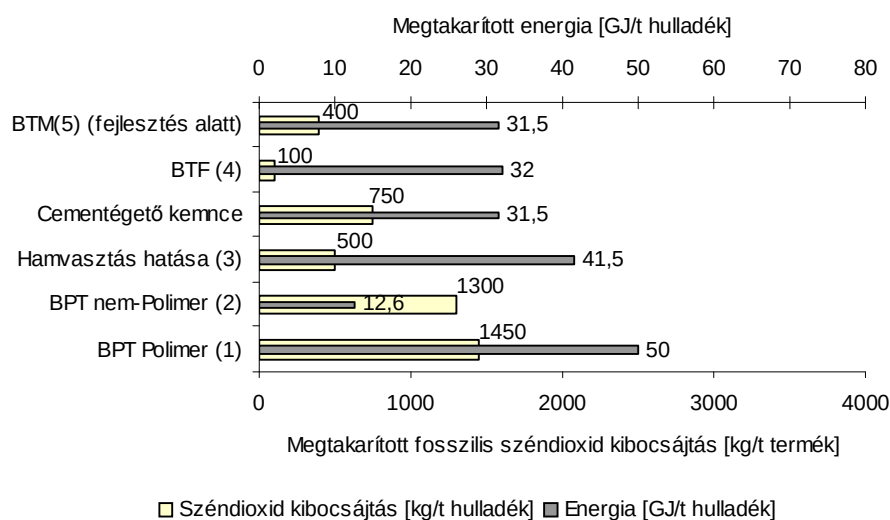
I/7. Melléklet

A) Környezetszennyezés a különböző hulladékkezelési technológiák során



MVA – égetési eljárás, MVA-GP – hulladékégetés a csomagolóanyagok szelektív hulladékgyűjtésével, BRAM – motorhajtóanyag előállítása hulladékból, BRAM-GP - motorhajtóanyag előállítása hulladékból a csomagolóanyagok szelektív hulladékgyűjtésével, GMS – a hulladékok szelektív gyűjtése

E) Energia megtakarítás műanyag hulladékkezeléssel



- (1) A számok a különböző típusú mechanikai újrahasznosítások súlyozott átlagát fejezik ki. Egyedi adatok: PVC (38 GJ/t, 1800 kg CO₂/t), PE (51 GJ/t, 1000 kg CO₂/t), PS (57 GJ/t, 1650 kg CO₂/t), PUR (68 GJ/t, 3100 kg CO₂/t), PMMA (66 GJ/t, 3400 kg CO₂/t).
- (2) A folyamatok jellemzésére szolgáló adatok nagymértékben függenek az elsődleges gyártási folyamatoktól.
- (3) Kevés városi hulladékot elhamvasztó üzem működik Európában.
- (4) Nagyolvasztó technológia. Az elgázosító és az azt követő metanol terméket előállító folyamat (SVZ) adatai: 19 GJ/t és 1200 kg CO₂/t.
- (5) Az értékek PE pirolíziséből származnak. Sokkal nagyobb megtakarítás érhető el más polimerekkel.: PS (52 GJ/t, 1250 kg CO₂/t), PMMA (64 GJ/t, 3300 kg CO₂/t), PAS (79 GJ/t, 4200 kg CO₂/t).

II/1. Melléklet

A) A vizsgálatok során alkalmazott szabványosított vizsgálati módszerek

<i>Alkalmazott vizsgálati módszer</i>	<i>Szabványazonosító jel</i>
Ásványolajtermékek. Átlátszó és átlátszatlan folyadékok. A kinematikai viszkozitás meghatározása és a dinamikai viszkozitás kiszámítása.	MSZ EN ISO 3104:1996
Ásványolaj és ásványolajtermékek sűrűség meghatározása. Oszcillációs U-csőes módszer.	MSZ EN ISO 12185:1996
Ásványolajtermékek zavarosodási és dermedéspontjának meghatározása	MSZ 11721:1964
Ásványolajtermékek desztillációs jellemzőinek meghatározása atmoszférikus nyomáson.	MSZ EN ISO 3405:2000
A lobbaspont meghatározása. Pensky–Martens szerinti zárt tégelyes módszerrel.	MSZ EN ISO 2719:2000
Ásványolajtermékek nyílttéri lobbaspontjának meghatározása Marcusson szerint.	MSZ 15967:1979
Ásványolajtermékek kéntartalmának meghatározása.	ASTMD 6428 99
Ásványolajtermékek nitrogéntartalmának meghatározása.	ASTMD 6366 99
Ásványolajtermékek. A kéntartalom meghatározása. Energiadisziperzív röntgenfluoreszcenciás spektrometriával.	MSZ EN ISO 8754:2003
Ásványolajtermékek. Üzemanyag desztillátumok cetánindexének számítása.	MSZ EN ISO 4264:2000
Ásványolajtermékek és szénhidrogén oldószerek. Az anilinpont és a keverék-anilinpont meghatározása.	MSZ ISO 2977:1994
Gázolajok és háztartási tüzelőolajok. A hidegszűrhetőségi határhőmérséklet meghatározása.	MSZ EN 116:1997
Ásványolajtermékek hamu tartalmának meghatározása.	MSZ EN ISO 6245:2002
Ásványolajtermékek. Korróziós hatásának meghatározása rézen.	MSZ EN ISO 2160:1998
Ásványolajtermékek jódbrom számának meghatározása.	MSZ 19971-1983

B) HDPE hulladékok krakkolásakor nyert minták olefintartalma

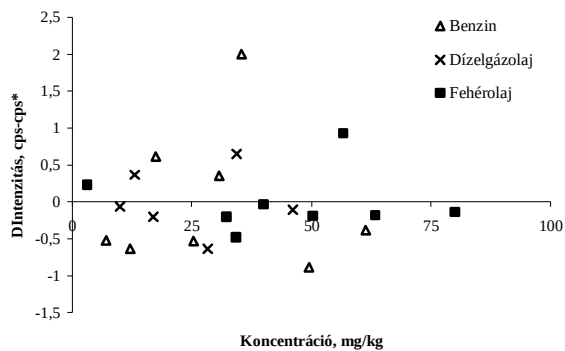
<i>Alapanyag</i>	<i>IR csoportösszetétel, %</i>						<i>Gázkromatográfia</i>	
	<i>HDPE-A</i>			<i>HDPE-B</i>			<i>HDPE-A</i>	<i>HDPE-B</i>
<i>Csoport szerkezet</i>	<i>Vinil</i>	<i>Vinilidén</i>	<i>Láncközi</i>	<i>Vinil</i>	<i>Vinilidén</i>	<i>Láncközi</i>	<i>n-olefin</i>	<i>n-olefin</i>
1	47,6	1,1	1,8	41,8	2,0	2,3	47,9	37,4
2	49,5	1,5	1,7	40,6	1,7	2,1	50,4	39,6
3	46,9	1,4	1,4	39	1,6	2,4	45,1	38
4	46,1	1,8	1,3	42	1,9	2,4	49,8	40
5	47,5	1,5	1,3	41,5	1,7	2,0	50,3	37,8
Átlag, %	47,5	1,5	1,5	41,0	1,8	2,2	48,7	38,6
SD, %	1,1	0,2	0,2	1,1	0,1	0,2	2,0	1,0
RSD, %	2,4	15,4	14,0	2,7	8,3	7,3	4,1	2,7

C) HDPE hulladékok krakkolásakor nyert minták olefintartalma

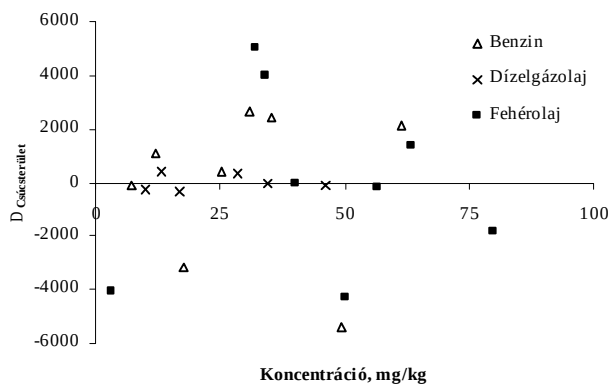
<i>Alapanyag</i>	<i>IR csoportösszetétel, %</i>						<i>Gázkromatográfia</i>	
	<i>HDPE-A</i>			<i>HDPE-B</i>			<i>HDPE-A</i>	<i>HDPE-B</i>
<i>Csoport szerkezet</i>	<i>Vinil</i>	<i>Vinilidén</i>	<i>Láncközi</i>	<i>Vinil</i>	<i>Vinilidén</i>	<i>Láncközi</i>	<i>n-olefin</i>	<i>n-olefin</i>
1	37,5	1,8	4,4	55,9	1,5	1,9	39,1	54,0
2	38,2	1,7	4,5	53,4	1,6	2,2	38,5	53,1
3	36,7	1,9	3,8	54,0	1,9	2,1	40,2	52,2
4	39,0	2,3	4,1	56,4	1,8	2,2	37,9	54,1
5	37,0	2,0	4,8	56,1	1,7	2,4	39,0	53,8
Átlag, %	37,7	1,9	4,3	55,2	1,7	2,2	38,9	53,4
SD, %	0,8	0,2	0,3	1,2	0,1	0,2	0,8	0,7
RSD, %	2,2	10,6	7,9	2,2	8,3	7,5	2,0	1,3

II/2. Melléklet

A) Az APS 35TM készülékkel meghatározott analitikai mérőgörbe reziduálisainak eloszlása



B) Az EDXRFS módszerrel meghatározott analitikai mérőgörbe reziduálisainak eloszlása



C) A vizsgált krakktermékek főbb jellemzői

	PE-A	PE-B	PP-A	PP-B	PE/PP-A	PE/PP-B
Alapanyag	HDPE-A	HDPE-B	PP	PP	HDPE-A/PP	HDPE-A/PP
Olefintartalom, %	45	44	51	48	46	49
Paraffintartalom, %	55	56	49	52	54	51
Aromástartalom, %	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
Átlagmolekulárléti -CH ₃	2,3	2,5	7,9	7,6	5,2	5,7
Átlagmolekulárléti -CH ₂ -	15,4	15,9	7,8	8,9	10,3	9,6
M, g/mol	187	192	185	186	190	186
Kéntartalom, mg/kg ⁽¹⁾	16,9	19,2	14,0	22,7	15,5	20,1
Forráspont-tartomány, °C	55-342	51-351	53-331	52-350	52-338	48-337

n.k. nem kimutatható

(1) ASTM D 6428 99 szerint mérve

II/3. Melléklet

A) Az ismételhetőségi vizsgálat eredményei motorbenzin mátrixban

Minta jele	PE-A	PE-B	PP-A	PP-B	PE/PP-A	PE/PP-B
1	8.4	17.2	14.7	20.4	8.6	11.8
2	12.0	17.3	16.4	18.9	6.6	11.4
3	7.4	9.5	17.1	19.1	6.7	12.6
4	10.7	16.8	17.7	20.8	4.6	10.9
5	12.5	14.4	16.5	19.4	7.1	9.3
6	7.9	11.7	15.0	22.4	6.4	10.0
7	11.4	10.4	14.8	20.1	8.2	10.6
Átlag, mg/kg	10.0	13.9	16.0	20.2	6.9	10.9
SD, mg/kg	2.1	3.4	1.2	1.2	1.3	1.1
LLD	1.0	1.0	0.9	0.9	1.2	1.0
RSD, %	20.9	24.1	7.5	6.0	19.0	10.1

B) Az ismételhetőségi vizsgálat eredményei dízelgázolaj mátrixban

Minta jele	PE-A	PE-B	PP-A	PP-B	PE/PP-A	PE/PP-B
1	19.9	21.1	29.9	33.9	25.7	30.3
2	21.2	22.9	24.3	28.4	26.3	29.1
3	22.2	22.7	25.7	30.3	24.4	29.7
4	21.7	21.0	21.6	32.9	32.6	25.9
5	20.7	24.3	28.6	28.7	31.1	26.7
6	19.9	22.4	24.4	27.1	26.9	29.4
7	18.9	24.7	22.1	34.8	25.1	21.9
Átlag, mg/kg	20.6	22.7	25.2	30.9	27.4	27.6
SD, mg/kg	1.2	1.4	3.1	3.0	3.1	3.0
LLD	0.8	0.8	1.0	1.0	1.2	1.1
RSD, %	5.6	6.3	12.3	9.7	11.5	10.8

C) Az ismételhetőségi vizsgálat eredményei fehérrolaj mátrixban

Minta jele	PE-A	PE-B	PP-A	PP-B	PE/PP-A	PE/PP-B
1	42.3	48.9	47.4	46.9	49.9	38.8
2	41.5	46.3	39.9	53.7	42.4	40.2
3	33.1	40.6	53.4	55.6	45.1	38.7
4	36.4	41.2	46.4	48.1	48.3	46.5
5	42.8	49.8	43.2	40.5	45.1	40.1
6	34.8	46.1	40.8	47.2	41.9	38.9
7	41.6	40.4	37.8	46.3	43.3	43.6
Átlag, mg/kg	38.9	44.8	44.1	48.3	45.1	41.0
SD, mg/kg	4.0	4.0	5.3	5.0	3.0	3.0
LLD	1.2	1.1	1.1	1.0	1.1	1.1
RSD, %	10.4	8.9	12.1	10.4	6.6	7.3

$$RSD\% = \frac{SD}{\bar{x}_i} 100$$

Ahol $RSD\%$ a relatív tapasztalati szórás, SD a tapasztalati szórás, $\bar{x}_i$ pedig a mérések átlaga.

II/4. Melléklet

A különböző mátrixban végzett t- és az F próbák eredményei.

Jellemző	Motorbenzin mátrix, minták jele						Dízelgázolaj mátrix, minták jele					
	PE-1	PE-2	PP-2	PP-2	PE/PP-1	PE/PP-2	PE-1	PE-2	PP-2	PP-2	PE/PP-1	PE/PP-2
„A” személy	51,9	24,7	14,4	37,0	19,4	23,8	32,1	12,4	22,2	31,0	24,7	11,3
	47,6	25,7	14,7	35,0	19,9	28,7	36,9	15,7	20,1	31,0	20,1	14,0
	45,8	27,9	20,0	37,9	21,8	27,4	35,4	15,3	19,3	34,9	22,8	14,4
	48,8	32,8	19,8	33,2	24,9	27,3	37,4	13,8	20,4	34,1	23,4	11,9
	45,1	27,1	17,5	35,8	21,4	24,1	34,7	14,1	19,9	34,0	24,2	13,8
Napi átlag, ppm	47,8	27,6	17,3	35,8	21,4	26,3	35,3	14,3	20,4	33,0	23,0	13,1
Napi szórás, ppm	2,7	3,1	2,7	1,8	2,5	2,2	2,1	1,3	1,1	1,9	1,8	1,4
„A” személy	47,9	28,0	12,4	40,1	18,7	29,8	33,4	14,7	18,7	33,7	25,7	12,9
	44,1	23,1	17,8	39,4	19,0	31,8	34,0	14,9	18,2	30,0	27,5	12,8
	45,8	22,3	20,1	33,2	15,0	29,0	37,9	15,1	17,4	28,9	22,9	12,4
	48,9	27,0	12,3	34,7	12,3	24,3	38,0	16,8	20,0	29,2	23,1	10,0
	45,1	21,9	13,4	38,9	17,8	27,7	37,1	17,2	21,1	33,6	22,1	10,7
Napi átlag, ppm	46,4	24,5	15,2	37,3	16,6	28,5	36,1	15,7	19,1	31,1	24,3	11,8
Napi szórás, ppm	2,0	2,8	3,5	3,1	2,9	2,8	2,2	1,2	1,5	2,4	2,3	1,3
Átlag, ppm	47,1	26,1	16,2	36,5	18,7	27,4	35,7	15,0	19,7	32,0	23,7	12,4
Szórás, ppm	2,4	3,3	3,2	2,5	3,6	2,6	2,1	1,4	1,4	2,3	2,0	1,5
t próba	1,823	1,226	1,680	2,966	1,346	1,620	1,098	1,174	1,860	1,596	1,633	1,160
F próba	1,458	2,348	1,641	1,500	3,333	2,115	0,952	2,500	2,321	2,065	1,625	2,167

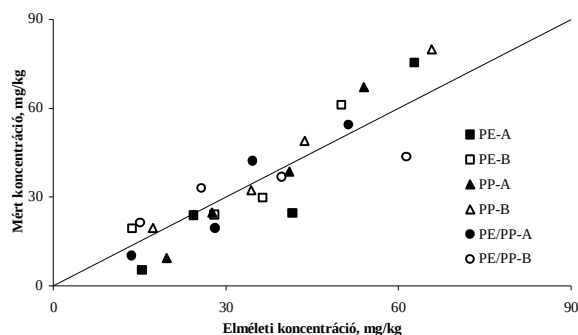
$t_{krit.} = 3,182$

$F_{krit.} = 9,280$

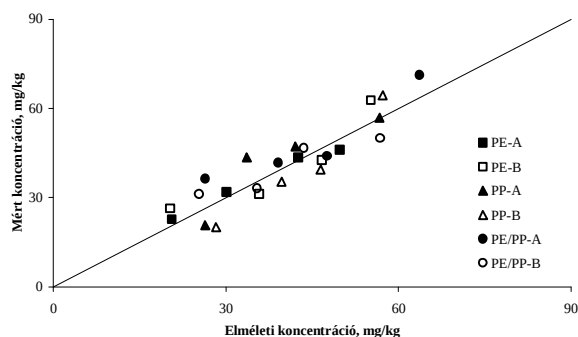
II/5. Melléklet

Az EDXRFS módszerrel végzett pontosságvizsgálatának eredményei.

