

DOKTORI (PHD) ÉRTEKEZÉS

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

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

**KÉSZÍTETTE:
BORSODI NIKOLETT
OKLEVELES VEGYÉSZMÉRNÖK**

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

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

SZÉNHIDROGÉN-FRAKCIÓK ELŐÁLLÍTÁSA SZILÁRD HULLADÉKOK PIROLÍZISÉVEL ÉS A TERMÉKEK MINŐSÉGJAVÍTÁSA

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében.

Írta:
Borsodi Nikolett

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

Témavezető: Dr. Miskolczi Norbert, egyetemi docens

Elfogadásra javaslom (igen/nem)

.....
(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton %-ot ért el.

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen/nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen/nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen/nem

.....
(aláírás)

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

Veszprém,

.....
A Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése:

.....
Az EDHT elnöke

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

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

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

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

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

Veszprém,

Borsodi Nikolett

TARTALOMJEGYZÉK

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

SZÉNHIDROGÉN-FRAKCIÓK ELŐÁLLÍTÁSA SZILÁRD HULLADÉKOK PIROLÍZISÉVEL ÉS A TERMÉKEK MINŐSÉGJAVÍTÁSA

BORSODI NIKOLETT

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

KIVONAT

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

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

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

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

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

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

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

NIKOLETT BORSODI

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

ABSTRACT

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

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

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

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

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

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

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

NIKOLETT BORSODI

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

AUSZUG

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

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

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

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

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

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

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

¹³ C NMR	13-as szénizotóppal mért mágneses magrezonancia spektroszkópia	MOF1 - MOF4	Motorolajos flakon hulladékok
ABS	Akrilnitril-butadién-sztirol	MPW	Háztartási műanyag hulladék
ABS-Br	Brómtartalmú égésgátló adalékot tartalmazó akrilnitril-butadién-sztirol	MSW	Papír és egyéb szervesanyag tartalmú háztartási műanyag hulladék
BLH	Biológiai lebomlást segítő adalékot tartalmazó műanyag hulladék	MSZF	Mosószeres flakon
CCVD	catalytic chemical vapor deposition	NaY	Nátrium tartalmú szintetikus zeolit katalizátor
D _{átlagos}	Átlagos szemcseátmérő	NSZF	Növényvédőszeres flakon
DHC-8	Szigorú hidrokraakolás során alkalmazott fémtartalmú katalizátor	OECD	Gazdasági Együttműködési és Fejlesztési szervezet (Organisation for Economic Cooperation and Development)
DTA	Differenciális termoanalízis	PA	Poliamid
EDAX	Energiadisziperzív Röntgen Analízis	PA6	Polimaid 6
EDXRFS	Energiadisziperzív Röntgenfluoreszcens Spektrometria	PC	Polikarbonát
ELV	Autóipari hulladékok (End of Life Veichles)	PE	Polietilén
EPA	Amerikai Környezetvédelmi Hivatal (US Environmental Protection Agency)	PET	Polietilén-tereftalát
EPS	Expandált polisztirol	PLA	Politejsav
EU	Európai Unió	POM	Polioximetilén
FCC	Fluid katalitikus krakkolás	PP	Polipropilén
FID	Lángionizációs detektor	PPO	Poli-fenilén-oxid
FSM	Hierarchikus pórusrendszerű mezopórusos katalizátor (Folded Sheets Mesoporous)	PS	Polisztirol
FTIR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia	PTV	Programozható hőmérsékletű injektor
Ga-ZSM-5	Galliumtartalmú, közepes pórusú szintetikus zeolit katalizátor	PU	Poliuretán
GC	Gázkromatográfia	PVC	Polivinil-klorid
GC/MS	Gázkromatográfia/tömegspektrometria	PVDC	Polivinillidén-klorid
GDP	Bruttó hazai termék	RSD	Relatív szórás
H β	Savas szintetikus zeolit katalizátor	SA4	Amorf szulícium-alumínium-oxid katalizátor
HDPE	Nagy sűrűségű polietilén	SAHA	Alumínium-szilikát katalizátor
HIPS	Ütésálló polisztirol	SAN	Akrilnitril-sztirol

HIPS-Br	Brómtartalmú égésgátló adalékot tartalmazó ütészálló polisztirol	SD	Szórás
HY	Savas szintetikus zeolit katalizátor	SEM	Pásztázó elektronmikroszkópia
HZSM-5	Savas, közepes pórusú (5Å pórusátmérő), szintetikus zeolit katalizátor	TBBPA	Tetrabromo-biszfénol A
ICP-OES	Induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria	TCD	Hővezetőképességi detektor
LDPE	Kis sűrűségű polietilén	TCE	Teljes karbon emisszió
LLD	Kimutathatósági határ	TEM	Transzmissziós elektronmikroszkópia
LLDPE	Lineáris kis sűrűségű polietilén	TIC	teljes ion kromatogram
M _{átl}	Átlagos móltömeg	WEEE	Elektronikai hulladékok
MCM-41	Nagy pórusméretű zeolit katalizátor (Mobil Composition of Matter-41)	ZSM-5	Szintetikus, közepes pórusú (5Å pórusátmérő) zeolit katalizátor (Zeolite Socony Mobil-5)
MFI	Folyásindex		

BEVEZETÉS

A műanyagok napjaink egyik legfontosabb szerkezeti anyagai, melyek életünk szinte minden területén jelen vannak. Az igény irántuk napról-napra egyre jelentősebb, ami óhatatlanul maga után vonja a belőlük keletkezett hulladékok mennyiségének növekedését is [1]. Ma a lakossági szilárd hulladék több mint 12%-a műanyag. Ez drámai növekedést jelent, hiszen ez az érték az 1960-as években még kevesebb, mint 1% volt [2]. Nyilvánvaló, hogy mind a népesség mind pedig a globális GDP növekedése egyaránt a hulladék mennyiség növekedésének kedvez. A becslések szerint pl. az OECD országokban a nemzeti bevétel 1%-os növekedése a lakossági szilárd hulladék mennyiségének közel 0,7%-os növekedését vonja maga után [3].

A műanyag hulladékok kezelése még ma sem megoldott probléma, habár világszerte komoly törekvések irányulnak a minél nagyobb arányú újrahasznosításukra, vagy legalább energiatartalmuk visszanyerésére. A kémiai újrahasznosítás legismertebb típusa a krakkolás, melyben a műanyagok makromolekulái hő hatására, különböző szénhidrogénekre esnek szét. A termékek elsősorban a kőolaj- vagy petrokémiai iparban használhatóak. Az enyhe krakkolás számára a legelőnyösebb tulajdonságokkal rendelkező kiindulási anyag a polietilén, mert krakkolásakor elsősorban alifás vegyületekben gazdag szénhidrogénfrakciók nyerhetők. A polietilén hőbomlása emiatt igen széles körben kutatott tématerület. Ugyanakkor, ha a kiindulási anyag a szénen és a hidrogénen kívül más atomokat is tartalmaz (pl. klór, nitrogén, oxigén, fémek, stb.), akkor azok a termékekben is megjelenhetnek és a további hasznosítás során problémákat (korróziót vagy katalizátormérgezést) okozhatnak. Ezért a krakkolással kapcsolatos kutatások fő irányvonalát a szennyezett vagy heteroatom tartalmú kiindulási anyagból történő minél „tisztább” termékek előállítása képezi. Erre több módszer is létezik, melyek alapvetően aszerint csoportosíthatók, hogy a beavatkozás a krakkoláshoz képest mikor történik: előtte, közben vagy utána. Munkám során különböző módszerek alkalmazásával próbáltam valódi műanyag-tartalmú hulladékokból keletkező krakktermékek szennyezőanyag tartalmát csökkenteni, vagy a termékfrakciók közötti eloszlásukat kedvező irányba befolyásolni. Munkám fő célkitűzése az volt, hogy a tiszta műanyagok vagy modellvegyületek hőbomláskor sikeresen alkalmazott módszerek és anyagok hatékonyságát valódi hulladékok esetében is megvizsgáljam, hiszen ezek összetétele, tulajdonságai és homogenitása jelentősen eltérhet a tiszta kiindulási anyagokétól, ennek megfelelően a módszerek eredményessége is nagy különbségeket mutathat.

A kísérletek számának csökkentése érdekében szimulációs modellek készítésével próbáltam a kísérletek termékhozamainak és a hőmérsékletek időbeni változásának becslésére.

A krakkolás termékeinek legjellemzőbb felhasználási területe a kőolajipar lehet, hiszen azok összetételükben nagyfokú hasonlóságot mutatnak a kőolajfinomítói anyagáramokkal. Munkám során azt is vizsgáltam, hogy a termékek felhasználására milyen lehetőségek kínálóznak a kőolajiparban és a nanotechnológiákban.

1 IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

1.1 Műanyag hulladékok kezelése napjainkban és a várható trendek

1.1.1 A műanyag hulladékok kezelési lehetőségei

1.1.1.1 Lerakás

Hulladéklerakó alatt a műszaki védelemmel létesített, folyamatos ellenőrzést biztosító rendszerrel ellátott, a szilárd hulladék föld felszínén, vagy földben történő ártalmatlanítására szolgáló műtárgyakat és a kiszolgáló létesítmények összességét értjük [4, 5].

A műanyag hulladékok lerakásával kapcsolatban több probléma is felmerül: jelentős területeket foglalnak el, a lerakó nem megfelelő működtetése esetén szagokat eredményez és veszélyes vegyi anyagok természetbe jutásáért is felelhet [4, 5]. A legnagyobb problémát mégis az jelenti, hogy a hulladékok lerakása energia, lerakóhely és nyersanyag veszteséget jelent. Emiatt egyre inkább nem sorolható a hosszútávon fenntartható hulladékgazdálkodási megoldások közé [6]. Habár a hagyományos műanyagok nehézkes lebomlása miatt jelentős gázemisszióval nem kell számolni, a biológiailag lebomló és bioműanyag hulladékok lerakásával már megnövekedhet az üvegházhatást okozó gázok emissziója. Annak ellenére, hogy a lerakókban fejlődő gázok jó fűtőanyagok, a legtöbb lerakó azokat még nem tudja hatékonyan gyűjteni. Az EPA becslése szerint ezeket a gázokat 75%-os hatékonysággal lehet gyűjteni és tovább hasznosítani, de azokban a lerakókban, ahol erre lehetőség van, csupán átlagosan 9%-os hatékonysággal dolgoznak [7].

1.1.1.2 Energetikai hasznosítás (Hulladékégetés)

Az égetés exoterm folyamat, mely során a hulladék szervesanyag tartalma égésgázokká és vízzé elégve füstgáz formájában távozik, az éghetetlen szervesanyagok pedig salak és pernye formájában maradnak vissza. A folyamat időigénye kicsi, a beruházási és üzemeltetési költség azonban igen nagy, ugyanis a heterogén tulajdonságú hulladékok előkészítő eljárásai, a támasztótüzelés, korrózióálló berendezés és füstgáztisztítás jelentős költségigénnyel rendelkezik [5].

A műanyag hulladék égetés környezetvédelmi hatásai nagyban függenek attól, hogy az energiahasznosítással van-e egybekötve. A jelenleg működő műanyag hulladék égető üzemek energetikai hatásfoka nagyon eltérő. Ez főként attól függ, hogy az üzem hőt, elektromos áramot, vagy esetleg mindkettőt tud-e termelni, valamint hogy milyen technológiával dolgoznak. Ha ugyanis a füstgázokat kondenzáltatják, nagyobb hatásfokot érhetnek el [6].

Környezetvédelmi szempontból a műanyag hulladék égetés bizonyos mértékű részecske kibocsátással és üvegházhatást okozó gáz emisszióval is járhat. Ezért a hulladékégetésre vonatkozó direktíváknak megfelelő üzemek nem rendelkezhetnek jelentős környezetkárosító hatással. Ez azért is fontos feltétel, mert bizonyos körülmények között a lakossági szilárd hulladék műanyag tartamának energetikai hasznosítása a CO₂ emisszió növekedést vonhatja maga után a hő- és energiatermelés következté-

ben [8]. A hulladékégetők CO₂ emissziója nagyobb, mint a szén-, olaj- vagy földgáztüzelésű erőműveké [9], és környezetterhelést jelent még a hamu, salak kezelése és elhelyezése is [10, 11].

1.1.1.3 Újrafelhasználás, újrahasznosítás

Újrafelhasználás akkor történik, ha a hulladékot eredeti funkciójában ismét felhasználjuk – ez elsősorban a csomagolóanyagok esetében alkalmazott gyakori megoldás. Ezzel szemben az újrahasznosítás a hulladékgazdálkodás teljes menetét magába foglalja (szelektív gyűjtés – előkészítés – kiindulási anyag előállítás – feldolgozás). Az újrahasznosítás során a hulladék anyagában kerül hasznosításra (mechanikai újrahasznosítás), vagy másodnyersanyagként dolgozzák fel (kémiai újrahasznosítás) [12].

A *mechanikai újrahasznosítás* során a műanyagot megömlesztik, majd az ömledékből alakítanak ki új termékeket. A legelterjedtebb alakadási technológiák ezen a téren a fröccsöntés és az extrudálás [13].

A *kémiai újrahasznosítás* olyan eljárás, amikor a műanyagok makromolekulái kisebb molekuláká alakulnak át. A műanyagok kémiai újrahasznosítására számos módszer ismeretes, a leginkább elterjedt a krakkolás, illetve a pirolízis. E technológiák során a műanyagot levegőtől elzárt (alacsony oxigéntartalmú) közegben hevítik. Az eljárások általában gáz, folyadék és nehézzolaj (maradék) termékeket eredményeznek. Ezek mennyisége és összetétele nagymértékben függ az alkalmazott körülményektől és a kiindulási anyag tulajdonságaitól [13-17]. A krakkolás leginkább preferált kiindulási anyagai azok a műanyagok, melyek molekuláikban a szénen és a hidrogénen kívül más atomokat nem tartalmaznak. Ezek a poliolefinok és a polisztirol. A heteroatom tartalmú műanyagok (pl. PVC, PA, PET, stb.) szintén újrahasznosíthatók krakkolással, azonban ekkor a heteroatomok is megjelennek a termékekben, és azok minőségi romlását eredményezik. Ugyanakkor a heteroatomok jelenléte előnyös is lehet, mivel szén-heteroatom kötések alacsonyabb hőmérsékletű bomlása révén keletkezett gyökök iniciálhatják a polimerlánc további bomlását, így csökkenthetik a krakkolási folyamat aktiválási energiáját. Adott hőmérsékleten tehát növelhetik az illékonytermék hozamot.

Az illékonytermék hozam a hőmérséklet növelésével is növelhető, mivel magasabb hőmérsékleteken a C-C kötések stabilitása is csökken, valamint ugyanilyen hatás érhető el a tartózkodási idő növelésével is. A krakkolás többféle berendezésben is megvalósítható. Ezek alapvetően két csoportba sorolhatók: szakaszos és folyamatos berendezések. A krakkolás elvégezhető üstreaktorban, csőreaktorban, fluidágyas reaktorban és egyéb, speciális reaktorokban. A reaktorkonstrukció nagyban meghatározza a termékek összetételét, azonban pontos összefüggés a reaktor kialakítása és a kapott termék-hozamok és termékösszetételek között nem fogalmazható meg.

1.1.2 Műanyagok kezelése napjainkban

Az újrahasznosítási arány növelésének fő hajtóereje részben az, hogy a műanyagok előállítása jelentős energiát igényel, ezért azok még hulladék formában is nagy mennyiségű úgynevezett rejtett energiatartalommal rendelkeznek. Másrészt kémiai sajátosságuk révén a megnyugtató ártalmatlanításuk a jelen-

leg alkalmazott módszerekkel nehezen oldható meg [12, 18]. A hulladékok típusonkénti újrahasznosítási aránya igen eltérő lehet. A műanyagok újrahasznosítási aránya a többi anyaghoz viszonyítva igen alacsonynak számít. Még egy környezettudatos országban is, mint pl. Szingapúr, ahol a hulladékok minél nagyobb arányú újrahasznosítására komoly törekvések irányulnak, csupán 11% a műanyagok újrahasznosítási aránya.

Az 1.1. Táblázat a műanyag hulladék kezelés különböző módjainak arányát mutatja iparáganként az EU 27 tagállamában, Norvégiában és Svájcban. Az adatokból jól látszik, hogy a legtöbb iparág esetében közel azonosnak mondható a lerakás aránya. Ez alól kivételt képeznek a járműipari hulladékok, melyeknél a lerakás 79,8%-os. A járműipari műanyag hulladékokkal kapcsolatban, bár az ELV (End of Life Vehicles) Direktíva törvényeket szabott meg, az összes hasznosítási arányuk mégis alacsony maradt. Elsősorban azért, mert nem létezik megfelelő technológia az ilyen típusú és összetételű műanyag hulladék újrahasznosítására. Törekvések irányulnak azonban új, hatékony technológiák kidolgozására, melyek segítségével növelni lehet a járműipari hulladékok hasznosítási arányát.

1.1. Táblázat – Műanyag hulladékok kezelése iparáganként az EU 27 tagállamában [11]

Iparág	Keletkezett műanyag hulladék, Mt	Lerakás, %	Mechanikai újrahasznosítás, %	Kémiai újrahasznosítás, %	Hulladékégetés, %
Csomagolóipar	15,6	41,8	28,5	0,5	29,2
Építőipar	1,4	49,1	15,9	-	35,0
Járműipar	1,2	79,8	8,6	0,5	11,1
Mezőgazdaság	1,2	53,5	21,1	-	25,3
Elektronikai ipar	1,1	55,2	7,6	-	36,2

Mivel a csomagolóipar az az iparág, amely a leghatékonyabb műanyag hulladék hasznosítási és újrahasznosítási rendszert tudhatja magáénak, a teljes újrahasznosítási arány is magasabb más iparágakhoz képest (28,5%-os mechanikai újrahasznosítás, 0,45%-os kémiai újrahasznosítás). A mezőgazdasági műanyag hulladék az egyik olyan hulladékáram, mely hasznosításának növelésére törvényileg nem gyakorolnak nyomást, gazdaságilag azonban mindenképpen megéri az ott keletkezett hulladékokat újrahasznosítani. Ez az oka a magas hasznosítási aránynak. Megjegyzendő, hogy az elektronikai és építőipari hulladékok esetében tapasztalt nagyarányú hulladékégetés a szigorú környezetvédelmi előírások miatt jelentősen csökkenni fog.

1.1.3 A műanyag hulladékok kezelésével kapcsolatos jelenlegi és várható trendek

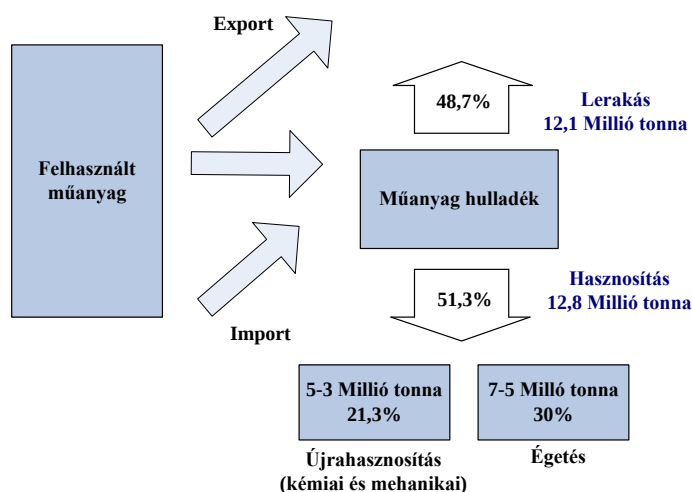
Az újrahasznosítás révén újra és újra felhasználhatjuk a műanyag hulladékokban rejlő energiatartalmat. Az eljárások gazdaságossága tekintetében ugyanakkor fontos szempont a műanyagok árának alakulása [11]. A leginkább használt műanyagok ára 2010 és 2011 között 17,1-31,7 %-kal emelkedett a kőolaj drágulása miatt [19].