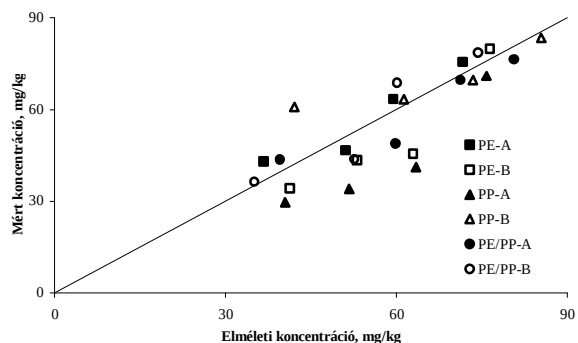
A) Az elméleti és a mért koncentrációk közötti korreláció motorbenzin mátrix esetében



B) Az elméleti és a mért koncentrációk közötti korreláció dízelgázolaj mátrix esetében



C) Az elméleti és a mért koncentrációk közötti korreláció fehérrolaj mátrix esetében



D) A korrelációs együtthatók értékei (t-próba eredményei) ($t_{krit.} = 3,182$)

Jele	Motorbenzin	Dízelgázolaj	Fehérolaj
PE-A	0.9363 (4,62)	0.9906 (11,58)	0.9499 (5,26)
PE-B	0.9033 (3,65)	0.9161 (11,08)	0.9204 (4,08)
PP-A	0.9889 (11,52)	0.9005 (3,59)	0.9185 (4,02)
PP-B	0.9883 (11,21)	0.9761 (7,78)	0.9066 (3,72)
PE/PP-A	0.9546 (5,55)	0.9261 (4,25)	0.9365 (4,62)
PE/PP-B	0.9432 (4,92)	0.9327 (4,48)	0.9371 (4,65)

II/6. Melléklet

Nagy kéntartalmú szénhidrogénminták vizsgálatának eredményei

A) Az ismételhetőségi vizsgálat eredményei

Mátrix	Motorbenzin		Dízelgázolaj		Fehérolaj	
Minta jele	SPE-1	SPE-2	SPE-1	SPE-2	SPE-1	SPE-2
1	1943,7	1911	1878,3	1877,8	1886,5	1916,3
2	1949,3	1950,2	1885,4	1885	1909,4	1907,4
3	1936,6	1959,7	1845,3	1883,9	1923,2	1915,6
4	1962,8	1942,2	1883,7	1865	1892,7	1910,4
5	1953,6	1942,0	1869,9	1881	1907,2	1915,9
6	1958,3	1962,1	1870,8	1872	1890,0	1899,9
7	1916,1	1950,7	1870,2	1885	1907,8	1916,9
Átlag, mg/kg	1945,8	1945,4	1871,9	1878,5	1902,4	1911,8
SD, mg/kg	15,8	17,0	13,4	7,6	13,1	6,3
LLD	2,4	2,4	2,2	2,5	2,3	2,4
RSD, %	0,8	0,8	0,7	0,4	0,6	0,3

B) A különböző mátrixban végzett t- és az F próbák eredményei.

Jellemző	Motorbenzin mátrix, minták jele		Dízelgázolaj mátrix, minták jele	
	SPE-1	SPE-2	SPE-1	SPE-2
„A” személy	1994,0	1990,9	1988,7	1988,5
	1997,6	1992,1	1987,0	1991,2
	1995,9	1992,1	1988,1	1992,4
	1995,5	1991,0	1988,8	1990,7
	1998,3	1990,9	1990,1	1989,4
Napi átlag, ppm	1996,3	1991,4	1988,5	1990,4
Napi szórás, ppm	1,7	0,6	1,1	1,5
„A” személy	1988,0	1992,9	1991,1	1995,2
	1990,7	1990,4	1983,3	1988,1
	1986,7	1986,3	1989,8	1985,9
	1984,6	1985,6	1984,3	1986,9
	1985,1	1991,6	1990,6	1991,7
Napi átlag, ppm	1987,0	1989,4	1987,8	1989,6
Napi szórás, ppm	2,5	3,2	3,7	3,8
Átlag, ppm	1991,6	1990,4	1988,2	1990,0
Szórás, ppm	2,1	1,9	2,4	2,7
t próba	1,716	1,150	1,117	1,401
F próba	1,422	1,092	0,251	2,014

$t_{krit.} = 3,182$

$F_{krit.} = 9,280$

III/1. Melléklet

A) A szakaszos reaktorban végzett krakkolás ismételtetőségi vizsgálatának eredményei

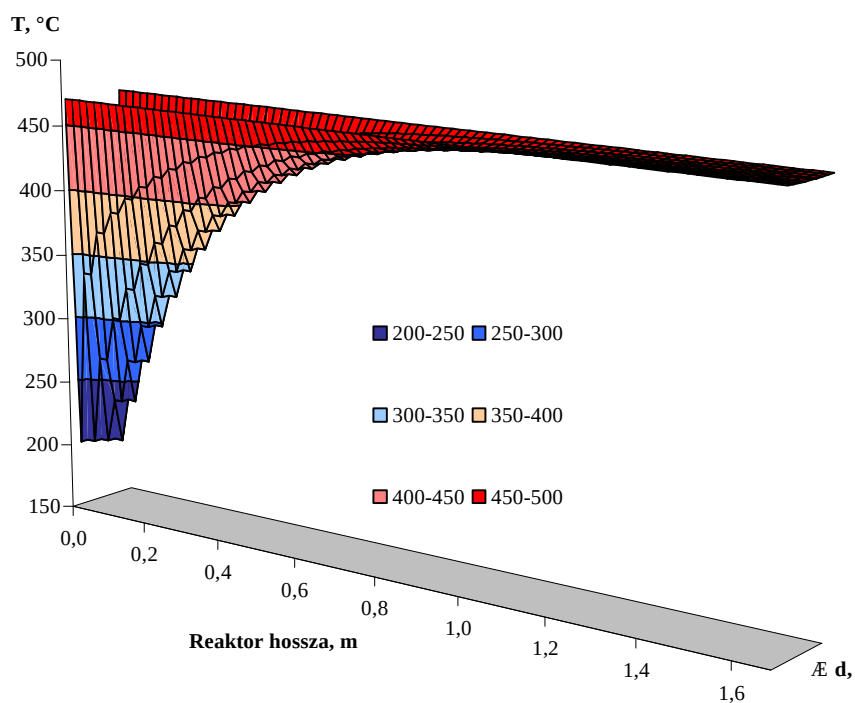
Jellemző/Mintaszám	1	2	3	4	5	Átlag	SD	Szabványos ismételtetőség
Összetétel								
Gáz, %	5,4	5,0	4,8	5,3	4,2	4,9	0,5	-
Folyadék, %	38,5	35,1	37,5	35,8	36,1	36,6	1,4	-
Maradék, %	56,1	59,9	57,7	58,9	59,7	58,5	1,6	-
Sűrűség, g/cm ³	0,755	0,749	0,758	0,752	1,76	0,955	0,450	0,002
Paraffintartalom, %	52,3	52	50,9	50	51,9	51,4	1,0	-
Olefintartalom, %	47,7	48	49,1	50	48,1	48,6	1,0	-
Vinil, %	41,5	41	42,8	43,2	41,9	42,1	0,9	-
Vinilidén, %	3,2	3,2	2,9	3,0	3,1	3,1	0,1	-
Láncközi, %	3,0	3,8	3,4	3,8	3,1	3,4	0,4	-
Kéntartalom, ppm	9,7	10,5	11,4	8,4	9,2	9,8	1,2	1,5
Nitrogéntartalom, ppm	13	12,1	13,4	12,0	11,6	12,4	0,7	2,1-4,0
Desztillációs adatok, °C								
Kfp.	39	41	45	43	38	41	3	3,5
20	60	55	62	54	58	58	3	3,1
50	124	128	125	127	126	126	2	3,1
70	151	154	154	153	156	154	2	3,5
Vfp.	209	211	207	208	210	209	2	3,5

B) A folyamatos reaktorban végzett krakkolás ismételtetőségi vizsgálatának eredményei

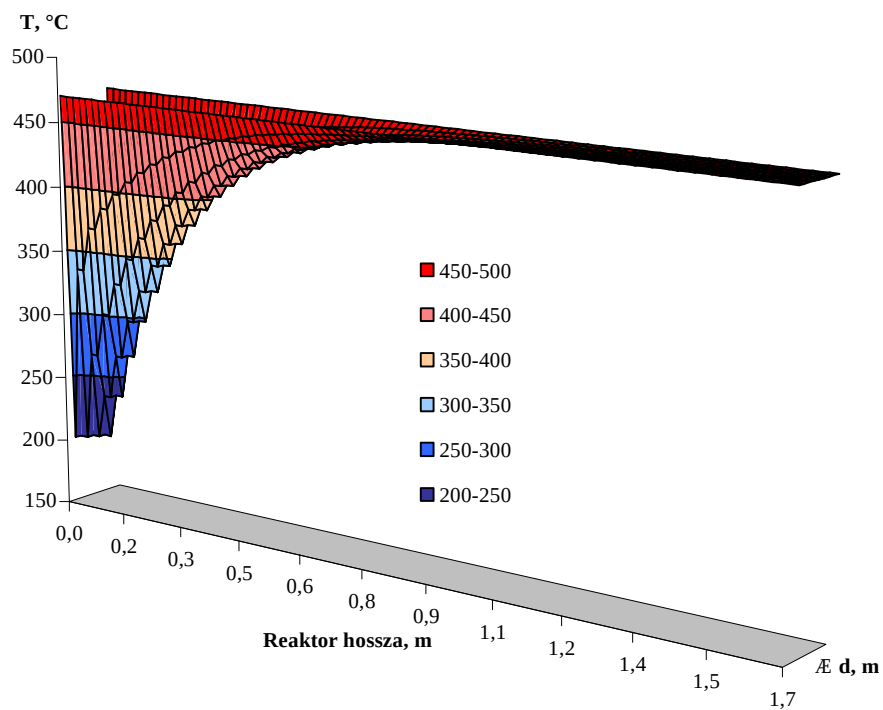
Jellemző/Mintaszám	1	2	3	Átlag	SD	Szabványos ismételtetőség
Gáz, %	4,0	3,4	3,1	3,5	0,5	-
Vegyipari benzin, %	15,7	19,4	17,5	17,5	1,9	-
Sűrűség, g/cm ³	0,768	0,754	0,761	0,761	0,007	0,002
KOSZ	71	72	72	72	1	-
MOSZ	79	80	80	80	1	-
(KOSZ+MOSZ)/2	74	76	73	74	2	-
Kéntartalom, ppm	15,1	14,8	14,5	14,8	0,3	1,5
Nitrogéntartalom, ppm	17,5	16,4	12,4	15,4	2,7	2,1-4,0
Desztillációs adatok, °C						
Kfp	35	37	34	35	2	3,5
20	89	91	88	89	2	3,1
50	131	125	130	129	3	3,1
80	153	157	155	155	2	3,5
Vfp	210	202	207	206	4	3,5
Középpárlat, %	23,4	22,1	21,8	22,4	0,9	-
Sűrűség, g/cm ³	0,837	0,833	0,84	0,84	0,004	0,002
Rézkorrózió	1. o.	1. o.	1. o.	1. o.	-	-
Viszkózitás 40 °C-on mm ² /s	4,21	4,32	4,33	4,29	0,07	0,01
Kéntartalom, ppm	17,2	16,4	15,1	16,2	1,1	1,5
Nitrogéntartalom, ppm	20,4	13,8	16,1	18,3	3,0	2,1-4,0
CFPP, °C	-2	-1	-3	-2	1	1
Lobbanáspont PM, °C	83	82	77	80,6	3,2	1,9
Cetánszám	64	65	64	64	1	-
Desztillációs adatok, °C						
Kfp.	64	63	68	65	3	3,5
20	173	167	172	171	3	3,1
50	194	184	190	189	5	3,1
80	232	237	238	236	3	3,5
Vfp.	267	272	264	268	4	3,5
Könnyű paraffinos olaj, %	3,2	4,5	4,1	3,9	0,7	-
Sűrűség, g/cm ³	0,853	0,851	0,863	74	2	-
Viszkózitás 100 °C-on mm ² /s	13,5	13,7	14,0	0,856	0,006	0,01
Kéntartalom, ppm	25,8	28,0	27,7	13,7	0,3	-
Olvadáspont, °C	105	109	114	27,2	1,2	1
Fűtőérték, MJ/kg	41,9	42,1	42,1	109	5	0,2
Lobbanáspont Marcusson, °C	225	229	224	42,0	0,1	4
Fűtőolaj, %	69,4	70	71	70	1	-
Kéntartalom, ppm	34,4	33,8	30,6	32,9	2,0	-
Lobbanáspont Marcusson, °C	261	253	257	257	4	4
Oxidhamu, %m/m	0,22	0,27	0,24	0,24	0,03	0,005
Folyáspont, °C	117	119	112	116	4	1
Fűtőérték MJ/kg	41,6	41,5	41,5	41,5	0,1	0,2

III/2. Melléklet

A reaktor hőmérsékletének eloszlása HDPE krakkolásakor ($T_{csőfal} = 465^{\circ}\text{C}$, $\tau = 15$ min.), Binder-Schmidt módszerrel.

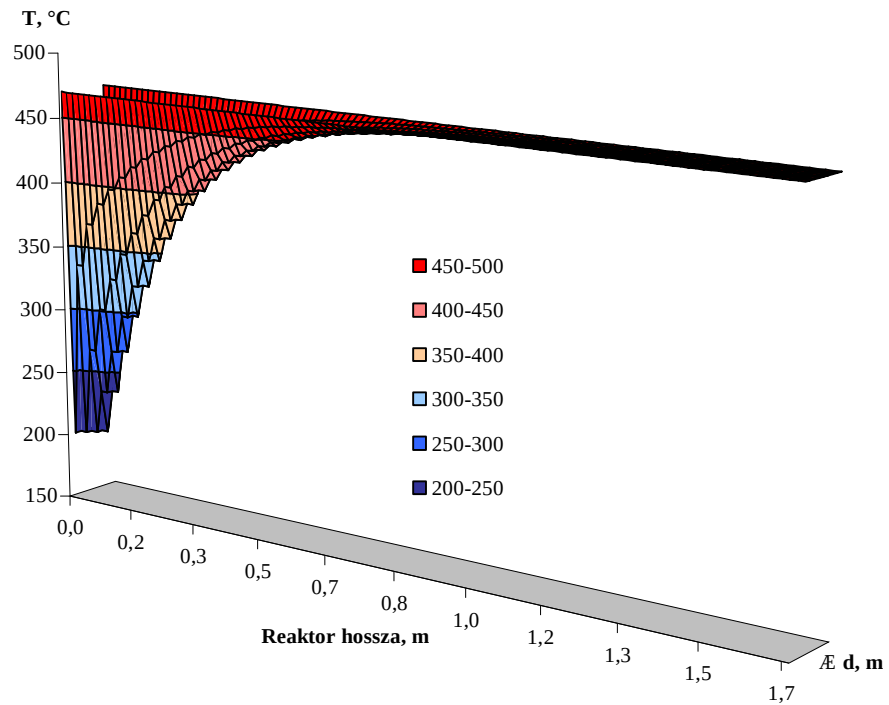


A reaktor hőmérsékletének eloszlása HDPE krakkolásakor ($T_{csőfal} = 465^{\circ}\text{C}$, $\tau = 18$ min.), Binder-Schmidt módszerrel.

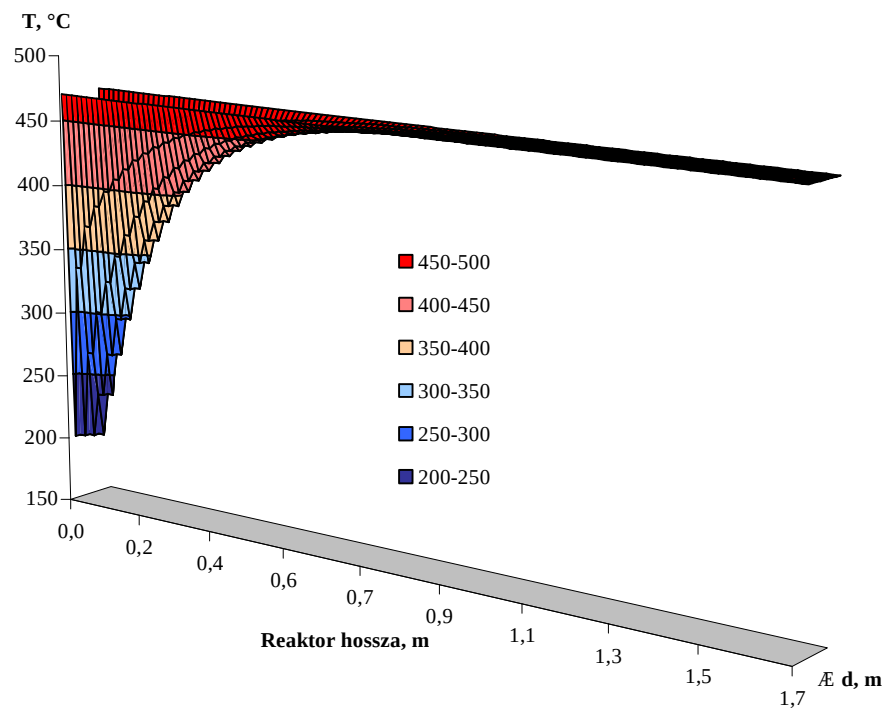


III/3. Melléklet

A reaktor hőmérsékletének eloszlása HDPE krakkolásakor ($T_{\text{csőfal}} = 465^\circ\text{C}$, $\tau = 23$ min.), Binder-Schmidt módszerrel.

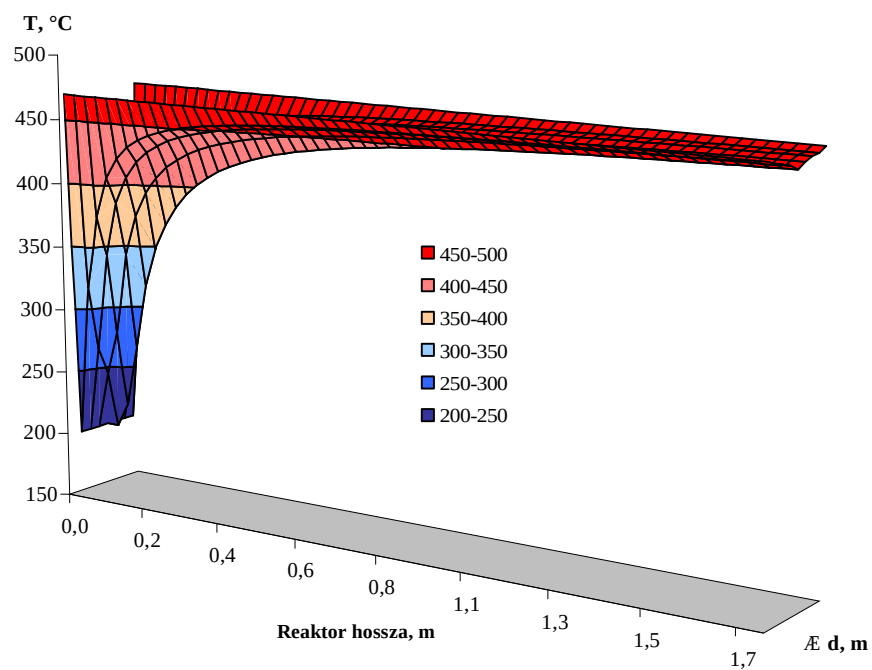


A reaktor hőmérsékletének eloszlása HDPE krakkolásakor ($T_{\text{csőfal}} = 465^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ min.), Binder-Schmidt módszerrel.

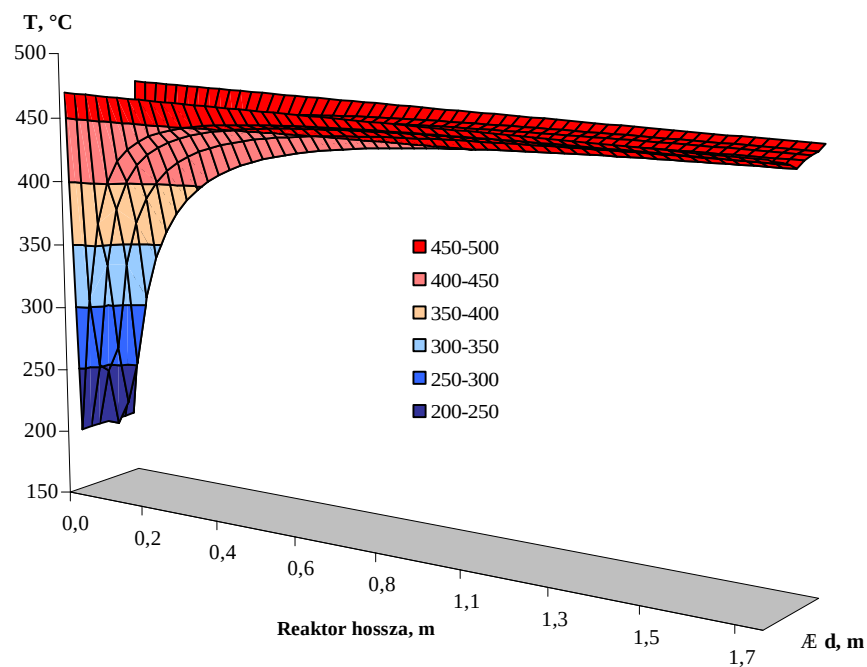


III/4. Melléklet

A reaktor hőmérsékletének eloszlása HDPE krakkolásakor ($T_{\text{csőfal}} = 465^{\circ}\text{C}$, $\tau = 15$ min.), a hőmérleg alapján.

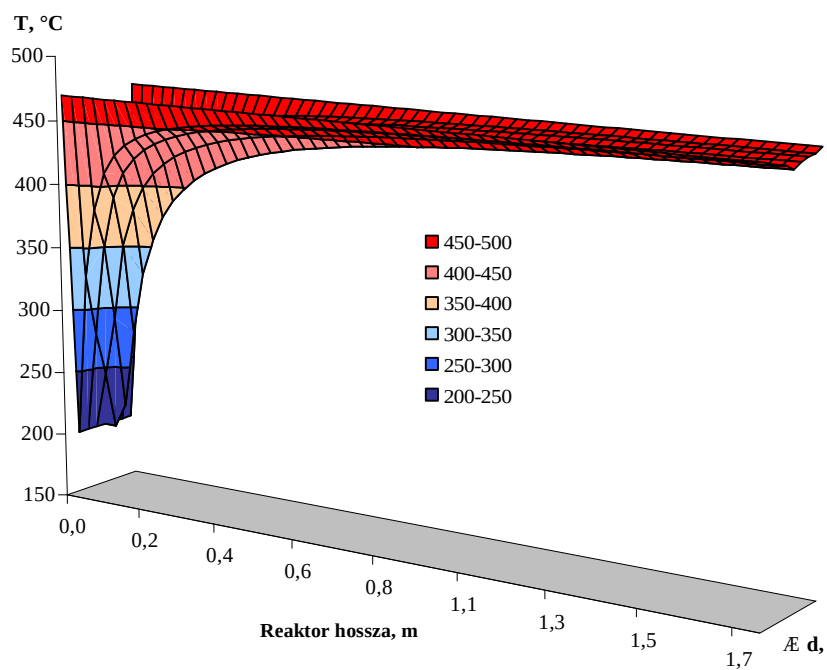


A reaktor hőmérsékletének eloszlása HDPE krakkolásakor ($T_{\text{csőfal}} = 465^{\circ}\text{C}$, $\tau = 18$ min), a hőmérleg alapján.

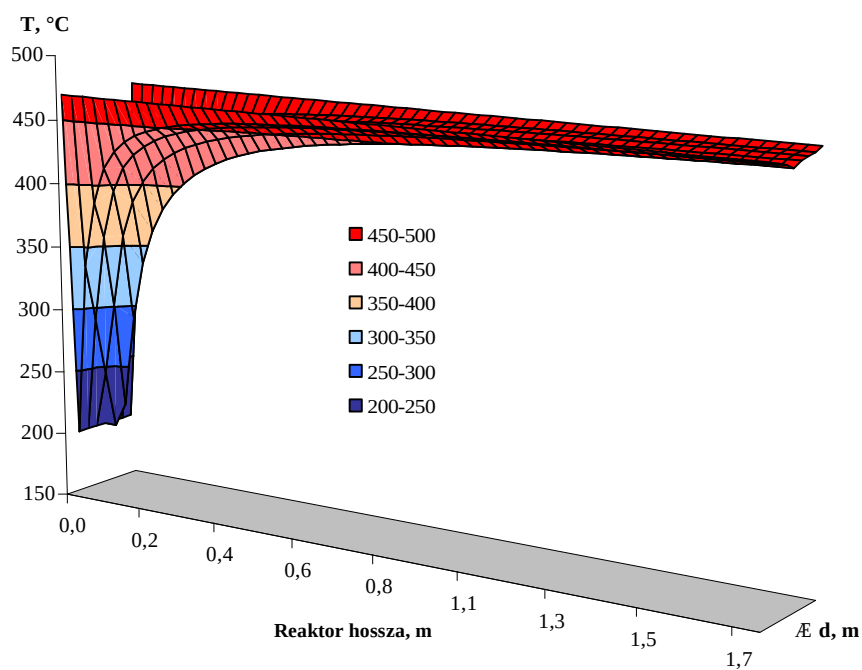


III/5. Melléklet

A reaktor hőmérsékletének eloszlása HDPE krakkolásakor ($T_{csőfal} = 465^{\circ}\text{C}$, $\tau = 23$ min.), a hőmérleg alapján.



A reaktor hőmérsékletének eloszlása HDPE krakkolásakor ($T_{csőfal} = 465^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30$ min.), a hőmérleg alapján.



IV/1. Melléklet

Finomítói anyagáramok minőségi előírásai

A, FCC alapanyag

Paraméter	Mértékegység	Érték	Maximum	Vizsgálati módszer
Relatív fajsúly (15°C-on)	kg/m ³	880-905		ASTM D-1298
Fp. tartomány:	°C			ASTM D-1160
kezdő fp		260-320		
vég fp		520-560		
Kén	m/m ppm	200-1000	2000	DIN 51400
Conradson szám	m/m%	0,02-0,1	0,2	ASTM D-189
Bázikus nitrogén	m/m ppm	5-50	400	UOP 269
Összes nitrogén	m/m ppm	100-400		UOP 269
Viszkozitás (50°C-on)	cSt	18-25		ASTM D-445
Fémtartalom:	m/m ppm			UOP 391 X
Ni		0,03-0,2		
V		0,15-0,2		
Fe		0,03-0,4		
Cu		<0,03		
UOP „K” faktor		12,1		UOP 375
Fémfaktor (Ni ekvivalans)	Eq _{Ni} =Ni+Cu+V/4+Fe/10	0,2-0,4	2	

B, Benzin kénmentesítő (BEK2) alapanyag

Paraméter	AV könnyűbenzin	Kokszolói könnyűbenzin
Desztilláció (ASTM D86), °C		
Kfp.	33	23
10 v/v%	49	50
30 v/v%	56	56
50 v/v%	68	68
70 v/v%	80	72
90 v/v%	94	79
Vfp.	119	101
Sűrűség (15,6, °C), kg/m ³	682	683
C ₄ , m/m%	2,0	3,0
Diolen tartalom, m/m%	0,0,	2,0
Olefin tartalom, m/m%	0,0	44,7
Kéntartalom, wppm	69	3300
Nitrogén, wppm	1,5	75

C, Reformáló és GOKM-1 benzinkeverék

Paraméter	Érték
Sűrűség 20°C-on, g/cm ³	0,68- 0,75
kfp ASTM D86, °C	40
vfp ASTM D86, °C	200
Kénhidrogén, m/m%	0,05

IV/2. Melléklet

A, Benzin és petróleum hidrogénező üzem

Paraméter	Benzin alapanyag (150/200)	Benzin alapanyag (180/220)	Petróleum alapanyag
Sűrűség 20°C-on, g/cm ³	0,770-0,780	0,775-0,795	0,780-0,810
kfp ASTM D86, °C	145-155	170-180	150-170
vfp ASTM D86, °C	195-200	215-218	230-240

B, HDS alapanyag

Paraméter	Érték
Sűrűség 15,6°C-on	0,926
Kéntartalom, m/m%	1,83
Összes nitrogén, m/m ppm	2096
Brómszám	9
CCR, m/m%	<0,7
Fém (Ni+V), m/m ppm	<1
Paraffinok, m/m%	n.a.
Naftének, m/m%	n.a.
Aromások, m/m%	n.a.
Desztilláció °C	
KFP	316
5%	360
10%	375
30%	411
50%	441
70%	481
90%	525
VFP	587

n.a. nincs adat

C, HDW alapanyag

Paraméter	HDW
Sűrűség 15,6°C-on, g/cm ³	0,850-0,890
Kfp ASTM D86, °C	195-250
Vfp ASTM D86, °C	370-400
Kéntartalom, m/m %	0,7-1,5
CFPP, °C	+15.....0
Összes n-paraffin tart., m/m%	9-12
Viszkózitás 20 °C-on, mm ² /s	25

IV/3. Melléklet

A, Késleltetett koksizoló alapanyag

Paraméter	Mértékegység	Érték
Sűrűség, 70 °C-on	kg/m ³	960-980
Kén tartalom	%(m/m)	2.8-3.0
Viszkozitás, 100 °C-on	cSt	500-700
CCR	%(m/m)	15-17
Nitrogén tartalom	%(m/m)	0.5-0.6
Aszfaltének (n-heptánban)	%(m/m)	3-4
Vanádium tartalom	wppm	140-160
Nikkel tartalom	wppm	60-70
Hamu tartalom	%	0.03-0.04
Széntartalom	%(m/m)	86
Hidrogéntartalom	%(m/m)	10.5-11.0
SIMDIS (HT750),	°C	
IBP		350
50%v		625
90%v		730
FBP		>750