Az újrahasznosítás életképességét a fentiekén kívül leginkább az eljárások költségei (gyűjtés, szállítás stb.), a szabályozások teljesítésének és az adminisztráció költségei (licencek, illetékek, papírmunka stb.), az újrahasznosított termék piaci ára illetve az újrahasznosított termék árának változékonysága és a szállítási költségek befolyásolják.

A reciklált műanyagok iránti igény nagymértékben függ a kereslettől, amit elsősorban a tiszta, új műanyag ára, valamint az újrahasznosítással előállított termék minősége szab meg. A műanyagok újrahasznosítása az eljárások fejlődése miatt és a tiszta műanyagok árának növekedése miatt egyre vonzóbb megoldás lehet, hiszen környezetvédelmi és gazdasági szempontból egyaránt sok előnnyel rendelkezik [16, 19-20].

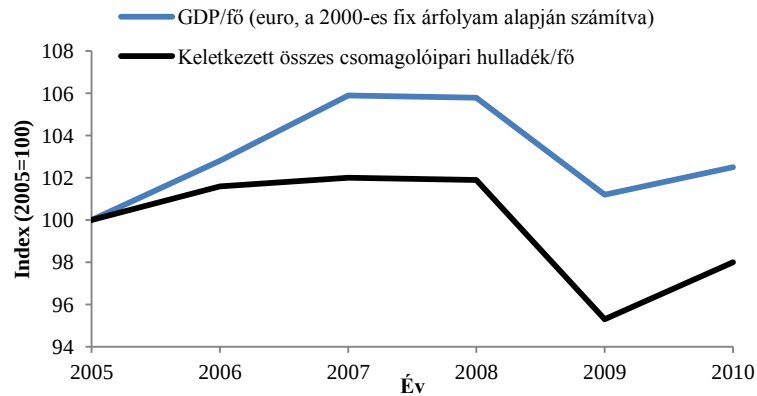
A becslések szerint az újrahasznosítás, újrahasználat és a komposztálás 6-10-szer több munkát igényelnek, mint a hulladékégetés, vagy a lerakás. Habár a kémiai újrahasznosítás nem nyereségesebb, mint az energetikai újrahasznosítás, sokkal kisebb a környezetterhelése abban az esetben, ha a hulladékégető üzem nem túl korszerű [17]. Egy másik kutatás azt fejt ki, hogy a PS kémiai újrahasznosítása nagyobb energiaigényű, mint az égetése, azonban üvegházhatást okozó gáz emissziója sokkal alacsonyabb [21]. Ugyanakkor a monomerekké, oligomerekké történő átalakítás bizonyos műanyagok esetén (polietilén, polipropilén, polisztirol) már nem csak környezetvédelmi szempontból jelent előnyt, hanem gazdaságilag is felveheti a versenyt a mechanikai újrahasznosítással [22].

Az 1.1. ábra az életciklusuk végére ért műanyagok kezelésére alkalmazott megoldásokat mutatja Európában, 2008-ban.



1.1. ábra – Műanyagok hasznosítására alkalmazott módszerek (Európa, 2008) [11]

A becslések szerint a műanyag hulladékok mennyisége 2020-ra jelentősen meg fog nőni. A növekedés oka ezen időszak alatt nagymértékben az életminőség javulásához, valamint a népesség növekedéséhez és egyéb tényezőkhez köthető. Az 1.2. ábra a GDP és a képződött csomagolóipari hulladékok mennyisége közötti összefüggést mutatja, melyen jól látható a két görbe közötti korreláció. A 2020-ig mutató előrejelzések szerint a jövőben a műanyag hulladékok legnagyobb részét (mintegy 60-65%-át) továbbra is a csomagolóipar fogja adni. Az autóipari, elektronikai, mezőgazdasági és építőipari hulladékok egyenként kb. 5-6%-ért lesznek felelősek.



1.2. ábra – A GDP és a keletkezett csomagolóipari hulladékok mennyisége az EU-ban [23]

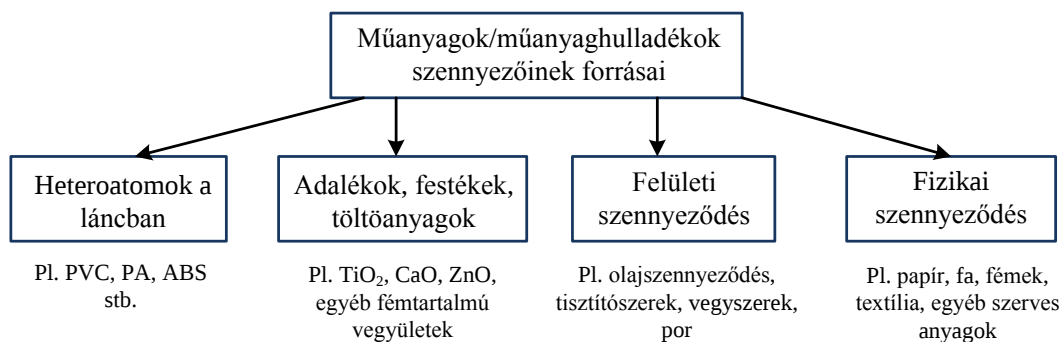
A maradékot az egyéb ágazatok fogják szolgáltatni, úgymint az egészségügy, bútoring, stb. Sajnos azt azonban nem lehet pontosan megjósolni, hogy a műanyag hulladékok egyes iparágak közötti megoszlását a GDP változása, a gyártási technológiák változása, vagy új anyagok megjelenése – mint pl. a biológiai úton lebomló műanyagok, vagy az újrahasznosított PET – a kereslet esetleges változásai és az erőforrások rendelkezésre állása hogyan fogja befolyásolni [11].

Az előrejelzések szerint 2020-ra mindenképpen csökkenni fog a lerakókban elhelyezett hulladékok mennyisége [24], és az eddigi trendek alapján a becslések azt mutatják, hogy a műanyag hulladékok mennyisége évente 3,3%-kal fog nőni. Az energetikai újrahasznosítás arányában növekedés várható, valamint az újrahasznosító eljárások, elsősorban a kémiai, is nagyobb mértékben kerülnek majd alkalmazásra [11].

1.2 A műanyagok „szennyezőanyag tartalma” és a krakkoláskor ennek kapcsán felmerülő problémák

Krakkolással gyakorlatilag az összes műanyagtípus újrahasznosítható, azonban erre a célra a poliolefinok és a polisztirol a legalkalmasabb kiindulási anyagok. Ennek az az oka, hogy ezek a műanyagok a szénen és hidrogénen kívül nem tartalmaznak más atomokat, ezért belőlük viszonylag tiszta, szennyezőanyagoktól mentes szénhidrogénelegy állítható elő. A poliolefinok és a polisztirol termikus vagy termo-katalitikus degradációját különböző körülmények között vizsgáló munkák száma ezért rendkívül nagy [14, 25-39]. A polietilén termikus és termo-katalitikus bomlásmechanizmusát az *I a és I.b. Mellékletek* mutatják be, míg a polipropilén termikus bomlásmechanizmusát a *II. Melléklet* vázolja fel [40-41].

Ha a kiindulási anyag a szénen és a hidrogénen kívül más egyéb atomokat is tartalmaz, az már „szennyezettnek” tekinthető. A szennyezett kiindulási anyagokat többféleképpen csoportosíthatjuk: heteroatom-tartalmuk szerint, származási hely szerint, szennyeződések forrása szerint. A szennyeződések forrása lehet maga a polimer, adalékok, vagy esetleg valamilyen felületi szennyeződés (1.3. ábra).



1.3. ábra – A műanyag hulladékok szennyezőinek lehetséges forrásai

Amennyiben műanyag hulladékokról beszélünk, azok általában szennyeződést tartalmaznak. Ha a hulladék gondos válogatása és tisztítása révén meg is szabadulunk a heteroatom-tartalmú műanyag típusoktól vagy az egyéb fizikai és felületi szennyeződésektől, az adalékokkal még mindig számolnunk kell. A szennyeződések pedig komoly problémát jelentenek a krakkolás során, hiszen nemcsak a bomlási reakciók mechanizmusára vannak hatással, de megjelennek a termékekben is és azok jelentős minőségi romlását eredményezik. Fontos tehát tudnunk, hogy a különböző szennyeződések milyen hatással vannak a krakkolási folyamatra és a keletkező termékek tulajdonságaira, hiszen alapvetően határozzák meg a feldolgozható kiindulási anyagok körét és az előállítható termékek minőségét. Érthető tehát, hogy a szennyezőanyag tartalmú műanyagok és műanyag hulladékok krakkolásának részletes vizsgálata a krakkolással kapcsolatos kutatások egyik fő irányvonala. A következőkben, az irodalomban szereplő, szennyezett műanyag hulladékok krakkolása során szerzett legfontosabb tapasztalatokat és eredményeket foglalom össze a szennyeződések forrása szerint csoportosítva.