B, Vegyipari benzin

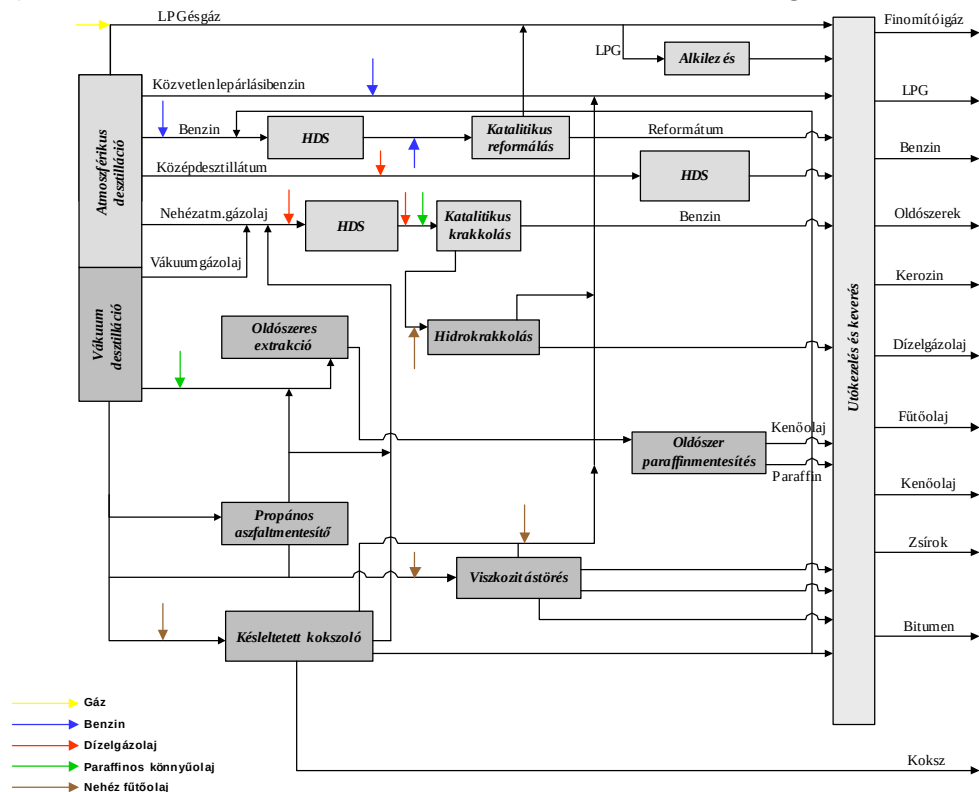
	Egység	Szabvány	Érték
Kezdőforrpont	°C	MSZ EN ISO 3405	30 - 60
10 t% átdestillál	°C	MSZ EN ISO 3405	max. 80
50 t% átdestillál	°C	MSZ EN ISO 3405	max. 115
90 t% átdestillál	°C	MSZ EN ISO 3405	max. 170
Végforrpont	°C	MSZ EN ISO 3405	max. 185
Összes aromás	%(m/m)	MSZ-09-60.0133	max. 12
Összes naftén	%(m/m)	MSZ-09-60.0133	max. 25
Összes paraffin	%(m/m)	MSZ-09-60.0133	min. 63
Összes n-paraffin	%(m/m)	MSZ-09-60.0133	min. 25
Ólomtartalom	µg/kg	MSZ-09-60.0107	max. 50
Klórtartalom	mg/kg	MSZ EN 14077	max. 10
Higanytartalom	µg/kg	TVK módszer	max. 4
Sűrűség 15 °C-on	g/cm ³	MSZ EN ISO 12185	max. 0.734
Kéntartalom	mg/kg	MSZ EN ISO 20884	max. 600

IV/4. Melléklet

A) A dízelgázolajok általánosan érvényes követelményei és vizsgálati módszerei.

Jellemzők	Mérték-egység	Követelmények		Vizsgálati módszer ^a
		legalább	legfeljebb	
Cetánszám		51,0		MSZ EN ISO 5165
Cetánindex		46,0		MSZ EN ISO 4264
Sűrűség 15°C-on ^c	kg/m ³	820	845	MSZ EN ISO 3675 MSZ EN ISO 12185
Többgyűrűs szénhidrogének	%(m/m)	-	11	MSZ EN 12916 MSZ EN ISO 20846
Kéntartalom	mg/kg	–	50,0	MSZ EN ISO 20847
				MSZ EN ISO 20884
			10,0	MSZ EN ISO 20846
				MSZ EN ISO 20884
Lobbanáspont	°C	55 felett	–	MSZ EN ISO 2719
Kokszosodási maradék (10%-os lepárlási maradékból)	%(m/m)	–	0,30	MSZ EN ISO 10370
Hamutartalom	%(m/m)		0,01	MSZ EN ISO 6245
Víztartalom	mg/kg	–	200	MSZ EN ISO 12937
Összes szennyeződé	mg/kg	–	24	MSZ EN 12662
Rézlemez-korrózió (3 óra, 50°C)	fokozat	1. osztály		MSZ EN ISO 2160
Oxidációs stabilitás,	g/cm ³	–	25	MSZ EN ISO 12205
Kinematikai viszkozitás 40°C-on	mm ² /s	2,00	4,50	MSZ EN ISO 3104
Desztilláció				
250°C-nál átdesztillált	%(v/v)	85	<65	MSZ EN ISO 3405
350°C-nál átdesztillált	%(v/v)			
95% (v/v) átdesztillált hőmérséklete	°C		360	
Zsír-sav-metil-észter (FAME) tartalom	%(v/v)	–	5	MSZ EN 14078

B) A termékek finomítói áramokba történő bekeverésének lehetőségei



IV/5. Melléklet

A korróziógátló módosított polimerviaszok előállításának körülményei

	G1/7	G1/17	G4/3	G4/5	G5/2	G5/5	G7/3	G7/6
Köztütermék (KT)	GK1	GK1	GK4	GK4	GK5	GK5	GK7	GK7
- Felhasznált polimerdegradátum típusa	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A/PS	HDPE-A/PS	HDPE-A/PS	HDPE-A/PS	PP	PP
- Felhasznált polimerdegradátum menny., g	420	420	420	420	420	420	420	420
- Oldószer típusa	Xilol	Xilol	Xilol	Xilol	Xilol	Xilol	Xilol	Xilol
- Oldószer menny., g	128,4	128,4	128,4	128,4	128,4	128,4	128,4	128,4
- MSA menny., g	152,4	152,4	152,4	152,4	114,3	114,3	76,2	76,2
- Komonomer típusa	n-decén	n-decén	sztírol	sztírol	n-decén	n-decén	n-decén	n-decén
- Komonomer menny., g	103,2	103,2	103,2	103,2	77,4	77,4	56,1	56,1
- DTBP menny., g	15,24	15,24	15,24	15,24	11,43	11,43	7,62	7,62
- Adagszám	4	4	4	4	3	3	2	2
- Reakció hőmérséklet, °C	140	140	140	140	140	140	140	140
- Reakcióidő, h	5	5	4	4	4	4	3	3
- Savszáma, mg KOH/g	224,1	224,1	224,1	224,1	224,1	224,1	224,1	224,1
Acilezett vegyületek (AV)	MEA	DEA	glicerín	glicerín	MEA	glicerín	MEA	DEA
- mennyisége, g	24,36	32,5	24,36	27,58	24,36	27,59	24,395	32,05
- adagolási hőm., °C	110	110	110	110	110	110	110	110
Reakció hőm., °C	120	120	120	120	120	120	120	120
Reakcióidő, perc	60	10	60	60	60	60	15	15
Mólarány, KT:AV	1:2	1:1,5	1:2	1:1,5	1:2	1:1,5	1:2	1:1,5
Állag	szilárd	szilárd	szilárd	szilárd	szilárd	szilárd	szilárd	szilárd
Elszappanosítási szám, mgKOH/g	66	67	65	50	43.	62 .	39	44
Megjegyzés	-	r.o.	-	-	r.o.	r.o.	r.o.	r.o.
Savszám, (mgKOH/g)	33	-	46	23	33.	48	2 r	2 .
Megjegyzés	r.o.	Nem old.	-	-	r.o.	r.o.	r.o.	r.o.

r.o. – részleges oldódás

FÜGGELEK

1. Függelék

Polietilén és polisztirol hulladékelegyek szakaszos reaktorban végzett termikus krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-9	S-10	S-11	S-12
Alapanyag	90%HDPE-A+10%PS	90%HDPE-A+10%PS	90%HDPE-A+10%PS	90%HDPE-A+10%PS
Reakcióidő, min.	60	60	60	60
Hőmérséklet, °C	390	410	430	450
Metán	1,0	1,1	1,4	1,7
Etén	0,7	0,9	1,1	1,2
Etán	1,1	1,2	1,5	1,6
Propén	0,2	0,2	0,2	0,3
Propán	0,3	0,4	0,5	0,5
Butén	0,4	0,4	0,5	0,6
Bután	0,5	0,5	0,6	0,6
i-bután	0,0	0,0	0,0	0,0
S (Gáz)	4,2	4,7	5,7	6,2
C ₅	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₆	0,1	0,2	1,0	0,9
C ₇	0,3	0,7	2,3	2,0
C ₈	6,8	12,4	11,0	9,5
C ₉	0,6	1,1	3,3	4,1
C ₁₀	0,0	0,2	3,0	3,8
C ₁₁	0,0	0,2	3,3	4,7
C ₁₂	0,0	0,2	3,4	4,8
C ₁₃	0,0	0,2	3,5	4,8
C ₁₄	0,0	0,1	3,7	4,9
C ₁₅	0,0	0,1	3,6	5,0
C ₁₆	0,0	0,1	3,2	4,9
C ₁₇	0,0	0,1	2,4	4,4
C ₁₈	0,0	0,1	2,1	3,9
C ₁₉	0,0	0,1	1,9	3,6
C ₂₀	0,0	0,1	1,5	3,2
C ₂₁	0,0	0,1	1,2	2,8
C ₂₂	0,0	0,1	1,0	2,7
C ₂₃	0,0	0,1	0,8	2,5
C ₂₄	0,0	0,1	0,7	2,2
C ₂₅	0,0	0,0	0,3	0,9
C ₂₆	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₇	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₈	0,0	0,0	0,0	0,0
S(Folyadék)	7,8	16,2	53,2	75,2
Paraffin, %*	0,0	7,3	38,4	44,7
Olefin, %*	0,0	8,5	40,7	44,1
Aromás, %*	100,0	84,2	20,9	11,3
Benzol	1,3	1,0	0,3	0,2
Toluol	4,3	3,7	1,8	0,7
Etil-benzol	7,2	19,0	4,2	1,0
Sztirol	78,3	53,4	12,1	8,2
o,m,p-xilol	0,1	0,7	0,0	0,1
Izopropil-benzol	3,7	3,6	1,0	0,3
a-metilsztirol	3,8	2,0	0,5	0,6
Egyéb	1,4	0,8	1,1	0,2
S (Maradék)	88,0	79,1	41,1	18,4
S	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

2. Függelék

Polietilén műanyag folyamatos reaktorban végzett termikus krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-13	S-14	S-15
Alapanyag	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A
Tartózkodási idő, min.	30	30	30
Hőmérséklet, °C	465	490	515
Metán	0,1	0,2	0,2
Etén	0,4	0,7	1,1
Etán	0,2	0,4	0,6
Propén	0,1	0,1	0,2
Propán	0,1	0,2	0,3
Butén	0,4	0,6	1,0
Bután	0,2	0,4	0,5
S (Gázok)	1,5	2,7	4,0
C ₅	0,1	0,3	1,1
C ₆	0,4	1,4	3,1
C ₇	0,9	1,9	4,5
C ₈	0,8	1,4	3,5
C ₉	0,6	0,7	2,2
C ₁₀	0,3	0,6	1,5
C ₁₁	0,1	0,4	1,1
C ₁₂	0,1	0,3	17,0
C ₁₃	0,1	0,2	0,5
C ₁₄	0,0	0,0	0,1
C ₁₅	0,0	0,0	0,0
Paraffin, %*	51,5	52,8	53
Olefin, %*	48,5	47,3	47
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.
S(vegyipari benzin)	3,5	7,4	18,5
C ₁₂	0,4	1,2	3,1
C ₁₃	0,4	1,3	3,2
C ₁₄	0,6	1,6	3,4
C ₁₅	0,6	1,7	3,5
C ₁₆	0,7	1,6	3,2
C ₁₇	0,6	1,2	2,5
C ₁₈	0,6	0,9	1,8
C ₁₉	0,4	0,6	0,9
C ₂₀	0,3	0,4	0,6
C ₂₁	0,2	0,3	0,5
C ₂₂	0,1	0,2	0,5
C ₂₃	0,1	0,1	0,2
C ₂₄	0,0	0,0	0,1
C ₂₅	0,0	0,0	0,0
C ₂₆	0,0	0,0	0,1
C ₂₇	0,0	0,0	0,0
C ₂₈	0,0	0,0	0,0
S (középpárlat)	5,2	11,3	23,7
Paraffin, %*	54,8	53,2	54,9
Olefin, %*	45,2	46,8	45,1
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.
S (könnyűolaj)	0,8	1,5	2,1
S(nehezolaj)	89,0	77,1	51,9
S	100	100	100

* a folyadéktermék %-ában

3. Függelék

Polipropilén műanyag folyamatos reaktorban végzett termikus krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-13	S-14	S-15
Alapanyag	PP	PP	PP
Tartózkodási idő, min.	30	30	30
Hőmérséklet, °C	465	490	515
Metán	0,1	0,1	0,2
Etén	0,2	0,2	0,2
Etán	0,3	0,4	0,6
Propén	1,7	2,2	2,9
Propán	0,4	0,4	0,7
Butén	0,1	0,1	0,4
Bután	0,1	0,1	0,1
S (Gázok)	2,8	3,6	5,1
C ₅	0,6	0,8	1,4
C ₆	3,2	4,4	7,4
C ₇	1,0	1,5	2,4
C ₈	0,1	0,3	0,4
C ₉	1,4	1,9	3,6
C ₁₀	0,7	1,1	0,9
C ₁₁	0,2	0,5	0,6
C ₁₂	2,3	3,0	4,8
C ₁₃	0,2	0,3	0,6
C ₁₄	0,3	0,4	0,8
C ₁₅	3,2	4,5	6,2
Paraffin, %*	49,9	51,3	50,5
Olefin, %*	50,1	48,7	49,5
Aromás, %*	0,1	0,2	0,4
S (vegyipari benzin)	13,2	18,8	29,2
C ₁₂	0,9	1,3	2,2
C ₁₃	0,4	0,7	1,1
C ₁₄	1,0	2,0	3,5
C ₁₅	1,8	3,2	5,5
C ₁₆	1,1	1,9	2,8
C ₁₇	1,1	0,6	1,3
C ₁₈	1,3	2,3	4,0
C ₁₉	0,5	0,4	0,5
C ₂₀	0,4	0,2	0,2
C ₂₁	0,7	1,2	1,6
C ₂₂	0,5	0,1	0,4
C ₂₃	0,4	0,4	0,7
C ₂₄	0,7	0,6	1,6
C ₂₅	0,1	0,1	0,2
C ₂₆	0,1	0,2	0,6
C ₂₇	0,4	0,7	1,2
C ₂₈	0,1	0,1	0,1
S (középpárlat)	11,3	16,1	27,5
Paraffin, %*	56,2	56,0	56,2
Olefin, %*	43,8	44,0	43,8
Aromás, %*	0,1	n.k.	n.k.
S (könnyűolaj)	2,2	2,5	3,5
S (nehézolaj)	70,5	59,1	34,6
S	100,0	100,0	100

* a folyadéktermék %-ában

4. Függelék

Polietilén és polisztirol hulladékelegyek folyamatos reaktorban végzett termikus krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-16	S-17	S-18
HDPE-A, %	45	45	45
HDPE-B, %	45	45	45
PS, %	10	10	10
Tartózkodási idő, min.	30	30	30
Hőmérséklet, °C	465	490	515
Metán	0,2	0,4	0,5
Etén	0,7	1,0	1,4
Etán	0,4	0,6	1,1
Propén	0,2	0,3	0,4
Propán	0,1	0,2	0,2
Butén	0,3	0,5	0,6
Bután	0,3	0,4	0,4
S (Gázok)	2,3	3,4	4,6
C ₅	0,0	0,1	0,1
C ₆	0,3	0,8	1,9
C ₇	0,9	1,2	1,7
C ₈	3,4	5,8	8,4
C ₉	1,0	2,4	3,2
C ₁₀	0,8	1,0	2,1
C ₁₁	0,7	1,2	1,9
C ₁₂	0,4	0,6	1,3
C ₁₃	0,2	0,6	0,8
C ₁₄	0,1	0,2	0,2
C ₁₅	0,0	0,1	0,1
Paraffin, %*	31,2	35,5	36,6
Olefin, %*	23,3	25,5	26,2
Aromás, %*	45,6	39,0	37,2
Benzol	0,5	0,5	0,6
Toluol	5,4	4,4	4,5
Etil-benzol	4,6	3,9	3,8
Sztirol	30,4	26,4	24,3
o,m,p-xilol	0,4	0,3	0,2
Izopropil-benzol	0,7	0,6	0,6
a-metilsztirol	3,5	2,9	3,1
S (vegyipari benzin)	8,0	13,9	21,7
C ₁₂	0,1	0,5	0,7
C ₁₃	0,2	1,2	1,8
C ₁₄	0,6	1,6	2,5
C ₁₅	1,0	1,8	2,7
C ₁₆	1,3	1,9	2,8
C ₁₇	1,0	1,7	2,6
C ₁₈	0,6	1,4	2,1
C ₁₉	0,5	1,1	2,0
C ₂₀	0,5	0,8	1,7
C ₂₁	0,5	0,6	1,0
C ₂₂	0,4	0,5	1,0
C ₂₃	0,3	0,4	0,8
C ₂₄	0,3	0,3	0,6
C ₂₅	0,2	0,3	0,5
C ₂₆	0,1	0,2	0,7
C ₂₇	0,0	0,2	0,4
C ₂₈	0,0	0,1	0,2
S (középpárlat)	7,7	14,6	24,0
Paraffin, %*	54,7	58,5	55,8
Olefin, %*	45,2	41,3	43,8
Aromás, %*	0,1	0,2	0,4
S (könnyűolaj)	1,2	1,9	2,0
S (nehézolaj)	80,8	66,1	47,7
S	100,00	100,00	100,00