1.2.1 A szennyeződést anyagában tartalmazó műanyagok krakkolása

Az Európai Unió komoly törekvéseket tesz tagállamaiban az újrahasznosítási arány folyamatos növelése érdekében. Ennek eleget tenni azonban egyre nehezebb feladat, hiszen a hulladékok évről-évre változatosabb összetételűek, így válogatásuk egyre nagyobb kihívást jelent és egyre kevésbé oldható meg gazdaságosan [42]. Az Európai Unióban a lakossági szilárd hulladék kb. 10-13%-a műanyag, mely általában több, különböző típusú műanyag keverékét jelenti: 15-20% HDPE, 40-45% L/LDPE, 10-20% PP, 5-10% PS/EPS, 5-10% PVC, 5-10% PET és >1% más polimerek [43]. A műanyag hulladékok újrahasznosításánál problémát jelenthet az is, hogy a kiindulási anyag nemcsak különböző típusú, de különböző mérettel és alakkal is (főliák, palackok, stb.) rendelkezik [44]. További nehézség, hogy a hulladékválogató üzemek kilépő anyagáramainak összetétele nem állandó. Ennek oka a különböző üzemek eltérő kialakítása, a válogatásban fellépő esetleges hibák, a fogyasztói szokások, vagy az évszakok változása miatt tapasztalt eltérő kiindulási anyag minőség [45-46]. A krakkolás egy olyan eljárás, mely kevert műanyag hulladékokból is alkalmas anyag és energia visszanyerésre [47]. A mechanikai újrahasznosítással ellentétben krakkolással adott műanyag típusok vegyesen, vagy akár más anyagokkal (pl. fa, papír, festékek, stb.) együttesen is újrahasznosíthatók [47-49]. Egy adott

mennyiségen túl a krakkolás meglehetősen érzékeny a kiindulási anyag összetételére, mert az nagymértékben befolyásolja az alkalmazott paramétereket és a termékminőségeket [45, 46].

A heteroatom tartalmú műanyagok, mint a PVC, PET, vagy akár a gyakran brómtartalmú égésgátló adalékot is tartalmazó ABS jelentős problémát jelentenek a műanyag hulladékokban, mivel termikus bomlásuk során mérgező és korrozív savas gázok fejlődnek (HCl, HBr, HCN, NH₃ vagy polihalogénezett dibenzodioxinok és dibenzofuránok), illetve a keletkező folyadéktermékek klórt, brómot és nitrogént tartalmaznak. A nitrogéntartalmú műanyagok bomlása során keletkező olajok további felhasználása nehézkes, mert a katalizátorok dezaktiválódását [50], vagy a motorokban korróziót okozhatnak, valamint növelhetik a károsanyag kibocsátást (HCN, NO_x) [51-52]. Emellett a szerkezeti anyagokkal szembeni speciális követelmények miatt jelentős a krakkoló technológiák beruházási költsége is [14, 47, 53-57]. Ezért a heteroatom tartalmú komponensek mennyiségét a lehető legnagyobb mértékben kell csökkenteni

A lakossági hulladék esetében talán a legjelentősebb szennyezőanyag forrást a PVC jelenti, melynek klórtartalma elérheti, sőt meg is haladhatja az 50 m/m%-ot. Ennek ellenére még nem létezik olyan egyszerű, ipari méretekben is alkalmazható eljárás, mely megfelelő hatásfokkal válogatja szét a PVC-t a hulladék műanyag áramból, vagy megfelelő mértékben csökkenti a krakkolaj klórtartalmát [58].

Számos kísérleti munka foglalkozik különböző polimerek krakkolásával [26-30, 36-39, 59-65]. Műanyag keverékek krakkolásánál egyértelműen kiderült, hogy a különböző polimerek között azok termikus bomlása során kölcsönhatások lépnek fel, tehát nem ugyanolyan összetételű terméket kaptak, mintha a polimereket külön-külön krakkolták, majd a termékeket összekeverték volna [31-35, 39, 42, 44-49, 52-58, 61, 66]. Kimutatták, hogy a kölcsönhatások típusa és mértéke egyértelműen a kiindulási anyag összetételétől függött. A folyamat energiaigénye szempontjából a heteroatomok jelenléte kedvező lehet, hiszen a belőlük képződő gyökök iniciálhatják az egyéb polimerek bomlását. A termékek hozamai azonban kedvezőtlen irányba változhatnak (megnő a gáz- vagy a maradék hozam a krakkolaj hozam rovására) és heteroatom-tartalmuk megjelenik a termékekben is, mely kedvezőtlen a további felhasználás szempontjából [67-68]. Annak ellenére, hogy a lakossági szilárd hulladék krakkolásakor a folyadéktermék klórtartalma a PVC tartalomtól ered, a tiszta PVC krakkolása során keletkezett krakkolaj klórtartalma mégsem számottevő. A krakkolajban lévő szerves klórvegyületek a PVC-ből 200 °C körül fejlődő klórgyökök és az egyéb műanyagokból keletkező fragmentumok közötti reakciók révén képződnek. Vannak azonban olyan klórvegyületek is, amelyek a magasabb, 500°C feletti hőmérsékleten keletkező klórgyökök reakcióiból jönnek létre [58]. Kulesza és munkatársa PVC és PET együttes krakkolását vizsgálták. Mivel ez a két műanyag hasonló sűrűséggel rendelkezik, sok esetben nehéz őket hatékonyan különválasztani. Megállapították, hogy ha a PVC más műanyagokat is tartalmaz, a bomlása során fejlődő HCl reakcióba lép az egyéb komponensekkel. Ennek következtében a hidrogénező klórmentesítés hatásfoka csökken, így a folyadéktermékben és a maradékban megnő a klórtartalmú szerves komponensek koncentrációja [69]. Tanszékünkön is zajlottak korábbi kísérletek,

melyek a kiindulási anyag PVC tartalmának hatásait vizsgálták a termékhozamokra és azok összetételére [70]. Az eredmények összevágta a frentiekkel, azonban kiderült az is hogy a kiindulási anyag PVC-tartalmának 2%-ról 2,5%-ra növelése egy nagyságrenddel nagyobb kötött klór koncentrációt eredményezett a könnyű- és középpárlat frakciókban. A kiindulási anyag PVC-tartalmának növelésével a koksztban lévő klór megoszlási aránya szignifikánsan nőtt, a gázban lévő pedig ezzel párhuzamosan csökkent, míg ezekhez képest a folyadék termékeké lényegesen nem változott. Brebu és munkatársai ABS-Br, PVC és PET tartalmú vegyes műanyagok (PE, PP, PS) krakkolását végezték 450°C-on. A kapott krakkolajokban nem csak a klór, hanem más szennyezők mennyiségét is vizsgálták: azok mintegy 1000 ppm nitrogént, 1000-4000 ppm brómot, 5000-5200 ppm klórt és 800-1300 ppm oxigént tartalmaztak a kiindulási anyag összetételétől függően. Kimutatták továbbá, hogy magasabb hőmérsékleten az égésgátló adalék, a PVC és az ABS között kölcsönhatások jönnek létre [47, 53].

A krakkolajok általában abban az esetben használhatóak fel a kőolaj- vagy a petrokémiai iparban, ha a klórtartalmuk nem haladja meg a 10 ppm-et [58, 69, 71]. Egyes technológiák ennél még szigorúbb (1 ppm klórtartalom) határértéket szabnak meg. A legtöbb esetben ezért a krakkolás termékeit még további minőségjavító eljárásoknak kell alávetni a kívánt összetétel elérése érdekében [66]. Bhaskar és munkatársai PVDC tartalmú műanyagok (PE/PVDC, PP/PVDC, PS/PVDC és PE/PP/PS/PVDC) krakkolását vizsgálták 430°C-on és részletesen tanulmányozták a termékekben a klór megoszlását. Kimutatták, hogy habár a kiindulási anyag klórtartalmának legnagyobb része (83,9-98,2 m/m%-a) a gáztermékkel távozott, a krakkolajok - bár a kiindulási anyag klórtartalmának mindössze 0,1-12,2 m/m%-át tartalmazták - még mindig jelentős klórtartalommal bírtak (109-12700 ppm). Ez alátámasztja a fentebb bemutatott eredményeket [71].

1.2.2 A szennyeződést adalék formájában tartalmazó műanyagok krakkolása

A műanyagok szinte minden esetben tartalmaznak különböző adalékokat és töltőanyagokat. Ezek általában a feldolgozás megkönnyítésére és a mechanikai vagy egyéb tulajdonságok javítására, módosítására szolgálnak. Összkoncentrációjuk elérheti akár az 50 m/m%-ot is, ezért jelenlétükkel mindenképpen számolni kell a krakkolással történő újrahasznosítás során. A műanyag adalékok és töltőanyagok különböző fémeket (Ti, Zn, Ca, Sn, stb.), vagy egyéb heteroatomokat (S, N, O, Br, stb.) tartalmazhatnak [14]. Az elektronikai és egyéb heteroatom-tartalmú hulladékok lerakásakor a nehézfémek, valamint a brómtartalmú égésgátló adalékok a talajvízbe juthatnak [72]. Sojdin és munkatársai például az angliai véradók véréből vett minták elemzése során azt tapasztalták, hogy abban kimutathatók a brómtartalmú égésgátló adalékok molekulái [73].

Bizonyos műanyagok jelentős mennyiségű fémtartalmú adalékanyagokat tartalmaznak. Murty és munkatársai a HDPE fémtartalmú (termikus stabilitást elősegítő) adalékanyagainak ($\text{Al}(\text{OH})_3 \times \text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 , Al_2O_3 , CaCO_3 , CuO , ZrO_2 , Fe_2O_3) a műanyag bomlására gyakorolt hatását vizsgálták. Azt tapasztalták, hogy az adalékok hatással voltak a bomlásmechanizmusra. A savas és a bázikus természetű

adalékok csökkentették a HDPE termikus stabilitását, így az alacsonyabb hőmérsékleten kezdett bomlani, AlCl_3 és $\text{Al}(\text{OH})_3$ hozzáadása esetén azonban klór és víz jelent meg a termékekben [75].

A műanyag hulladékok mennyiségének csökkentésére a bio- és fotolebomló műanyagok bevezetése viszonylag új megoldás, melyek a 70-es években jelentek meg. Több fajtájuk létezik abból a szempontból, hogy a lebomlás sebességét mi befolyásolja. Fontos megjegyezni, hogy a biopolimerek és a biolebomló műanyagok nem ugyanazt az anyagcsoportot képviselik. A biopolimereket természetes anyagokból hozzák létre. A legismertebb biopolimer a politejsav (PLA). A biológiailag lebomló műanyagok ezzel szemben „hagyományos” kőolaj alapúak és csak adalék formájában tartalmaznak olyan anyagokat, melyek meggyorsítják az alap polimer bomlását [75]. Többféle adalék is létezik, mellyel ezt a hatást eléri; azonban a leggyakrabban átmenetifém sókat, vagy természetes polimereket alkalmaznak.

A biológiailag lebomló műanyagok problémája, hogy gyakran káros, vagy mérgező vegyületeket tartalmaznak adalék formájában, melyek a lebomlás után komoly környezeti problémákat okozhatnak [78, 80]. Ezen felül a biológiailag lebomló műanyag hulladékot a legtöbb esetben nem gyűjtik szelektíven a nem lebomló, hagyományos polimerektől, sőt nem is válogatják szét azokat.

A biológiailag lebomló műanyagok, vagy műanyag hulladékok krakkolására vonatkozó irodalmak száma nem túl nagy, így nem áll rendelkezésre sok információ a bomlásukról és a termékek összetételéről [81-85]. A rendelkezésre álló eredmények pedig mind csak kisebb méretekben (kevesebb, mint 1 g) végzett kísérleteken alapulnak. Méretnövelt reaktorban megvalósult részben vagy egészben biológiailag lebomló műanyagokat alkalmazó kísérletek eredményei nem találhatók az irodalomban. Xing és munkatársai különböző lebomló fóliák termikus bomlását vizsgálták DTA segítségével [86]. Eredményeiket összehasonlították hagyományos, nem lebomló fóliák bomlásakor kapott DTA görbékkel. Azt tapasztalták, hogy a biolebomló fóliák degradációjának aktiválási energiája alacsonyabb, míg bomlási sebessége nagyobb volt, mint a hagyományos fóliáké.

1.2.3 Felületi és egyéb fizikai szennyeződést tartalmazó műanyagok krakkolása

A lakossági és ipari szilárd hulladékok természetesen nem csak műanyagot tartalmaznak, hanem egyéb anyagokat is (fémek, üveg, fa, papír, szerves anyagok, por, víz stb.). Bizonyos komponensek (pl. fém, üveg) viszonylag egyszerűen kiválogathatók a hulladékból, míg mások szétválogatása meg lehetőségen bonyolult és költséges (műanyag, papír, szerves anyag, fa, por).

A krakkolási eljárások ipari megvalósításának egyik legnagyobb gátja a megfelelő mennyiségű és minőségű kiindulási anyag rendelkezésre állásának hiánya. Ez nagyságrendileg 5000-20 000 tonna műanyagot jelent. Másrésről, mivel a műanyag és szerves anyag tartalmú hulladékokat gyakran nem gyűjtik külön, sokkal egyszerűbb és gazdaságosabb lenne, ha ezeket az anyagokat együttesen lehetne kezelni, újrahasznosítani. Ezért számos tanulmány foglalkozik a különböző típusú anyagok együttes

krakkolásával, melyek legfőbb célkitűzése általában a krakkolási eljárás kiindulási anyagkörének szélesítése [87-108].

A kiindulási anyagok ilyen jellegű kombinálásával viszont a krakkolás mechanizmusa és a termékek összetétele is megváltozik. Ezek a változások részben előnyösek, részben pedig kedvezőtlenek. Ezért a kiindulási anyag összetételének ismerete nagyon fontos. A kinetikai vizsgálatokból ugyanis kiderült, hogy a különböző molekulaszervezetű anyagok eltérő reakciómechanizmussal és más reakciósebességgel bomlanak. Ezen kívül a bomlási sebességük elég jelentős, de különböző mértékű függést mutat a hőmérséklettől [57]. López és munkatársai is erre a következtetésre jutottak, amikor valódi szilárd hulladékok krakkolását vizsgálták. Négy különböző mintát alkalmaztak, melyek ipari üzemből származtak, az év négy különböző időszakából. A hulladékok a különböző típusú műanyagokon kívül más anyagokat (papír, textil, növényi hulladék, fa, üveg, stb) is tartalmazott. Megállapították, hogy a nagy papírtartalom következtében a folyadéktermék jelentős víztartalommal, a gáztermék pedig CO és CO₂ tartalommal bírtak. A nagy műanyagtartalommal rendelkező mintákból nagy viszkozitású folyadéktermékek, a magas fémtartalmú hulladékból pedig nagy aromástartalmú olaj keletkezett, mely a fémek katalitikus hatásával magyarázható [46]. Ugyanez a kutatócsoport vizsgálta különböző katalizátorok (HZSM-5, vörösiszap, AlCl₃) termékösszetételre és termékhozamokra gyakorolt hatását. Azt tapasztalták, hogy HZSM-5 és AlCl₃ katalizátorok csökkentették a termékek átlagos móltömegét, míg a vörösiszap az aromásképződésnek kedvezett [42].

Az együttes krakkolással foglalkozó kutatási eredményekből kiderült, hogy szinergens hatás figyelhető meg a műanyag és egyéb (biomassza, szén, olajpala, stb.) kiindulási anyagok között; nemcsak a krakkolaj hozam szempontjából, de az olaj víz- és energiatartalmára nézve is [87-96, 101-102]. A szerves szennyeződésekben és bizonyos műanyagokból ugyanabban a hőmérséklettartományban képződnek gyökök. Ennek következtében a két kiindulási anyag között kölcsönhatás jöhet létre, mely előnyös lehet a termékhozamokra és azok összetételére nézve. Sajnos azonban pillanatnyilag még nem lehet felállítani általános szabályokat, melyek leírják a szerves szennyeződések és műanyagok viselkedését együttes krakkolás esetén.

Műanyagok krakkolásakor a folyadéktermékek összetételét tehát elsősorban a kiindulási anyag összetétele szabja meg [103]. Ha a kiindulási anyag valamilyen más, szerves anyagot is tartalmaz, a folyadéktermék hozama és azok energiatartalma nagyobb, víztartalma pedig kisebb lesz, mintha tiszta műanyagból, vagy biomasszából (szénből, olajpalából, stb.) indulnánk ki. Ennek az az oka, hogy a műanyagok több hidrogént tartalmaznak, mint a biomassza (vagy a fent említett anyagok) éppen ezért a bomláskor hidrogén donorként funkcionálhatnak [87-96, 103-105].

Sharypov és munkatársai részletesen tanulmányozták a fa-biomassza és szintetikus polimerek együttes termikus degradációját [87-90]. A biomassza/műanyag krakkolás optimális hőmérséklete, melyhez maximális folyadéktermék hozam tartozott, 400°C-nak bizonyult. Amennyiben a kiindulási

anyag több mint 50 m/m%-ban tartalmazott műanyagot, a könnyű folyadék termékfrakció mennyisége nem esett egybe a kiindulási anyagoknak külön-külön történő krakkolásából számolt termékhozamokkal. Annak mennyisége ugyanis a vártnál nagyobb volt. Tanszékünkön is folytak hasonló kutatások. 33,7% papír és szerves anyag tartalmú műanyag hulladék termikus és termo-katalitikus krakkolásakor a krakkolajok kenet, nitrogént és klórt is tartalmaztak, azonban katalizátorok alkalmazásával ezek mennyisége csökkenthető volt [95]. Különösen a Co-Mo és Ni-Mo katalizátorok voltak hatékonyak ebből a szempontból.

Az együttes krakkolás legfőbb nehézsége az, hogy termékei jelentős szennyezőanyag tartalommal (Cl, N, O) rendelkezhetnek, melynek nagyobb része gyakran nem a műanyagból, hanem a másik komponensből ered [44]. Más részről a műanyag hulladékok gyakran tartalmazznak szilárd, vagy folyékony halmazállapotú felületi szennyeződések is (por, olaj, vegyszerek, mosószerek stb.). Ezek a szennyeződések esetenként jelentős heteroatom-tartalommal bírnak. Emiatt ha a hulladék előzetes kezelés (pl. mosás) nélkül kerül feldolgozásra, azok hatással lehetnek a bomlási folyamatokra, szennyezőanyag tartalmuk pedig megjelenhet a termékekben. Az irodalomban sajnos nem találkozni olyan munkákkal, melyek az ilyen felületi szennyeződések is számításba vennék, vagy hatásaikat vizsgálnák. Találni azonban olyanokat, melyek kizárólag csak az esetleges szennyeződések (leginkább használt motorolaj) krakkolásával foglalkoznak, úgy, hogy amellet nincs műanyag [106-108]. Sinağ és munkatársai használt motorolaj termikus és termo-katalitikus krakkolását végezték el és vizsgálták a termékhozamokat, illetve a termékek összetételét. Az eredményekből kiderült, hogy a termékek fémtartalma meglehetősen alacsony volt, a heteroatom (O, N, S) tartalmuk viszont számottevő (N: 0,09-0,12 m/m%, S: 0,6-0,99 m/m%, O: 0,6-1,4 m/m%) [106].