* a folyadéktermék %-ában

5. Függelék

Különböző műanyagok szakaszos krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-22	S-23	S-24	S-7	S-25
Alapanyag	HDPE-A	HDPE-B	LDPE	PP	EPC
Hőmérséklet, °C	430	430	430	430	430
Reakcióidő, min.	60	60	60	60	60
Metán	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4
Etén	0,7	0,8	0,8	0,3	0,4
Etán	0,8	0,9	1,2	1,0	0,6
Propén	0,2	0,2	0,4	0,7	0,7
Propán	0,2	0,3	0,2	3,4	2,2
Butén	0,8	1,0	0,9	0,1	0,7
Bután	1,0	1,3	1,0	0,5	0,8
S (Gáz)	4,0	5,1	5,1	6,4	5,9
C ₅	0,2	0,2	0,2	2,5	1,3
C ₆	1,3	1,3	1,3	6,6	3,5
C ₇	1,2	1,1	1,4	2,4	1,5
C ₈	2,2	2,2	1,8	7,0	2,4
C ₉	2,3	2,2	2,9	4,7	3,1
C ₁₀	2,5	2,3	2,2	1,9	2,6
C ₁₁	2,8	2,6	2,8	1,9	3,0
C ₁₂	3,4	3,2	3,6	7,5	4,2
C ₁₃	3,7	3,6	4,1	2,4	3,5
C ₁₄	4,5	4,3	4,6	7,0	3,5
C ₁₅	2,8	3,0	3,7	1,0	2,3
C ₁₆	2,7	2,5	3,0	2,4	2,3
C ₁₇	2,1	2,0	2,9	1,4	1,5
C ₁₈	1,7	1,5	1,3	1,5	1,0
C ₁₉	1,2	0,9	1,1	0,8	1,3
C ₂₀	0,7	0,5	0,8	1,5	0,9
C ₂₁	0,5	0,4	0,4	1,4	0,6
C ₂₂	0,3	0,3	0,3	0,7	1,0
C ₂₃	0,1	0,1	0,2	0,7	0,1
C ₂₄	0,1	0,0	0,2	0,9	0,2
C ₂₅	0,1	0,1	0,1	0,6	0,0
C ₂₆	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0
C ₂₇	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S(Folyadék)	36,3	34,3	38,9	57,0	39,8
Paraffin, %*	56,2	55,5	54,5	49,9	51,3
Olefin, %*	43,8	44,6	45,5	50,1	48,7
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
S (Maradék)	58,9	60,7	56,1	36,7	54,4
S	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

6. Függelék

Polietilén és polisztirol műanyagkeverékek szakaszos reaktorban végzett termikus krakkolása-
kor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-26	S-11	S-27
Alapanyag	95% HDPE-A + 5% PS	90% HDPE-A + 10% PS	80% HDPE-A + 20% PS
Hőmérséklet, °C	430	430	430
Reakcióidő, min.	60	60	60
Metán	0,3	0,5	0,6
Etén	1,3	1,7	1,9
Etán	1,0	1,1	1,5
Propén	0,4	0,6	0,5
Propán	0,4	0,3	0,5
Butén	0,8	0,8	0,7
Bután	0,6	0,7	0,7
S (Gáz)	4,8	5,7	6,4
C ₅	0,2	0,1	0,2
C ₆	1,0	1,0	1,1
C ₇	2,9	2,2	2,3
C ₈	7,2	11,2	18,8
C ₉	3,7	3,7	4,2
C ₁₀	2,7	3,1	3,7
C ₁₁	2,9	3,4	3,0
C ₁₂	2,9	3,5	2,6
C ₁₃	3,1	3,6	2,7
C ₁₄	3,6	3,8	4,0
C ₁₅	3,8	3,7	4,1
C ₁₆	3,1	3,3	3,3
C ₁₇	2,4	2,5	2,6
C ₁₈	1,9	2,1	2,0
C ₁₉	1,9	2,0	2,0
C ₂₀	1,3	1,6	1,2
C ₂₁	1,3	1,2	1,2
C ₂₂	1,1	1,1	0,9
C ₂₃	1,1	0,9	0,7
C ₂₄	0,4	0,7	0,4
C ₂₅	0,3	0,4	0,3
C ₂₆	0,1	0,1	0,1
C ₂₇	0,0	0,0	0,0
C ₂₈	0,0	0,0	0,0
Paraffin, %*	41,5	38,2	35,1
Olefin, %*	44,8	37,5	34,2
Aromás, %*	13,7	24,3	30,8
Benzol	0,2	0,5	0,8
Toluol	1,0	1,7	2,2
Etil-benzol	3,0	5,5	5,8
Sztirol	8,1	14,5	18,5
o,m,p-xilol	0,0	0,0	0,0
Izopropil-benzol	0,8	1,3	2,0
a-metilsztirol	0,4	0,5	1,2
Egyéb	0,2	0,3	0,3
S(Folyadék)	48,8	55,3	61,6
S (Maradék)	46,4	39,0	32,0
S	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

7. Függelék

Lakossági műanyag hulladék szakaszos krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-28	S-29	S-30	S-31	S-32
HDPE-A, %	40	49	39	48	37
LDPE, %	25	20	24,5	19	23,5
PP, %	25	20	24,5	19	23,5
PS, %	10	10	10	10	10
PA 6.6, %	0	0,5	1	2	3
PVC, %	0	0,5	1	2	3
Hőmérséklet, °C	430	430	430	430	430
Reakcióidő, min.	60	60	60	60	60
Metán	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
Etén	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
Etán	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4
Propén	1,4	1,4	1,4	1,4	1,5
Propán	0,3	0,4	0,4	0,4	0,6
Butén	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4
Bután	0,3	0,3	0,3	0,2	0,5
S (Gáz)	3,3	3,3	3,4	3,4	4,0
C ₅	0,3	0,3	0,4	0,3	0,1
C ₆	4,3	3,5	4,1	4,1	4,6
C ₇	2,9	2,5	2,6	3,0	2,9
C ₈	17,3	15,3	16,4	14,6	15,5
C ₉	12,2	8,7	10,1	9,4	10,1
C ₁₀	6,3	4,7	5,8	5,2	5,1
C ₁₁	3,5	3,3	2,7	3,2	3,1
C ₁₂	6,8	7,0	7,5	7,8	8,3
C ₁₃	2,1	2,9	2,6	3,2	3,6
C ₁₄	2,2	2,8	2,5	2,4	2,9
C ₁₅	4,5	6,2	5,8	6,9	6,3
C ₁₆	4,1	5,8	5,1	6,0	5,7
C ₁₇	2,7	3,2	2,9	3,3	3,1
C ₁₈	4,0	5,1	4,8	5,7	5,3
C ₁₉	1,6	2,3	1,7	2,1	1,8
C ₂₀	0,8	0,9	0,7	0,7	0,8
C ₂₁	0,7	1,0	1,1	0,9	0,9
C ₂₂	0,6	1,3	0,9	0,7	0,7
C ₂₃	0,5	0,5	0,7	0,5	0,5
C ₂₄	0,8	0,7	1,0	0,7	0,5
C ₂₅	0,3	0,2	0,2	0,0	0,0
C ₂₆	0,8	0,7	0,6	0,4	0,3
C ₂₇	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1
C ₂₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Paraffin, %*	41,9	39,5	38,5	38,2	37,2
Olefin, %*	38,3	39,5	39,5	40,3	39,8
Aromás, %*	19,9	21,1	22,0	21,6	23,0
Benzol	0,5	0,4	0,5	0,3	0,3
Toluol	1,3	1,3	1,4	1,8	2,0
Etil-benzol	1,1	1,4	1,7	1,9	1,7
Sztírol	12,7	13,3	13,9	13,2	14,5
o,m,p-xilol	1,8	2,1	1,8	2,1	2,5
Izopropil-benzol	1,6	1,5	1,5	1,4	1,0
a-metilsztírol	0,3	0,5	0,5	0,3	0,4
Egyéb	0,6	0,7	0,7	0,6	0,6
S(Folyadék)	78,9	79,2	80,4	80,9	82,3
S (Maradék)	17,8	17,5	16,1	15,7	13,7
S	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

8. Függelék

Különböző műanyagok folyamatos krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-13	S-33	S-17	S-34
Alapanyag	HDPE-A	LDPE	PP	EPC
Tartózkodási idő, min.	23	23	23	23
Hőmérséklet, °C	490	490	490	490
Metán	0,2	0,2	0,2	0,1
Etén	0,5	0,5	0,2	0,5
Etán	0,3	0,4	0,3	0,2
Propén	0,2	0,2	2,0	0,8
Propán	0,2	0,1	0,4	0,4
Butén	0,5	0,5	0,1	0,6
Bután	0,3	0,3	0,1	0,1
S (Gázok)	2,1	2,2	3,2	3,9
C ₅	0,2	0,2	0,7	0,8
C ₆	0,6	0,9	3,8	2,1
C ₇	1,3	1,5	1,2	1,2
C ₈	1,1	1,5	0,2	1,3
C ₉	0,9	0,8	1,7	0,8
C ₁₀	0,4	0,5	0,8	0,4
C ₁₁	0,2	0,3	0,2	0,3
C ₁₂	0,2	0,3	2,6	0,6
C ₁₃	0,1	0,1	0,2	0,1
C ₁₄	0,1	0,0	0,3	0,0
C ₁₅	0,0	0,0	3,8	0,8
Paraffin, %*	52,7	53,4	51,8	52,8
Olefin, %*	47,3	46,6	48,3	47,2
Aromás, %*	n.k.	n.k.	0,1	n.k.
S(vegyipari benzin)	5,0	6,2	15,5	8,4
C ₁₂	0,6	0,5	1,1	0,6
C ₁₃	0,6	0,7	0,5	0,3
C ₁₄	0,8	0,9	1,2	0,8
C ₁₅	0,9	0,9	2,1	1,0
C ₁₆	1,0	1,0	1,2	1,1
C ₁₇	0,8	0,8	1,2	0,9
C ₁₈	0,8	0,7	1,6	1,2
C ₁₉	0,6	0,6	0,6	0,6
C ₂₀	0,5	0,5	0,5	0,4
C ₂₁	0,3	0,5	0,8	0,6
C ₂₂	0,2	0,2	0,6	0,4
C ₂₃	0,1	0,1	0,4	0,5
C ₂₄	0,1	0,0	0,8	0,4
C ₂₅	0,1	0,0	0,1	0,1
C ₂₆	0,0	0,0	0,1	0,1
C ₂₇	0,0	0,0	0,4	0,0
C ₂₈	0,0	0,0	0,1	0,0
S (középpárlat)	7,3	7,5	13,3	8,7
Paraffin, %*	56,9	58,2	57,3	58,1
Olefin, %*	43,1	41,9	42,6	41,9
Aromás, %*	n.k.	n.k.	0,1	n.k.
S (könnyűolaj)	1,2	1,1	2,6	1,7
S(nehézolaj)	84,5	83,1	65,4	77,3
S	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

9. Függelék

Különböző műanyagok folyamatos krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-35	S-19	S-36
HDPE-A, %	47,5	45	40
LDPE, %	47,5	45	40
PS, %	5	10	20
Tartózkodási idő, min.	23	23	23
Hőmérséklet, °C	490	490	490
Metán	0,2	0,2	0,2
Etén	0,9	0,9	1,0
Etán	0,6	0,6	0,7
Propén	0,3	0,2	0,2
Propán	0,2	0,2	0,1
Butén	0,6	0,4	0,4
Bután	0,4	0,4	0,3
S (Gázok)	3,2	3,0	2,9
C ₅	0,1	0,1	0,1
C ₆	0,5	0,4	0,4
C ₇	1,0	1,2	2,1
C ₈	2,7	4,3	9,2
C ₉	1,2	1,2	1,9
C ₁₀	1,1	1,0	1,4
C ₁₁	0,9	0,9	1,1
C ₁₂	0,6	0,6	0,6
C ₁₃	0,2	0,3	0,3
C ₁₄	0,1	0,1	0,1
C ₁₅	0,0	0,0	0,0
S (vegyipari benzin)	8,4	10,0	17,2
Paraffin, %*	34,2	27,4	21,0
Olefin, %*	34,5	26,9	19,9
Aromás, %*	31,3	45,7	59,2
Benzol	0,8	0,5	0,7
Toluol	3,2	5,3	7,1
Etil-benzol	4,7	4,5	7,6
Sztirol	17,1	29,6	37,5
o,m,p-xilol	0,0	0,4	0,5
Izopropil-benzol	1,4	0,7	0,8
a-metilsztirol	3,2	3,4	3,6
Egyéb	1,0	1,3	1,4
C ₁₁	0,0	0,0	0,0
C ₁₂	0,1	0,3	0,4
C ₁₃	0,4	0,8	1,3
C ₁₄	0,7	1,2	1,5
C ₁₅	1,2	1,2	1,7
C ₁₆	1,5	1,3	1,8
C ₁₇	1,2	1,2	1,5
C ₁₈	1,1	0,9	1,2
C ₁₉	0,8	0,8	1,0
C ₂₀	0,4	0,6	0,7
C ₂₁	0,3	0,4	0,6
C ₂₂	0,2	0,4	0,5
C ₂₃	0,1	0,3	0,4
C ₂₄	0,1	0,2	0,4
C ₂₅	0,1	0,2	0,3
C ₂₆	0,1	0,2	0,2
C ₂₇	0,1	0,1	0,1
C ₂₈	0,0	0,1	0,1
C ₂₉	0,0	0,0	0,0
S (középpárlat)	8,4	10,3	13,7
Paraffin. %*	56,7	58,8	57,4
Olefin, %*	43,2	41,2	42,6
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.
S (könnyűolaj)	2,0	2,0	1,7
S (nehézolaj)	78,0	74,8	64,5
S	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