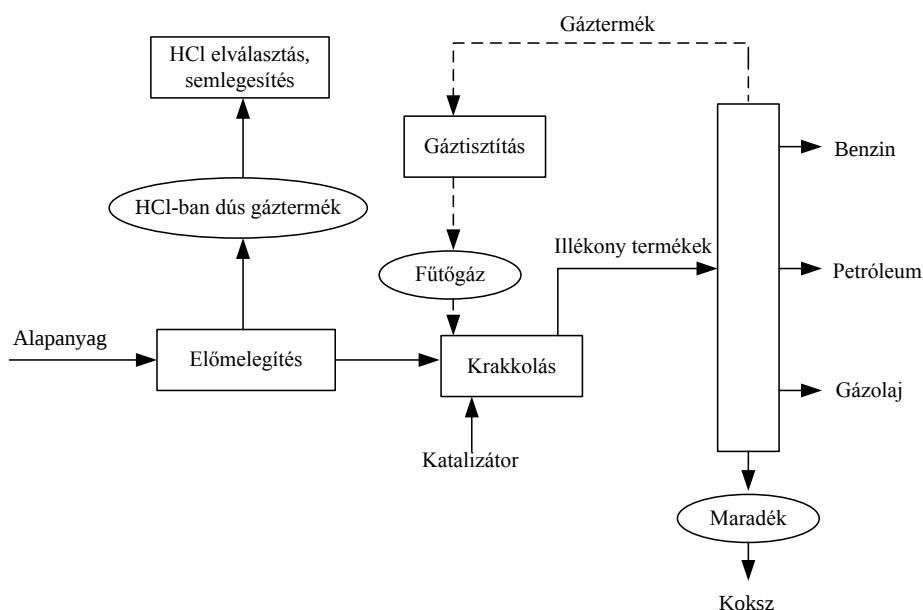
1.3 A szennyezett kiindulási anyag feldolgozására alkalmas félüzemi és ipari krakkoló technológiák

Az elmúlt években több krakkoló technológiát is kifejlesztettek. Az eljárások nagy részével azonban nem lehet szennyezett kiindulási anyagot feldolgozni, illetve jelentős korlátozások vannak a kiindulási anyag szennyezőanyag- és heteroatom-tartalmára (legtöbbször PVC és PET) vonatkozóan. A *III. Melléklet* azokat az eljárásokat tartalmazza, melyeket az utóbbi 20 évben szennyezett műanyag-hulladékok krakkolása céljából fejlesztettek ki. Ugyanakkor gazdasági és műszaki okok miatt a felsorolt technológiák nem mindegyikének történt meg az ipari méretű megvalósítása.

A Nel Eco-Energy Technology Co. üzemében a vegyes műanyag-hulladékot szeddelik majd folyamatosan adagolják a krakkoló reaktorba (1.5. ábra). A kiindulási anyagot a beadagolás során előmelegítik, ekkor az alacsony olvadáspontú műanyagok, mint a PVC, bomlani kezdenek. A keletkező HCl-ot elválasztják és semlegesítik. A krakkolás folyamatos üzemű és katalizátorral segített. A keletkező krakkolajat frakcionálják, az egyes termékfrakciókat pedig hidrogénező paraffinmentesítésnek és egyéb minőségjavító eljárásoknak vetik alá. A gázterméket tisztítják (H_2S , CO, CO_2 , SO_2 , SO_3 , NO_x ,

NH₃, részecskék, stb.) és azt teljes mennyiségében a rendszer fűtésére használják fel. A maradékból az üzem kokszt állít elő (1.4. ábra) [109].

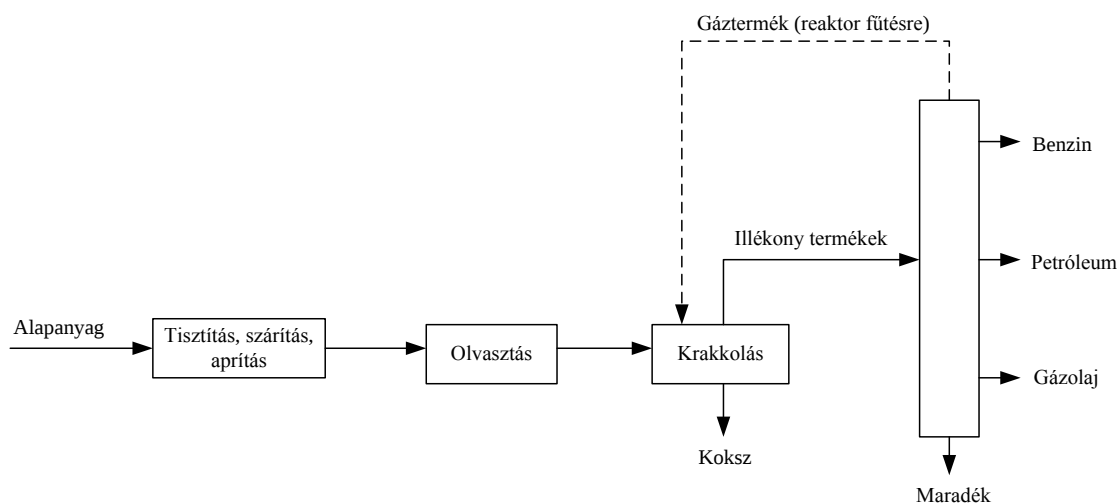
A Pyrocrat Systems is műanyagok krakkolásával foglalkozik. Már 22 krakküzemet telepítettek a világ különböző pontjain. A technológia vegyes műanyag és gumi hulladékot (5% alatti PVC és PET tartalom), illetve használt kenőolajokat dolgoz fel, 350-475°C hőmérséklettartományban. A rendszer fűtése teljes egészében a termékgázokkal oldható meg. A lehető legnagyobb krakkolaj hozam elérése érdekében katalizátort is alkalmaznak. A technológia folyamatos és automatizált. Az adatok szerint az eljárással 1 tonna vegyes műanyag hulladékból 650-900 liter krakkolaj, 50-100 kg szénhidrogéngáz és 50-70 kg kokszt nyerhető [110-111].



1.4. ábra – A Nel Eco-Energy Technology eljárás folyamatábrája

Londonban a Cyncar Technológia alapján működik egy olyan krakküzem, mely naponta 20 tonna kiindulási anyagot képes feldolgozni 370-420°C-on. Az értékesebb termékek hozama akár 95 m/m% is lehet. A krakkolás egy kevert üstreaktorban megy végbe, melybe a polimerolvadékot folyamatosan adagolják. A kiindulási anyag pontos összetételére nem adtak meg előírást. A fő termék alacsony kén-tartalmú, magas cetánszámú dízelgázolaj [112]. A technológia felépítését az 1.5. ábra szemlélteti.

A kanadai fejlesztésű Plastic Pyrolysis Plant dízelgázolaj és alapolaj forrásponttartományba eső frakciókat állít elő hulladék műanyagokból katalitikus krakkolással. A fejlesztők szerint a folyadéktermék mindenféle utólagos kezelés nélkül (vagy csak igen csekély minőségjavítással) felhasználható dízelmotorokban üzemanyagként.



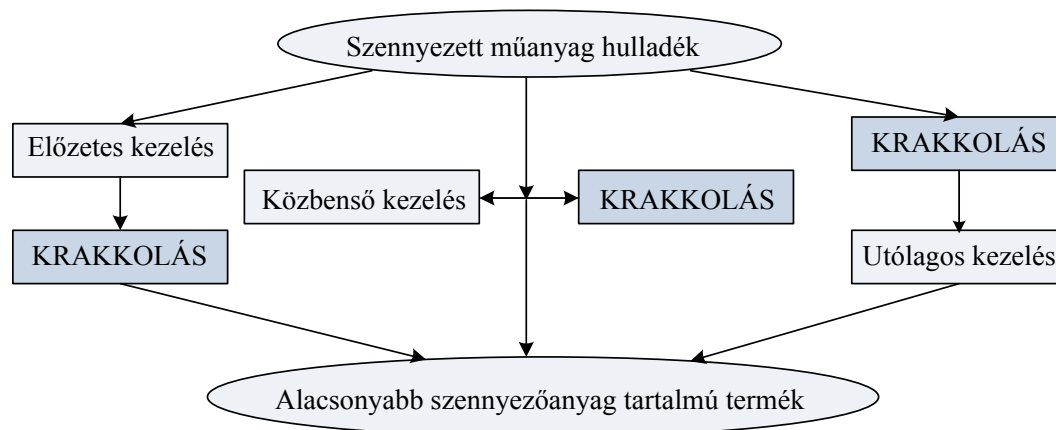
1.5. ábra – A Cyncar eljárás folyamatábrája

Összesen 7 üzem működik Észak-Amerikában és Európában, melyek több mint 50 tonna műanyag hulladékot dolgoznak fel naponta, így 38 000 liter üzemanyagot állítanak elő, 95%-os konverzióval. Jelenleg az üzemek által előállított termékeket különböző olajtársaságok vásárolják fel és üzemanyag-keverőkomponensként használják. A kiindulási anyag pontos összetételére vonatkozó előírásokat ez esetben sem tettek közzé [113].

Az utóbbi években kifejlesztett és/vagy működő krakkoló technológiák szinte mindegyike korlátozásokat szab meg a kiindulási anyag összetételére, szennyezőanyag (heteroatom) tartalmára. A legtöbb csak minimális szennyezőanyag (heteroatom) tartalmat enged meg bevinni a rendszerbe. A nagyobb szennyezőanyag (heteroatom) tartalommal (>5% PVC, PET vagy magas klór- esetleg brómtartalmú kiindulási anyag, PA, ABS, WEEE, veszélyes hulladékok, stb.) rendelkező kiindulási anyag újrahasznosítására jelenleg nincs kidolgozott eljárás, hiszen az ilyen kiindulási anyagból kapott termékek szennyezőanyag tartalmukból eredő hátrányos tulajdonságaik miatt csak nagyon alacsony áron vagy egyáltalán nem értékesíthetők. Ilyen feltételek mellett a krakkolási- eljárás már nem gazdaságos. Mivel a műanyag hulladékok válogatása költséges és gyakran nem is oldható meg kellő mértékben, így a kiindulási anyag összetételére szabott korlátozások tulajdonképpen megkötést jelentenek a műanyag hulladékok forrására. Emiatt számos területen keletkező műanyag hulladék krakkolással történő újrahasznosítását kizárják. Mivel az újrahasznosítási arányt az EU tagállamoknak folyamatosan növelniük kell, ezért ezeknek a szennyezett műanyag hulladékoknak az újrahasznosítására is mielőbb megoldást kell találni.