10. Függelék

Különböző műanyagok folyamatos krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-37	S-16	S-38
Alapanyag	95% PP + 5% PS	90% PP + 10% PS	80% PP + 20% PS
Tartózkodási idő, min.	23	23	23
Hőmérséklet, °C	465	465	465
Metán	0,2	0,2	0,2
Etén	0,4	0,4	0,5
Etán	0,4	0,4	0,4
Propén	1,9	1,7	1,5
Propán	0,3	0,3	0,2
Butén	0,1	0,1	0,1
Bután	0,1	0,1	0,1
S (Gázok)	3,4	3,0	3,0
C ₅	0,0	0,0	0,0
C ₆	2,7	3,6	3,7
C ₇	0,5	0,3	0,7
C ₈	1,0	0,7	1,1
C ₉	1,3	1,2	2,0
C ₁₀	0,2	0,2	0,4
C ₁₁	0,8	1,0	1,7
C ₁₂	1,7	2,6	4,9
C ₁₃	0,1	0,2	0,6
C ₁₄	0,1	0,3	0,3
C ₁₅	0,1	0,5	0,6
S (vegyipari benzin)	8,5	10,5	16,1
Paraffin, %*	34,2	27,4	21,0
Olefin, %*	34,5	26,9	19,9
Aromás, %*	31,3	45,7	59,2
Benzol	0,8	0,5	0,7
Toluol	3,2	5,3	7,1
Etil-benzol	4,7	4,5	7,6
Sztirol	17,1	29,6	37,5
o,m,p-xilol	0,0	0,4	0,5
Izopropil-benzol	1,4	0,7	0,8
a-metilsztirol	3,2	3,4	3,6
Egyéb	1,0	1,3	1,4
C ₁₁	0,0	0,0	0,0
C ₁₂	0,6	1,0	0,9
C ₁₃	0,7	0,8	0,9
C ₁₄	2,2	2,0	2,7
C ₁₅	3,0	3,6	4,7
C ₁₆	1,7	2,0	2,7
C ₁₇	0,3	0,5	1,4
C ₁₈	2,2	2,6	2,9
C ₁₉	0,2	0,2	0,6
C ₂₀	0,1	0,1	0,2
C ₂₁	1,0	1,0	1,1
C ₂₂	0,1	0,2	0,2
C ₂₃	0,4	0,4	0,7
C ₂₄	0,5	0,7	0,9
C ₂₅	0,0	0,1	0,0
C ₂₆	0,2	0,4	0,7
C ₂₇	0,6	0,7	1,0
C ₂₈	0,1	0,2	0,2
C ₂₉	0,0	0,0	0,0
S (középpárlat)	13,9	16,4	21,5
Paraffin, %*	56,7	58,8	57,4
Olefin, %*	43,2	41,2	42,6
Aromás, %*	0,0	0,0	0,0
S (könnyűolaj)	2,3	2,4	3,3
S (nehézolaj)	71,9	67,6	56,0
S	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

11. Függelék

Lakossági műanyag hulladék folyamatos krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-39	S-40	S-41	S-42	S-42
HDPE-A, %	40	49	39	48	37
LDPE, %	25	20	24,5	19	23,5
PP, %	25	20	24,5	19	23,5
PS, %	10	10	10	10	10
PA 6.6, %	0	0,5	1	2	3
PVC, %	0	0,5	1	2	3
Tartózkodási idő, min.	23	23	23	23	23
Hőmérséklet, °C	490	490	490	490	490
Metán	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Etén	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Etán	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Propén	1,5	1,4	1,4	1,3	1,3
Propán	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
Butén	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Bután	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
S (Gázok)	3,2	3,0	3,0	2,8	2,8
C ₅	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
C ₆	1,5	1,7	2,0	2,0	2,4
C ₇	1,0	1,2	1,3	1,5	1,5
C ₈	6,0	7,4	8,0	7,2	8,1
C ₉	4,2	4,2	4,9	4,6	5,3
C ₁₀	2,2	2,3	2,8	2,6	2,7
C ₁₁	1,2	1,6	1,3	1,5	1,6
C ₁₂	1,7	2,2	2,4	2,3	2,6
C ₁₃	0,2	0,2	0,2	0,3	0,5
C ₁₄	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0
C ₁₅	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0
C ₁₆	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
C ₁₇	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
S (vegyipari benzin)	33,2	32,9	30,4	36,3	34,0
Paraffin, %*	34,2	33,4	35,7	33,3	34,9
Olefin, %*	32,7	33,7	33,8	30,5	31,1
Aromás, %*	18,5	21,1	23,4	22,1	24,9
Benzol	1,1	1,3	1,5	2,1	2,4
Toluol	1,2	1,5	1,9	0,2	1,4
Etil-benzol	11,7	13,4	14,9	14,9	15,7
Sztirol	1,6	2,4	2,1	2,8	2,9
o,m,p-xilol	1,7	0,8	1,3	1,0	0,8
Izopropil-benzol	0,3	0,8	0,3	0,5	0,4
a-metilsztirol	0,4	0,4	0,8	0,2	0,6
Egyéb	0,4	0,5	0,7	0,6	0,7
C ₁₁	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
C ₁₂	0,6	1,2	1,2	1,6	1,8
C ₁₃	0,6	1,2	1,0	1,3	1,4
C ₁₄	0,6	1,3	1,1	1,2	1,5
C ₁₅	1,5	2,9	2,7	3,4	3,2
C ₁₆	1,3	2,7	2,4	3,0	3,0
C ₁₇	0,9	1,5	1,4	1,6	1,6
C ₁₈	1,4	2,5	2,4	2,8	2,8
C ₁₉	0,5	1,1	0,8	1,0	1,0
C ₂₀	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4
C ₂₁	0,2	0,5	0,5	0,4	0,5
C ₂₂	0,2	0,6	0,5	0,3	0,4
C ₂₃	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2
C ₂₄	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3
C ₂₅	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0
C ₂₆	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1
C ₂₇	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₂₈	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
C ₂₉	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S (középpárlat)	9,1	17,0	15,9	18,0	18,3
Paraffin, %*	57,7	56,9	58,3	59,2	56,6
Olefin, %*	42,1	43,1	41,6	40,7	43,2
Aromás, %*	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2
S (könnyűolaj)	9,2	6,4	11,0	12,6	12,5
S (nehézolaj)	60,0	52,5	50,7	44,5	41,5
S	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

12. Függelék

Különböző reakcióidőkkel krakkolt polietilén gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-44	S-45	S-46	S-47	S-48
Alapanyag	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A
Hőmérséklet, °C	430	430	430	430	430
Reakcióidő, min.	10	20	30	40	60
Metán	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5
Etén	0,3	0,4	0,4	0,7	0,8
Etán	0,4	0,4	0,4	0,6	0,9
Propén	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Propán	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
Butén	0,4	0,4	0,4	0,7	1,0
Bután	0,6	0,6	0,7	1,0	1,2
S (Gáz)	2,1	2,2	2,5	3,7	4,8
C ₅	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2
C ₆	0,2	0,4	0,6	0,8	1,3
C ₇	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2
C ₈	0,4	0,7	1,2	1,5	2,2
C ₉	0,4	0,7	1,2	1,6	2,3
C ₁₀	0,4	0,8	1,2	1,7	2,5
C ₁₁	0,5	0,9	1,4	1,8	2,8
C ₁₂	0,6	1,1	1,7	2,3	3,4
C ₁₃	0,6	1,2	1,9	2,5	3,7
C ₁₄	0,8	1,5	2,3	3,0	4,5
C ₁₅	0,5	0,9	1,4	1,9	2,8
C ₁₆	0,5	0,9	1,4	1,8	2,7
C ₁₇	0,4	0,7	1,1	1,5	2,1
C ₁₈	0,3	0,7	0,8	1,1	1,7
C ₁₉	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2
C ₂₀	0,1	0,3	0,4	0,5	0,7
C ₂₁	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
C ₂₂	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3
C ₂₃	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1
C ₂₄	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1
C ₂₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
C ₂₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₇	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S(Folyadék)	6,1	12,0	18,5	24,4	36,3
Paraffin, %*	49,8	48,1	49,0	50,2	56,2
Olefin, %*	50,2	51,9	51,0	49,8	43,8
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
S (Maradék)	91,8	85,8	79,0	71,9	58,9
S	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

13. Függelék

Különböző reakcióidőkkel krakkolt polipropilén gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-49	S-50	S-51	S-52	S-53
Alapanyag	PP	PP	PP	PP	PP
Hőmérséklet, °C	430	430	430	430	430
Reakcióidő, min.	10	20	30	40	60
Metán	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4
Etén	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3
Etán	0,4	0,5	0,5	0,7	1,0
Propén	0,2	0,2	0,3	0,4	0,7
Propán	1,2	1,6	1,9	2,2	3,4
Butén	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1
Bután	0,2	0,2	0,3	0,3	0,5
S (Gáz)	2,2	3,0	3,5	4,1	6,4
C ₅	0,4	0,7	1,3	1,6	2,5
C ₆	1,2	2,3	3,4	4,2	6,6
C ₇	0,4	0,8	1,2	1,5	2,4
C ₈	1,2	2,4	3,6	4,7	7,0
C ₉	0,8	1,6	2,4	3,1	4,7
C ₁₀	0,3	0,6	0,9	1,2	1,9
C ₁₁	0,3	0,6	0,9	1,2	1,9
C ₁₂	1,3	2,5	3,7	4,9	7,5
C ₁₃	0,3	0,8	1,2	1,5	2,4
C ₁₄	1,2	2,5	3,6	4,7	7,0
C ₁₅	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0
C ₁₆	0,5	0,8	1,4	1,7	2,4
C ₁₇	0,2	0,4	0,6	1,0	1,4
C ₁₈	0,2	0,4	0,6	0,7	1,5
C ₁₉	0,2	0,3	0,5	0,5	0,8
C ₂₀	0,2	0,5	0,7	1,0	1,5
C ₂₁	0,2	0,4	0,5	0,8	1,4
C ₂₂	0,1	0,3	0,4	0,5	0,7
C ₂₃	0,1	0,3	0,4	0,4	0,7
C ₂₄	0,1	0,3	0,4	0,6	0,9
C ₂₅	0,1	0,2	0,2	0,4	0,6
C ₂₆	0,1	0,1	0,1	0,5	0,4
C ₂₇	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S (Folyadék)	9,5	19,1	28,3	37,3	57,0
Paraffin, %*	47,6	49,3	48,8	50,9	49,9
Olefin, %*	52,4	50,7	51,2	49,2	50,1
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
S (Maradék)	88,3	78,0	68,2	58,6	36,7
S	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

14. Függelék

Különböző tartózkodási időekkel, folyamatos reaktorban krakkolt műanyagok gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-54	S-55	S-56	S-57
HDPE-A, %	50	50	50	50
HDPE-B, %	50	50	50	50
Hőmérséklet, °C	490	490	490	490
Tartózkodási idő, min.	30	23	18	15
Metán	0,2	0,1	0,1	0,1
Etén	0,6	0,4	0,4	0,3
Etán	0,4	0,3	0,3	0,2
Propén	0,3	0,3	0,2	0,2
Propán	0,3	0,3	0,2	0,2
Butén	0,5	0,3	0,3	0,3
Bután	0,4	0,3	0,2	0,2
S (Gázok)	2,6	2,1	1,7	1,5
C ₅	0,1	0,1	0,0	0,0
C ₆	0,6	0,3	0,2	0,1
C ₇	0,9	0,5	0,3	0,2
C ₈	1,0	0,7	0,4	0,3
C ₉	1,2	0,8	0,5	0,4
C ₁₀	1,4	0,9	0,5	0,4
C ₁₁	1,1	0,8	0,5	0,4
C ₁₂	0,7	0,5	0,4	0,3
C ₁₃	0,2	0,2	0,2	0,1
C ₁₄	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₁₅	0,0	0,0	0,0	0,0
Paraffin, %*	51,3	52,0	50,5	51,3
Olefin, %*	48,7	48,0	49,5	48,7
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
S (vegyipari benzin)	7,3	4,9	2,8	2,2
C ₁₁	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₁₂	0,2	0,1	0,1	0,1
C ₁₃	0,8	0,5	0,3	0,2
C ₁₄	1,0	0,7	0,4	0,3
C ₁₅	1,4	0,8	0,5	0,4
C ₁₆	1,4	0,9	0,6	0,5
C ₁₇	1,3	0,8	0,5	0,4
C ₁₈	1,0	0,6	0,4	0,3
C ₁₉	0,8	0,5	0,3	0,3
C ₂₀	0,6	0,3	0,2	0,2
C ₂₁	0,4	0,3	0,2	0,2
C ₂₂	0,3	0,2	0,2	0,1
C ₂₃	0,2	0,1	0,1	0,1
C ₂₄	0,2	0,1	0,1	0,1
C ₂₅	0,2	0,1	0,1	0,1
C ₂₆	0,2	0,1	0,1	0,1
C ₂₇	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₂₈	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₂₉	0,0	0,0	0,0	0,0
S (középpárlat)	10,0	6,4	4,1	3,2
Paraffin, %*	57,0	55,5	55,2	56,7
Olefin, %*	43,0	44,5	44,8	43,3
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
S (könnyűolaj)	3,1	2,1	1,3	1,1
S (nehézolaj)	77,0	84,6	90,0	92,0
S	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

15. Függelék

Különböző tartózkodási időkkel, folyamatos reaktorban krakkolt polietilén gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-58	S-59	S-60	S-61
Alapanyag	PP	PP	PP	PP
Hőmérséklet, °C	490	490	490	490
Tartózkodási idő, min.	30	23	18	15
Metán	0,2	0,2	0,1	0,1
Etén	0,3	0,3	0,1	0,2
Etán	0,4	0,4	0,2	0,2
Propén	3,1	2,3	1,6	1,2
Propán	0,6	0,5	0,4	0,3
Butén	0,1	0,1	0,1	0,1
Bután	0,1	0,1	0,1	0,1
S (Gázok)	5,0	3,8	2,5	2,1
C ₅	4,8	3,7	2,2	1,6
C ₆	0,9	0,6	0,2	0,2
C ₇	1,5	1,1	0,7	0,5
C ₈	2,0	1,6	1,0	0,8
C ₉	0,2	0,2	0,1	0,1
C ₁₀	1,2	0,8	0,7	0,4
C ₁₁	3,6	2,6	2,0	1,5
C ₁₂	0,3	0,2	0,2	0,2
C ₁₃	0,3	0,2	0,2	0,1
C ₁₄	0,4	0,3	0,2	0,2
C ₁₅	4,8	3,7	2,2	1,6
Paraffin, %*	51,3	52,0	50,5	51,3
Olefin, %*	48,7	48,0	49,5	48,7
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
S (vegypari benzin)	19,9	15,2	9,5	7,1
C ₁₁	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₁₂	0,9	0,7	0,3	0,2
C ₁₃	0,6	0,4	0,2	0,1
C ₁₄	1,6	1,1	0,5	0,3
C ₁₅	2,6	1,9	0,8	0,5
C ₁₆	1,3	1,0	0,4	0,3
C ₁₇	0,5	0,4	0,2	0,2
C ₁₈	1,6	1,3	0,5	0,4
C ₁₉	0,3	0,2	0,1	0,1
C ₂₀	0,2	0,1	0,1	0,1
C ₂₁	0,7	0,6	0,2	0,2
C ₂₂	0,2	0,1	0,1	0,1
C ₂₃	0,3	0,2	0,1	0,1
C ₂₄	0,4	0,3	0,2	0,1
C ₂₅	0,1	0,1	0,1	0,0
C ₂₆	0,2	0,1	0,1	0,1
C ₂₇	0,4	0,4	0,2	0,1
C ₂₈	0,2	0,1	0,1	0,1
S (középpárlat)	11,9	8,9	4,0	2,5
Paraffin, %*	57,0	55,5	55,2	56,7
Olefin, %*	43,0	44,5	44,8	43,3
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
S (könnyűolaj)	4,1	2,9	2,2	1,5
S (nehézolaj)	59,1	69,2	81,8	86,8
S	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

16. Függelék

Különböző tartózkodási idővel, folyamatos reaktorban krakkolt műanyagok gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-62	S-63	S-64	S-65
Alapanyag	90%HDPE-A+10%PS	90%HDPE-A+10%PS	90%HDPE-A+10%PS	90%HDPE-A+10%PS
Hőmérséklet, °C	465	465	465	465
Tartózkodási idő, min.	30	23	18	15
Metán	0,4	0,3	0,2	0,1
Etén	1,4	1,0	0,8	0,4
Etán	0,9	0,6	0,5	0,3
Propén	0,4	0,3	0,2	0,1
Propán	0,3	0,2	0,1	0,1
Butén	0,7	0,5	0,4	0,2
Bután	0,5	0,4	0,3	0,2
S (Gázok)	4,7	3,1	2,5	1,4
C ₅	0,1	0,1	0,1	0,0
C ₆	0,9	0,6	0,1	0,1
C ₇	1,6	0,9	0,4	0,4
C ₈	5,9	3,8	2,2	1,3
C ₉	2,1	1,1	0,6	0,4
C ₁₀	2,3	1,4	0,7	0,6
C ₁₁	2,1	1,4	0,6	0,6
C ₁₂	1,4	0,8	0,5	0,4
C ₁₃	0,5	0,5	0,2	0,1
C ₁₄	0,1	0,2	0,1	0,1
C ₁₅	0,1	0,0	0,0	0,0
Paraffin, %*	27,4	27,7	27,0	28,7
Olefin, %*	27,5	26,6	27,1	26,4
Aromás, %*	45,1	45,7	46,0	44,9
Benzol	0,4	0,5	0,6	0,6
Toluol	3,7	5,3	5,7	6,3
Etil-benzol	3,1	4,5	4,4	4,4
Sztirol	31,9	29,6	28,0	26,9
o,m,p-xilol	0,5	0,4	1,8	0,8
Izopropil-benzol	0,7	0,7	0,7	0,8
a-metilsztirol	3,3	3,4	3,4	3,8
Egyéb	1,5	1,2	1,3	1,4
S (vegyipari benzin)	17,2	10,6	5,5	3,9
C ₁₁	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₁₂	0,2	0,2	0,1	0,1
C ₁₃	0,6	0,6	0,3	0,2
C ₁₄	0,8	0,9	0,5	0,3
C ₁₅	0,9	0,9	0,6	0,4
C ₁₆	0,9	1,0	0,6	0,5
C ₁₇	0,8	0,9	0,6	0,4
C ₁₈	0,7	0,7	0,4	0,3
C ₁₉	0,5	0,6	0,3	0,3
C ₂₀	0,4	0,4	0,2	0,2
C ₂₁	0,3	0,3	0,2	0,2
C ₂₂	0,2	0,3	0,2	0,1
C ₂₃	0,2	0,2	0,2	0,1
C ₂₄	0,2	0,2	0,1	0,1
C ₂₅	0,2	0,1	0,1	0,1
C ₂₆	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₂₇	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₂₈	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₂₉	0,0	0,0	0,0	0,0
S (középpárlat)	7,2	7,6	4,7	3,6
Paraffin, %*	57,3	57,9	56,8	56,2
Olefin, %*	42,6	42,1	43,2	43,6
Aromás, %*	0,1	0,1	0,0	0,2
S (könnyűolaj)	3,3	4,0	1,7	2,2
S (nehézolaj)	67,6	74,7	85,6	88,9
S	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

17. Függelék

Különböző tartózkodási időkkel, folyamatos reaktorban krakkolt műanyagok gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-66	S-67	S-68	S-69
Alapanyag	90%PP+10%PS	90%PP+10%PS	90%PP+10%PS	90%PP+10%PS
Hőmérséklet, °C	490	490	490	490
Tartózkodási idő, min.	30	23	18	15
Metán	0,3	0,2	0,2	0,2
Etén	0,5	0,5	0,3	0,3
Etán	0,6	0,5	0,4	0,3
Propén	2,3	2,1	1,6	1,3
Propán	0,4	0,4	0,2	0,2
Butén	0,1	0,1	0,1	0,1
Bután	0,1	0,1	0,1	0,1
S (Gázok)	4,3	3,8	2,8	2,3
C ₅	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₆	4,7	5,6	5,3	5,1
C ₇	0,4	0,3	0,5	0,7
C ₈	0,9	1,2	1,1	1,0
C ₉	11,3	11,7	13,0	10,9
C ₁₀	0,2	0,3	0,2	0,2
C ₁₁	1,5	1,7	1,4	1,3
C ₁₂	4,0	4,5	3,8	3,3
C ₁₃	0,4	0,5	0,4	0,3
C ₁₄	0,4	0,5	0,5	0,3
C ₁₅	0,8	1,1	0,7	0,4
Paraffin, %*	26,9	28,1	26,8	27,1
Olefin, %*	26,9	28,8	24,7	26,8
Aromás, %*	46,2	43,1	48,5	46,1
Benzol	1,4	1,1	2,3	2,3
Toluol	1,7	1,6	1,9	2,3
Etil-benzol	6,3	5,6	6,0	5,6
Sztirol	32,3	30,4	33,3	31,2
o,m,p-xilol	0,8	0,6	0,6	0,7
Izopropil-benzol	0,2	0,2	0,2	0,2
a-metilsztirol	1,8	2,3	3,0	2,3
Egyéb	1,6	1,2	1,2	1,3
S (vegyipari benzin)	24,5	27,2	26,7	23,6
C ₁₁	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₁₂	1,1	0,9	0,5	0,2
C ₁₃	1,1	0,7	0,4	0,3
C ₁₄	2,4	1,7	1,0	0,8
C ₁₅	3,8	3,0	1,7	1,3
C ₁₆	1,9	1,6	1,0	0,8
C ₁₇	0,5	0,4	0,2	0,2
C ₁₈	2,5	2,2	1,4	1,1
C ₁₉	0,2	0,2	0,2	0,1
C ₂₀	0,2	0,1	0,1	0,1
C ₂₁	1,1	0,8	0,7	0,5
C ₂₂	0,2	0,2	0,2	0,1
C ₂₃	0,4	0,4	0,3	0,2
C ₂₄	0,7	0,6	0,3	0,3
C ₂₅	0,1	0,0	0,0	0,0
C ₂₆	0,4	0,3	0,2	0,2
C ₂₇	0,7	0,6	0,3	0,2
C ₂₈	0,2	0,2	0,1	0,1
C ₂₉	0,0	0,0	0,0	0,0
S (középpárlat)	17,8	13,8	8,6	6,7
Paraffin, %*	17,0	13,8	8,9	6,8
Olefin, %*	56,1	56,1	58,4	57,1
Aromás, %*	43,8	43,8	41,6	42,7
S (könnyűolaj)	4,1	3,8	3,0	1,4
S (nehézolaj)	49,3	51,4	58,9	66,1
S	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

18. Függelék

Polietilén szakaszos termo-katalitikus krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-22	S-70	S-71	S-72
Alapanyag, %	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A
Katalizátor	-	KTRT	FCC	HZSM-5
Reakcióidő, min.	60	60	60	60
Katalizátor koncentrációja, %	0	2,0	2,0	2,0
Hőmérséklet, °C	420	420	420	420
Metán	0,2	0,5	0,5	1,8
Etén	0,4	1,0	0,8	2,2
Etán	0,6	1,3	1,3	3,8
Propén	0,2	0,5	0,5	1,2
Propán	0,2	0,5	0,5	1,4
Butén	0,3	0,7	0,7	2,0
Bután	0,5	1,2	1,2	2,9
i-bután	0,0	0,2	0,1	0,4
S (Gáz)	2,3	5,8	5,5	15,7
C ₅	0,0	0,5	0,7	0,7
C ₆	0,3	1,9	2,2	1,5
C ₇	0,4	2,3	2,3	2,4
C ₈	0,8	2,4	2,7	2,7
C ₉	0,9	2,7	2,8	2,7
C ₁₀	1,0	2,8	3,2	2,8
C ₁₁	1,0	2,4	2,8	3,0
C ₁₂	1,0	2,4	2,9	2,9
C ₁₃	1,1	2,3	2,5	2,8
C ₁₄	1,1	2,2	2,4	2,3
C ₁₅	1,1	1,9	1,8	1,5
C ₁₆	0,8	1,3	1,0	1,1
C ₁₇	0,6	0,8	0,9	0,9
C ₁₈	0,5	0,7	0,8	0,6
C ₁₉	0,4	0,6	0,6	0,4
C ₂₀	0,3	0,5	0,6	0,3
C ₂₁	0,2	0,2	0,2	0,1
C ₂₂	0,1	0,2	0,1	0,1
C ₂₃	0,1	0,1	0,0	0,0
C ₂₄	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₅	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₆	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₇	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₈	0,0	0,0	0,0	0,0
S (Folyadék)	11,6	28,2	30,4	29,0
n-naraffin, %*	58,2	34,8	33,3	31,5
i-paraffin, %*	n.k.	13,2	16,7	17,5
Olefin, %*	41,8	52,0	50,0	51,0
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
S (Maradék)	86,1	66,0	64,1	55,3
S	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

19. Függelék

Polipropilén szakaszos termo-katalitikus krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-7	S-73	S-74	S-75
Alapanyag, %	PP	PP	PP	PP
Katalizátor	-	KTRT	FCC	HZSM-5
Reakcióidő, min.	60	60	60	60
Katalizátor koncentrációja, %	0	2,0	2,0	2,0
Hőmérséklet, °C	430	430	430	430
Metán	0,4	0,5	0,5	1,1
Etén	0,3	0,5	0,7	1,1
Etán	1,0	1,0	1,1	2,1
Propén	0,7	2,3	2,3	4,0
Propán	3,4	4,0	4,2	7,5
Butén	0,1	0,1	0,1	0,2
Bután	0,5	0,4	0,5	0,8
i-bután	0,0	0,1	0,1	0,3
S (Gáz)	6,4	9,0	9,5	17,0
C ₅	2,5	2,4	2,5	4,0
C ₆	6,6	7,3	8,3	10,6
C ₇	2,4	2,4	4,4	4,1
C ₈	7,0	7,3	7,3	7,9
C ₉	4,7	10,2	13,2	12,5
C ₁₀	1,9	3,4	2,9	2,8
C ₁₁	1,9	4,4	3,4	3,5
C ₁₂	7,5	8,7	8,3	7,9
C ₁₃	2,4	2,4	2,9	3,2
C ₁₄	7,0	7,3	5,9	5,8
C ₁₅	1,0	1,9	1,7	2,3
C ₁₆	2,4	2,5	2,7	2,8
C ₁₇	1,4	1,9	2,2	2,2
C ₁₈₊	8,5	5,3	3,9	2,7
S (Folyadék)	57,0	67,5	69,7	72,3
Paraffin, %*	49,9	50,3	50,8	47,8
Olefin, %*	50,1	49,7	49,2	52,2
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
S (Maradék)	33,1	23,5	20,7	10,8
S	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

20. Függelék

Polietilén és polisztirol elegyének szakaszos termo-katalitikus krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-11	S-76	S-77	S-78
Alapanyag	90%HDPE-A+10%PS	90%HDPE-A+10%PS	90%HDPE-A+10%PS	90%HDPE-A+10%PS
Reakcióidő, min.	60	60	60	60
Katalizátor	-	KTRT	FCC	HZSM-5
Katalizátor koncentrációja, %	0	2,0	2,0	2,0
Hőmérséklet, °C	430	430	430	430
Metán	1,4	1,5	1,3	2,7
Etén	1,1	1,4	1,4	2,6
Etán	1,5	1,7	1,8	3,6
Propén	0,2	0,4	0,4	0,7
Propán	0,5	0,6	0,5	0,9
Butén	0,5	0,5	0,5	1,2
Bután	0,6	0,6	0,5	1,0
i-bután	0,0	0,1	0,1	0,4
S (Gáz)	5,7	6,8	6,4	13,2
C ₅	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₆	1,0	3,4	4,0	3,0
C ₇	2,3	5,0	4,8	5,4
C ₈	11,0	13,2	14,1	18,8
C ₉	3,3	5,6	5,8	6,1
C ₁₀	3,0	4,9	5,4	4,9
C ₁₁	3,3	4,2	4,9	5,2
C ₁₂	3,4	4,1	4,9	5,0
C ₁₃	3,5	4,0	4,3	4,8
C ₁₄	3,7	3,8	4,2	4,0
C ₁₅	3,6	3,3	3,1	2,7
C ₁₆	3,2	2,2	1,7	2,0
C ₁₇	2,4	1,5	1,5	1,6
C ₁₈	2,1	1,3	1,4	1,1
C ₁₉	1,9	1,0	1,1	0,8
C ₂₀	1,5	0,9	1,0	0,6
C ₂₁	1,2	0,4	0,3	0,2
C ₂₂	1,0	0,4	0,1	0,2
C ₂₃	0,8	0,2	0,0	0,0
C ₂₄	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₅	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₆	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₇	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₈	0,0	0,0	0,0	0,0
Paraffin, %*	38,4	34,9	36,9	28,3
i-paraffin, %*	0,0	10,6	12,5	15,8
Olefin, %*	40,7	35,4	32,1	30,6
Aromás, %*	20,9	19,1	18,6	25,4
Benzol	0,3	0,3	0,4	0,4
Toluol	1,8	1,6	1,3	1,7
Etil-benzol	4,2	3,8	3,9	5,6
Sztirol	12,1	10,9	10,5	14,3
o,m,p-xilol	0,0	0,0	0,0	0,2
Izopropil-benzol	1,0	0,9	0,9	1,2
a-metilsztirol	0,5	0,4	0,6	0,8
Egyéb	1,1	1,2	1,0	1,0
S(Folyadék)	52,2	59,4	62,6	66,2
S (Maradék)	42,1	33,8	31,1	20,6
S	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

21. Függelék

Polietilén HZSM-5 katalizátoron végzett szakaszos termo-katalitikus krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-79	S-80	S-81	S-82
Alapanyag, %	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A
Katalizátor	-	HZSM-5	HZSM-5	HZSM-5
Katalizátor koncentrációja, %	0	1,0	2,0	5,0
Hőmérséklet, °C	420	420	420	420
Metán	0,2	0,9	1,8	2,1
Etén	0,4	1,4	2,2	2,9
Etán	0,6	2,3	3,8	4,1
Propén	0,2	0,6	1,2	1,4
Propán	0,2	0,8	1,4	1,7
Butén	0,3	1,3	2,0	3,1
Bután	0,5	1,6	2,9	3,5
i-bután	0,0	0,4	0,4	1,2
S (Gáz)	2,3	9,3	15,7	20,0
C ₅	0,0	0,1	0,7	0,9
C ₆	0,3	1,0	1,5	2,1
C ₇	0,4	1,6	2,4	3,2
C ₈	0,8	1,8	2,7	3,8
C ₉	0,9	2,3	2,7	3,9
C ₁₀	1,0	2,4	2,8	4,0
C ₁₁	1,0	2,6	3,0	4,1
C ₁₂	1,0	2,0	2,9	3,7
C ₁₃	1,1	1,9	2,8	3,1
C ₁₄	1,1	1,8	2,3	2,9
C ₁₅	1,1	1,4	1,5	2,1
C ₁₆	0,8	1,2	1,1	1,5
C ₁₇	0,6	0,9	0,9	1,2
C ₁₈	0,5	0,7	0,6	0,9
C ₁₉	0,4	0,5	0,4	0,6
C ₂₀	0,3	0,3	0,3	0,4
C ₂₁	0,2	0,2	0,1	0,1
C ₂₂	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₂₃	0,1	0,1	0,0	0,0
C ₂₄	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₅	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₆	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₇	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₈	0,0	0,0	0,0	0,0
S (Folyadék)	11,6	22,7	29,0	38,5
n-naraffin, %*	58,2	45,4	37,5	29,7
i-paraffin, %*	0,0	10,5	14,5	17,8
Olefin, %*	41,8	44,1	48,0	52,5
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
S (Maradék)	86,1	68,0	55,3	41,5
S	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

22. Függelék

Polietilén egyensúlyi FCC katalizátoron végzett szakaszos termo-katalitikus krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-83	S-84	S-85	S-86
<i>Alapanyag, %</i>	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A
<i>Katalizátor</i>	-	FCC	FCC	FCC
<i>Katalizátor koncentrációja, %</i>	0	1,0	2,0	5,0
<i>Hőmérséklet, °C</i>	420	420	420	420
<i>Metán</i>	0,2	0,3	0,5	0,9
<i>Etén</i>	0,4	1,0	0,8	1,5
<i>Etán</i>	0,6	1,3	1,3	1,8
<i>Propén</i>	0,2	0,2	0,5	1,0
<i>Propán</i>	0,2	0,2	0,5	0,6
<i>Butén</i>	0,3	0,9	0,7	1,0
<i>Bután</i>	0,5	0,8	1,2	1,4
<i>i-bután</i>	0,0	0,4	0,1	0,6
S (Gáz)	2,3	5,0	5,5	8,8
<i>C₅</i>	0,0	0,1	0,7	0,7
<i>C₆</i>	0,3	0,8	2,2	1,9
<i>C₇</i>	0,4	1,2	2,3	2,8
<i>C₈</i>	0,8	1,5	2,7	3,2
<i>C₉</i>	0,9	2,1	2,8	3,8
<i>C₁₀</i>	1,0	2,1	3,2	4,1
<i>C₁₁</i>	1,0	2,4	2,8	4,0
<i>C₁₂</i>	1,0	2,3	2,9	3,6
<i>C₁₃</i>	1,1	2,1	2,5	3,3
<i>C₁₄</i>	1,1	1,6	2,4	2,9
<i>C₁₅</i>	1,1	1,1	1,8	1,9
<i>C₁₆</i>	0,8	0,8	1,0	1,6
<i>C₁₇</i>	0,6	0,6	0,9	1,5
<i>C₁₈</i>	0,5	0,5	0,8	1,0
<i>C₁₉</i>	0,4	0,4	0,6	0,3
<i>C₂₀</i>	0,3	0,2	0,6	0,3
<i>C₂₁</i>	0,2	0,2	0,2	0,1
<i>C₂₂</i>	0,1	0,1	0,1	0,1
<i>C₂₃</i>	0,1	0,1	0,0	0,0
<i>C₂₄</i>	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>C₂₅</i>	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>C₂₆</i>	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>C₂₇</i>	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>C₂₈</i>	0,0	0,0	0,0	0,0
S (Folyadék)	11,6	20,0	30,4	37,0
<i>n-naraffin, %*</i>	58,2	45,7	33,3	42,0
<i>i-paraffin, %*</i>	n.k.	8,3	16,7	17,0
<i>Olefin, %*</i>	41,8	46,0	50,0	41,0
<i>Aromás, %*</i>	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
S (Maradék)	86,1	74,9	64,1	54,2
S	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