1.4 A szennyezőanyag tartalom csökkentésének lehetőségei

Az előzőekben ismertetettek alapján látszik, hogy a szennyezőanyag-tartalom csökkentési lehetőségeinek vizsgálata ma a kutatások talán legfőbb irányvonalát képezik. Aszerint, hogy az az eljárás melyik fázisában történik, a szennyezőanyag-tartalom csökkentésére irányuló eljárások három nagy csoportra oszthatók: előzetes, közbeni (vagy in-situ) és utólagos minőségjavító eljárások (1.6. ábra).



1.6. ábra– A műanyag hulladékok kezelésében várható trendek

1.4.1 Előzetes kezelés

A műanyagok előzetes kezelése során a kiindulási anyagot a krakkolás előtt válogatják és tisztítják. Ennek révén a krakkoló technológiába már egy tisztább kiindulási anyagot visznek be, amiből kisebb szennyezőanyag-tartalmú termékek állíthatók elő. Ezzel a módszerrel a kiindulási anyag heteroatom-tartalmú komponensei (PVC, ABS, brómozott égésgátló adalékot tartalmazó műanyagok, stb.) valamint annak felületi szennyeződései (folyékony fizikai szennyeződések, festékek, stb.) távolíthatók el.

1.4.1.1 A kiindulási anyag válogatása

Mint az az előzőekből kiderült, a termékek tulajdonságait és azok további hasznosíthatóságát talán a legnagyobb mértékben a kiindulási anyag összetétele befolyásolja. Ez az oka annak, hogy a legtöbb műanyag újrahasznosító technológia a termékek minőségi előírásai miatt csak meghatározott összetételű kiindulási anyagot tud feldolgozni. Ez indokolja a hulladékok megfelelő válogatásának fontosságát. A szilárd műanyag hulladékok szétválasztására több megoldás is létezik: sűrűség alapján, szelektív oldással, spektroszkópiai módszerekkel, valamint kriogén őrléssel [13].

1.4.1.2 Mosás, tisztítás

A nem megfelelő gyűjtés és tárolás miatt a műanyagok felületükön különböző szennyeződések tartalmazhatnak. Ezek egy része könnyen eltávolítható vizes mosással, de vannak különböző nehezen eltávolítható szennyeződések is, például az olajos, zsíros maradékok, nyomdafesték részek stb. Különösen veszélyesek a mosószer, permetezőszer maradványokat nyomokban tartalmazó flakonok. Ezek környezetvédelmi, és humánbiológiai szempontból nagyon károsak, de a hulladék műanyag feldolgozása során is nehézséget jelentenek, mert eltávolításuk a kiindulási anyagból, illetve a keletkező termékekből igen nehézkes. Káros, mérgező anyagok keletkezhetnek belőlük, melyek jelenléte nagymértékben rontja a keletkező termék értékét.

A mosás során a szennyeződés a folyadékfázisba megy át, amelyben oldódik, emulgeálódik, vagy diszpergálódik. Folyadékfázisként víz, valamilyen vizes oldat, vagy szerves oldószer alkalmazható. A

tisztítandó hulladék mosási anyagát és folyamatát, a szennyezőanyag tulajdonságai, és az elérni kívánt tisztítás hatásfoka alapján kell kiválasztani. A megfelelő hatékonyságot különböző kémiai adalékokkal lehet javítani (pl. vízlágyítók, emulgeáló- és diszpergáló anyagok, valamint nedvesítőszer alkalmazásával). Meg kell még említeni, hogy a mosási, tisztítási folyamat több műveleti fázisból áll, amelyek száma függ a mosófolyadék vegyszertartalmától, hőmérsékleti tartománytól stb. A mosóvizet gazdasági és környezetvédelmi okokból érdemes recirkuláltatni [114-115].

Az előzetes kezelési eljárásoknak azonban léteznek hátrányaik is. A válogatás költséges és sokszor nem lehet vele megfelelő hatásfokot elérni. Ezen kívül amennyiben a műanyag hulladékáram csak bizonyos részének feldolgozására van lehetőség, a gazdaságos üzemeléshez szükséges kiindulási anyag mennyiség biztosítása jóval bonyolultabbá válik a krakkoló technológia esetében. A mosás és egyéb tisztítási eljárások szintén költségesek, nem is beszélve arról, hogy gondoskodni kell a mosó- és tisztítóközegek megfelelő és biztonságos kezeléséről és ártalmatlanításáról is, hiszen ezek veszélyes hulladékáramoknak számítanak.

1.4.2 Közbenső kezelés

A szennyezőanyag tartalom csökkentésére irányuló eljárások közül a legnagyobb figyelem a közbenső kezelésre irányul. Ez azzal magyarázható, hogy gazdasági szempontból mindenképpen előnyös, ha a krakkoló technológiából mindenféle előzetes, vagy utólagos technológiai lépés beiktatása nélkül egy viszonylag alacsony szennyezőanyag tartalmú, a minőségi előírásoknak megfelelő termékáram lép ki. Az in-situ szennyezőanyagtartalom csökkentés a következő módokon történhet: katalizátorok, adszorbensek, vagy katalitikus hatással rendelkező adszorbensek alkalmazásával, többlépcsős krakkolással, szuperkritikus vízgőzzel történő krakkolással stb.

1.4.2.1 Katalizátorok alkalmazása

Katalizátorokat nem csak a termékhozamok és a krakktermékek szénhidrogén-összetételének kezdve irányba történő módosítása érdekében használnak, hanem a szennyezőanyag tartalom csökkentésére is. A katalizátorok a heteroatomok egy részét szerves, gáz halmazállapotú vegyületekké alakítják át amellett, hogy a szerves, heteroatom-tartalmú molekulákat is adszorbeálni képesek [116-120].

Katalizátorok alkalmazhatók a kiindulási anyaghoz keverve (ekkor az olvadékfázissal érintkeznek), illetve katalizátorágy formájában (ekkor a gázfázisú illékonytermékekkel érintkeznek). Mindkét módnak vannak előnyei és hátrányai. Amennyiben ugyanis a katalizátor az olvadékfázissal érintkezik, az az egész termékstruktúrára hatással lesz, így az illékonytermék hozam növelésére, valamint a termékek szennyezőanyag tartalmának csökkentésére egyszerre van lehetőség (a folyadék-és maradék termékekből a gázfázisba viszi az illékony szennyezőket). Ekkor azonban a katalizátor sokkal rövidebb idő alatt veszít aktivitásából, hiszen a ciklizációs mellékreakciók következtében kokszzennyeződés rakódik a felületére, illetve a műanyagok adalékaiból származó fémek irreverzibilisen

dezaktiválhatják a katalizátor aktív centrumait. Ezen felül a használt katalizátor és a maradék termék elválasztása is komoly probléma, mely általában bonyolult, költséges szűrési folyamat. Amennyiben a katalizátor a gázfázissal érintkezik, nincs lehetőség arra, hogy az illékonytermék hozamot jelentősen befolyásolja, csupán annak összetételét változtathatja meg (csökkenti az átlagos móltömegét, így a gázhozam a folyadékhozam rovására nő). A használt katalizátor azonban sokkal kevesebb koks- és egyéb szennyeződést tartalmaz, így hosszabb ideig marad aktív, a termékektől való elválasztása sem okoz gondot, és regenerálása is egyszerűbb [116, 115-127]. Az irodalomban közzétett, a szennyező-anyag tartalom katalizátorokkal történő csökkentésében elért eredményeket az 1.2. Táblázat mutatja.

A legtöbb munka a halogéntartalom csökkentési lehetőségeivel foglalkozik. Murata és munkatársai egy folyamatos, 0-1,5 kg/h kapacitású reaktorban krakkoltak 1-2 m/m% PVC tartalmú PE/PP/PS kiindulási anyagot. Kísérleteikben szilícium-dioxid alumínium-oxid katalizátort is alkalmaztak, mely jelentős csökkenést okozott a folyadéktermék klórtartalmában [54]. Bhaskhar és munkatársai PVDC és HIPS-Br tartalmú műanyagok (PE, PP, PS, PET) krakkolását végezték el; vas-oxid és kalcium-hidroxid alapú széntartalmú katalizátorok segítségével próbálták in-situ csökkenteni a krakkolaj halogéntartalmát. Azt tapasztalták, hogy az alkalmazott katalizátorok a halogéntartalmat nagymértékben csökkentették, azonban hatékonyságuk nagyban függött a kiindulási anyag összetételétől [48]. Mitan és munkatársai a legtöbb munkától eltérően nem a klórtartalomra fókuszáltak, hanem HIPS-Br és ABS-Br együttes és külön-külön történő degradációját és a heteroatomok (Br, N és O) mennyiségének csökkentését vizsgálták a krakkolajban. Különböző katalizátorokat alkalmaztak: az olvadékfázissal krakkoló (FSM és ZSM-5) és a gőzfázissal más munkákban klórtartalom csökkentésben hatékonyan bizonyult katalizátorokat (CaH-, FeO-, CoMo-, NiMo- alapú katalizátorok) érintkeztetve [118]. Eredményeik értelmében az FSM/CaHC katalizátor kombináció adta a legjobb eredményeket, mivel e két katalizátor együttes alkalmazásakor tapasztalták a legnagyobb illékonytermék hozamot és egyben a krakkolajok legkisebb szennyezőanyag (N, O és Br) tartalmát.