23. Függelék

Polietilén KTRT katalizátoron végzett szakaszos termo-katalitikus krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-84	S-85	S-86	S-87
Alapanyag, %	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A
Katalizátor	-	KTRT	KTRT	KTRT
Katalizátor koncentrációja, %	0	1,0	2,0	5,0
Hőmérséklet, °C	420	420	420	420
Metán	0,2	0,2	0,5	0,8
Etén	0,4	1,2	1,0	1,4
Etán	0,6	0,9	1,3	1,4
Propén	0,2	0,4	0,5	0,6
Propán	0,2	0,2	0,5	0,4
Butén	0,3	0,5	0,7	1,1
Bután	0,5	0,9	1,2	1,3
i-bután	0,0	0,1	0,2	0,3
S (Gáz)	2,3	4,5	5,8	7,4
C ₅	0,0	0,1	0,5	0,6
C ₆	0,3	1,1	1,9	2,0
C ₇	0,4	1,2	2,3	2,8
C ₈	0,8	1,5	2,4	3,2
C ₉	0,9	1,9	2,7	3,2
C ₁₀	1,0	2,4	2,8	3,4
C ₁₁	1,0	2,1	2,4	3,4
C ₁₂	1,0	1,8	2,4	2,9
C ₁₃	1,1	1,7	2,3	2,8
C ₁₄	1,1	1,6	2,2	2,8
C ₁₅	1,1	1,2	1,9	2,3
C ₁₆	0,8	0,9	1,3	1,1
C ₁₇	0,6	0,6	0,8	1,1
C ₁₈	0,5	0,5	0,7	0,9
C ₁₉	0,4	0,4	0,6	0,5
C ₂₀	0,3	0,3	0,5	0,4
C ₂₁	0,2	0,3	0,2	0,4
C ₂₂	0,1	0,1	0,2	0,1
C ₂₃	0,1	0,0	0,1	0,1
C ₂₄	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₅	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₆	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₇	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₈	0,0	0,0	0,0	0,0
S (Folyadék)	11,6	19,8	28,2	33,8
n-naraffin, %*	58,2	46,0	34,8	41,0
i-paraffin, %*	n.k.	7,2	13,2	21,9
Olefin, %*	41,8	46,8	52,0	37,2
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
S (Maradék)	86,1	75,7	66,0	58,8
S	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

24. Függelék

Polipropilén egyensúlyi FCC katalizátoron végzett szakaszos termo-katalitikus krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-88	S-89	S-90	S-91
Alapanyag, %	PP	PP	PP	PP
Katalizátor	-	FCC	FCC	FCC
Katalizátor koncentrációja, %	0	1,0	2,0	5,0
Hőmérséklet, °C	430	430	430	430
Metán	0,4	0,6	0,5	0,6
Etén	0,3	0,8	0,7	0,9
Etán	1,0	1,1	1,1	1,3
Propén	0,7	1,8	2,3	2,5
Propán	3,4	3,6	4,2	4,5
Butén	0,1	0,1	0,1	0,6
Bután	0,5	0,5	0,5	0,5
i-bután	0,0	0,2	0,1	0,3
S (Gáz)	6,4	8,6	9,5	11,1
C ₅	2,5	2,7	2,5	2,8
C ₆	6,6	8,4	8,3	10,2
C ₇	2,4	3,7	4,4	4,3
C ₈	7,0	8,0	7,3	8,1
C ₉	4,7	8,0	13,2	15,1
C ₁₀	1,9	2,1	2,9	4,3
C ₁₁	1,9	1,6	3,4	2,8
C ₁₂	7,5	9,0	8,3	8,0
C ₁₃	2,4	2,1	2,9	3,0
C ₁₄	7,0	5,1	5,9	6,5
C ₁₅	1,0	1,1	1,7	2,0
C ₁₆	2,4	1,6	2,7	2,5
C ₁₇	1,4	1,6	2,2	2,3
C ₁₈₊	8,5	8,7	3,9	3,7
S (Folyadék)	57,0	63,5	69,7	75,5
Paraffin, %*	49,9	51,7	50,8	50,8
Olefin, %*	50,1	48,4	49,2	49,2
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
S (Maradék)	33,1	28,0	20,7	13,4
S	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

25. Függelék

Polipropilén HZSM-5 katalizátoron végzett szakaszos termo-katalitikus krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-92	S-93	S-94	S-95
Alapanyag, %	PP	PP	PP	PP
Katalizátor	-	HZSM-5	HZSM-5	HZSM-5
Katalizátor koncentrációja, %	0	1,0	2,0	5,0
Hőmérséklet, °C	430	430	430	430
Metán	0,4	0,9	1,1	1,0
Etén	0,3	0,9	1,1	1,3
Etán	1,0	2,0	2,1	2,3
Propén	0,7	2,6	4,0	4,2
Propán	3,4	6,3	7,5	7,6
Butén	0,1	0,6	0,2	0,6
Bután	0,5	0,6	0,8	0,9
i-bután	0,0	0,3	0,3	0,4
S (Gáz)	6,4	14,1	17,0	18,1
C ₅	2,5	2,0	4,0	3,6
C ₆	6,6	9,7	10,6	12,2
C ₇	2,4	3,2	4,1	4,4
C ₈	7,0	6,6	7,9	6,9
C ₉	4,7	11,4	12,5	14,6
C ₁₀	1,9	2,0	2,8	4,2
C ₁₁	1,9	1,2	3,5	3,0
C ₁₂	7,5	8,0	7,9	9,0
C ₁₃	2,4	2,9	3,2	2,1
C ₁₄	7,0	5,1	5,8	6,1
C ₁₅	1,0	2,3	2,3	3,0
C ₁₆	2,4	1,7	2,8	2,5
C ₁₇	1,4	1,0	2,2	2,2
C ₁₈₊	8,5	5,4	2,7	2,6
S (Folyadék)	57,0	62,5	72,3	76,4
Paraffin, %*	49,9	49,3	47,8	51,1
Olefin, %*	50,1	50,7	52,2	48,9
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
S (Maradék)	33,1	23,4	10,8	5,5
S	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

26. Függelék

Polipropilén KTTRT katalizátoron végzett szakaszos termo-katalitikus krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-96	S-97	S-98	S-99
Alapanyag, %	PP	PP	PP	PP
Katalizátor	-	KTTRT	KTTRT	KTTRT
Katalizátor koncentrációja, %	0	1,0	2,0	5,0
Hőmérséklet, °C	430	430	430	430
Metán	0,4	0,5	0,5	0,7
Etén	0,3	0,6	0,5	0,8
Etán	1,0	0,9	1,0	1,2
Propén	0,7	1,4	2,3	2,1
Propán	3,4	2,2	4,0	4,5
Butén	0,1	0,7	0,1	0,2
Bután	0,5	0,5	0,4	0,4
i-bután	0,0	0,2	0,1	0,2
S (Gáz)	6,4	7,0	9,0	10,2
C ₅	2,5	2,0	2,4	2,6
C ₆	6,6	7,0	7,3	8,5
C ₇	2,4	2,4	2,4	2,2
C ₈	7,0	7,2	7,3	7,7
C ₉	4,7	6,7	10,2	13,4
C ₁₀	1,9	2,3	3,4	4,2
C ₁₁	1,9	3,5	4,4	5,0
C ₁₂	7,5	8,3	8,7	9,1
C ₁₃	2,4	2,6	2,4	1,9
C ₁₄	7,0	7,6	7,3	7,6
C ₁₅	1,0	2,5	1,9	2,6
C ₁₆	2,4	1,9	2,5	2,4
C ₁₇	1,4	1,2	1,9	2,7
C ₁₈₊	8,5	7,0	5,3	2,5
S (Folyadék)	57,0	62,1	67,5	72,4
Paraffin, %*	49,9	51,5	50,3	51,1
Olefin, %*	50,1	48,5	49,7	48,9
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
S (Maradék)	33,1	30,9	23,5	17,4
S	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

27. Függelék

Polietilén különböző szemcseméretű katalizátorokon végzett szakaszos termo-katalitikus krakolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-100	S-101	S-102	S-103	S-104	S-105
Alapanyag, %	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A	HDPE-A
Katalizátor	HZSM-5	HZSM-5	KTRT	KTRT	FCC	FCC
Katalizátor koncentrációja, %	2	2	2	2	2	2
Katalizátor átlagos szemcsemérete, mm	28,1	1,8	32,3	1,7	59,7	1,5
Hőmérséklet, °C	430	430	430	430	430	430
Reakcióidő, min.	60	60	60	60	60	60
Metán	1,9	2,0	0,6	0,7	0,6	0,8
Etén	3,1	3,3	1,0	1,2	1,0	1,3
Etán	4,4	5,4	1,3	1,6	1,6	1,8
Propén	1,2	1,7	0,6	0,7	0,6	0,5
Propán	1,7	1,6	0,7	0,7	0,5	0,6
Butén	2,2	2,2	0,8	1,0	0,9	1,0
Bután	3,7	3,2	1,5	1,4	1,6	1,5
i-bután	0,6	0,7	0,2	0,3	0,2	0,5
S (Gáz)	18,9	20,1	6,7	7,6	6,9	8,0
C ₅	1,7	1,5	1,2	1,5	1,0	1,5
C ₆	1,9	3,0	2,6	3,7	2,9	3,1
C ₇	3,1	4,8	3,1	4,3	3,2	5,0
C ₈	3,1	4,9	3,4	4,7	3,7	5,1
C ₉	3,7	5,8	3,9	5,1	3,9	5,9
C ₁₀	4,3	6,7	4,0	5,6	4,4	6,9
C ₁₁	4,4	6,8	4,3	5,0	4,0	6,9
C ₁₂	3,9	6,2	4,1	4,9	4,0	6,3
C ₁₃	3,7	5,8	3,7	4,5	3,5	5,9
C ₁₄	2,9	4,5	3,1	4,2	3,3	4,6
C ₁₅	2,4	3,7	2,4	3,4	2,5	3,8
C ₁₆	1,4	2,1	1,5	2,0	1,4	2,2
C ₁₇	1,3	2,1	1,2	1,6	1,2	2,1
C ₁₈	1,0	0,9	1,0	1,4	1,0	0,9
C ₁₉	0,6	0,3	0,7	1,2	1,0	0,7
C ₂₀	0,5	0,2	0,6	1,1	0,9	0,6
C ₂₁	0,4	0,2	0,3	0,7	0,6	0,4
C ₂₂	0,4	0,1	0,3	0,5	0,5	0,3
C ₂₃	0,2	0,0	0,2	0,3	0,2	0,2
C ₂₄	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
C ₂₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₇	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S (Folyadék)	40,9	59,7	41,3	55,6	43,1	62,3
n-naraffin, %*	35,1	32,7	38,6	37,9	34,4	34,4
i-paraffin, %*	16,3	18,0	11,6	12,5	14,5	15,9
Olefin, %*	48,7	49,3	49,8	49,7	51,1	49,7
Aromás, %*	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
S (Maradék)	40,3	20,3	52,0	36,5	50,0	29,7
S	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában

28. Függelék

Polietilén és polisztirol elegyének különböző szemcseméretű katalizátorokon végzett szakaszos termo-katalitikus krakkolásakor keletkezett termékek gázkromatográfiás eredmények alapján becsült %-os összetétele.

Azonosító	S-106	S-107	S-108	S-109	S-110	S-111
HDPE-A	90%	90%	90%	90%	90%	90%
PS	10%	10%	10%	10%	10%	10%
Katalizátor	HZSM-5	HZSM-5	KTRT	KTRT	FCC	FCC
Katalizátor koncentrációja, %	2	2	2	2	2	2
Katalizátor átlagos szemcsemérete, mm	28,1	1,8	32,3	1,7	59,7	1,5
Hőmérséklet, °C	430	430	430	430	430	430
Reakcióidő, min.	60	60	60	60	60	60
Metán	2,5	2,7	0,8	1,3	0,8	1,2
Etén	3,6	4,0	1,3	2,1	1,2	1,8
Etán	5,0	5,5	1,5	2,8	1,6	2,6
Propén	0,9	1,3	0,4	0,6	0,3	0,5
Propán	1,2	1,8	0,5	0,7	0,4	0,6
Butén	1,7	1,6	0,5	1,0	0,4	0,8
Bután	1,4	1,5	0,6	0,8	0,4	0,8
i-bután	0,3	0,7	0,2	0,5	0,1	0,3
S (Gáz)	16,7	19,0	5,7	9,9	5,2	8,6
C ₅	1,9	1,5	1,3	1,5	1,1	1,5
C ₆	5,4	7,6	5,8	8,2	5,2	7,3
C ₇	3,4	4,9	3,3	4,3	3,5	4,8
C ₈	17,6	18,8	15,1	17,8	16,4	17,3
C ₉	6,4	6,2	6,1	7,1	7,2	6,9
C ₁₀	4,8	6,9	4,3	5,7	4,8	6,7
C ₁₁	4,9	7,0	4,6	5,1	4,4	6,7
C ₁₂	4,3	6,3	4,4	5,0	4,4	6,1
C ₁₃	4,1	5,9	4,0	4,5	3,8	5,7
C ₁₄	3,2	4,6	3,3	4,2	3,6	4,5
C ₁₅	2,7	3,8	2,6	3,4	2,7	3,7
C ₁₆	1,6	2,1	1,6	2,0	1,5	2,1
C ₁₇	1,4	2,1	1,3	1,6	1,3	2,0
C ₁₈	1,1	0,9	1,1	1,4	1,1	0,9
C ₁₉	0,7	0,3	0,7	1,2	1,1	0,7
C ₂₀	0,6	0,2	0,6	1,1	1,0	0,6
C ₂₁	0,4	0,2	0,3	0,7	0,7	0,4
C ₂₂	0,4	0,1	0,3	0,5	0,5	0,3
C ₂₃	0,2	0,0	0,2	0,3	0,2	0,2
C ₂₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₇	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S (Folyadék)	65,2	79,6	60,8	75,7	64,5	78,2
n-naraffin, %*	37,86	40,94	41,37	40,89	41,44	40,72
i-paraffin, %*	27,28	32,13	31,03	31,39	32,77	32,28
Olefin, %*	8,94	8,83	8,46	8,74	7,19	8,55
Aromás, %*	25,92	18,1	19,14	18,98	18,6	18,45
Benzol	1,7	2,9	1,6	2,8	2,0	2,7
Toluol	6,9	4,1	8,5	4,0	6,9	3,8
Etil-benzol	22,4	16,6	19,9	24,1	21,4	24,0
Sztirol	56,8	63,1	57,6	56,3	56,8	57,6
o,m,p-xilol	0,9	0,4	0,1	0,4	0,1	0,3
Izopropil-benzol	4,9	3,3	4,9	3,2	4,9	3,0
a-metilsztirol	3,2	2,4	2,2	2,4	3,2	2,2
Egyéb	3,2	7,0	5,3	6,7	4,8	6,4
S (Maradék)	18,1	1,4	33,5	14,4	30,3	13,2
S	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* a folyadéktermék %-ában