Voltak olyan kutatók, akik tipikus krakkoló katalizátoroknak a halogéntartalomra gyakorolt hatását vizsgálták. Szilícium-oxid alumínium-oxid katalizátor alkalmazásával folyamatos reaktorban, 1-2% PVC tartalmú kiindulási anyag esetén a katalizátor csökkenteni tudta a krakkolajok klórtartalmát. Ezzel párhuzamosan azonban a gáztermék klórtartalma megnőtt [54].

Müller és Dongman olyan fém-kloridok hatását vizsgálták, melyek a kiindulási anyag fém- vagy fém-oxid tartalmából képződhetnek PVC, vagy egyéb klórtartalmú műanyagokból fejlődő HCl-dal történő reakcióban a krakkolás során. Kísérleteik során PVC és különböző Lewis-savak (FeCl_3 , GaCl_3 , SbCl_3 , BiCl_3 , ZnCl_2 valamint Cu-halidok) keverékének bomlását vizsgálták. Azt tapasztalták, hogy azok nem voltak jelentős hatással a keletkező klórtartalmú komponensek mennyiségére [128].

1.2. Táblázat – Az katalizátorok alkalmazásával elért eredmények

Katalizátor	Kiindulási anyag	Szennyeződés, heteroatom koncentrációja a kiindulási anyagban, %	Szennyezőanyag tartalom csökkenés	Hivatkozás
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	PE/PP/PS/PVC	1-2% PVC	A folyadéktermék klórtartalmában csökkenés volt megfigyelhető, azonban a gáztermék gazdagabb volt klórtartalmú szénhidrogénekben.	[54]
Fémoxidok	PVC	100% PVC	A folyadéktermékek klórtartalma csökkent.	[64]
FeOOH és Fe-C Ca-C katalizátor	PE/ABS-Br, PS/ ABS-Br	9,3% Br	A vastartalmú katalizátorok a bróm teljes mennyiségét eltávolították a folyadéktermékből és a nitrogéntartalom is jelentősen csökkent. A Ca alapú katalizátorok hatékonysága kisebb volt.	[116]
Fe-C katalizátorok, α -Fe ₂ O ₃ , γ -Fe ₂ O ₃ és Ca-C katalizátorok	PE/PP/PS/PVC	1% PVC	A folyadéktermék halogéntartalmát teljes mennyiségében eltávolították a katalizátorok	[117]
Ca-C, NiMo/Al ₂ O ₃ , CoMo/Al ₂ O ₃	HIPS-Br, ABS-Br	10,8% és 9,3% Br	A katalizátorok kismértékben csökkentették a Br, N és O-tartalmat, de a folyadéktermékek szennyezőanyag tartalma még így is jelentős maradt.	[118]
Vas-oxid katalizátor ZnO, MgO, vörös iszap	Lakossági hulladék (PE/PP/PS/PVC/PET /ABS)	0,46% N; 0,01% S, 1,10% Cl; 4,94% O	A folyadéktermékek klórtartalma 600 ppm-ről 150 ppm alá, sőt akár 50 ppm alá is csökkent.	[119]
Fe-C, α -FeOOH, Ca-C és CaCO ₃	PE/PP/PS/PVC/ABS- Br	1% PVC és 1% ABS- Br	A vastartalmú katalizátorok a brómtartalomban több, mint 90%-os csökkenést okoztak, a klórtartalomra a Ca-tartalmú katalizátorok voltak nagyobb hatással.	[121]
Fe-C, Ca-C	HIPS-Br/PET	10,8% Br	A brómtartalom a folyadékban PET jelenlétében 50%-kal kisebb volt.	[122]
Fe-C	HIPS-Br	10,8% Br	A Fe-C katalizátor nagymértékű csökkenést idézett elő a folyadéktermék brómtartalmában	[123]
Fe-C	HIPS-Br/PVC	A HIPS-Br brómtartalma 9%, a kiindulási anyag PVC tartalma 20%	A teljes klór-és brómtartalmat eltávolította a katalizátor.	[124]
Ca-C	PP/PE/PS/PVC/HIPS- Br/PET	A PVC, PET, HIPS- Br összes mennyisége a kiindulási anyagban: 20%	A brómtartalom egy, a klórtartalom akár két nagyságrenddel is csökkenthető volt.	[125]
CaO, ZnO, Na ₂ CO ₃ , Na- metaszilikát, 5A molekulaszita (Ca), 13X molekulaszita (H, Na), NaOH	WEEE	N: 0,002-0,73%; Br: 7,86-7,62%	A brómtartalmú komponensek mennyisége nagymértékben csökkent.	[126]
Molekulahálók	TBBPA-t tartalmazó PC és epoxi műanyag	20%-os Br-tartalom	A brómtartalmú vegyületek mennyisége csökkent a folyadéktermékekben.	[127]
Fém-kloridok	PVC	100% PVC	Nem voltak jelentős hatással a keletkező klórtartalmú komponensek mennyiségére	[128]
Vörösiszap	PE vagy PP vagy PS/PVC	2% PVC	A folyadéktermékek klórtartalma csökkent.	[129]
SA4 szilícium- dioxid – alumínium-oxid, és SA4/vas-oxid kombinációk	ABS	100% ABS, amely 19- 22%-ban tartalmazott akrilonitril egységeket.	A nitrogéntartalmú komponensek mennyisége egy nagyságrenddel csökkent.	[130]
Fe/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Fe/Al ₂ O ₃ , Fe/SiO ₂	Használt motorolaj	Kéntartalom: 1640 ppm	A kéntartalom akár két nagyságrenddel is csökkent.	[131]
Alumínium-oxid és nátrium-földpát	Olíva- és mogyoró- olaj gyártása során keletkező hulladékok	N: 1,70-7,92%; Br: 37,44-41,99%	A folyadéktermékek esetében az oxigéntartalom kismértékben csökkent, a nitrogéntartalom azonban nőtt.	[132]

Voltak olyan kísérletek is, melyekben ugyancsak fémtartalmú ipari hulladékokat alkalmaztak a szennyezőanyag-tartalom csökkentésének céljából [64, 129]. Yanik és munkatársai vörösiszapot használtak a klórtartalom csökkentésére [129], míg Matsuda és munkatársai különböző, az ívkemencékből származó fémporokban tipikusan jelenlévő fémoxidok klórmegkötő képességét vizsgálták [64]. Mindkét ipari melléktermék alkalmasnak bizonyult a klórtartalom csökkentésére.

Az egyéb szennyező anyagokra (nitrogén, kén, oxigén, fémek, stb.) és azok csökkentési lehetőségeire sajnos viszonylag csak kevés munka utal. Bhaskhar és munkatársai a termékek klór-, bróm- és nitrogéntartalmának in-situ csökkentési lehetőségeit részletesen vizsgálták olyan műanyagkeverékek krakkolásakor, melyek a poliolefineken és polisztirolon kívül PET, PVC, ABS-Br, HIPS-Br polimereket is tartalmaztak [116, 121-125]. Különböző katalizátorokat alkalmaztak: FeOOH , CaCO_3 , vas- és kalcium alapú, széntartalmú katalizátorok. Ezeket a katalizátorokat a korábbiakban klórtartalom csökkentésére alkalmasnak találták [121, 124-125]. A katalizátorokat az olvadékfázissal, vagy a termékfázissal érintkeztetve használták. Azt tapasztalták, hogy a katalizátorok nagy hatással voltak a szennyezőanyag tartalomra nézve. A krakkolajok brómtartalmának csökkentésében a legjobb eredményeket a vas alapú katalizátor alkalmazása hozta (mely egyaránt katalizátorként és adszorbensként is viselkedett), míg a kalcium alapú katalizátorok a klórtartalomban okoztak nagyobb mértékű csökkenést.

A nitrogéntartalom csökkentésével kapcsolatban azonban egyik katalizátor sem bizonyult hatásosnak. Mindenesetre azt el lehet mondani, hogy a kiindulási anyag összetétele (pl. a PET- vagy az antimon tartalmú égésgátló adalék-tartalom) meghatározó volt a terméktulajdonságok, és a katalizátorok hatékonyságának szempontjából is.

A vastartalmú katalizátorok kedvező hatását használták ki Bhaskhar és munkatársai is, hulladék motorolajok krakkolásakor ezen anyagok segítségével próbálták csökkenteni a folyadéktermék kén-tartalmát. Az általuk használt katalizátorok a kénmentesítés hatékonyságának sorrendjében a következők voltak: $\text{Fe/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Fe/Al}_2\text{O}_3 < \text{Fe/SiO}_2$. A leghatékonyabb katalizátor segítségével a krakkolaj kén-tartalma 1640-ről 90 ppm-re esett vissza. Ennek oka feltehetőleg a Fe/SiO_2 katalizátorban a Fe_2O_3 kristályok kisebb mérete lehetett [131].

Demiral és Şensöz olíva- és mogyoróolaj gyártása során keletkező szűrési hulladékok krakktermékeinek oxigéntartalmát próbálták csökkenteni alumínium-oxid, valamint nátrium-földpát segítségével. Az oxigén koncentrációja az olajokban 21,9 m/m%-ról 17,6 és 18,3 m/m%-ra csökkent olíva hulladék esetén alumínium-oxid és nátrium-földpát katalizátorok használata esetén, míg a másik anyag krakkolásakor ezek az értékek 25,6, 12,6 és 12,1 m/m% voltak. A bio-olajok nitrogéntartalma azonban katalizátorok alkalmazásakor mindkét kiindulási anyag esetében nőtt [132].

1.4.2.2 Adsorbensek alkalmazása

Az adszorbensek szintén képesek csökkenteni a krakkolajok szennyezőanyag tartalmát, mert megkötik, és a maradékban tartják a heteroatom-tartalmú vegyületek egy részét. A leginkább alkalma-

zott adszorbens a CaCO_3 , mely képes a klór- és brómtartalom jelentős részét a maradékba vinni. Ennek ellenére, mivel a szennyező anyagok nem távoznak a rendszerből, a különböző vegyületek közötti kölcsönhatások miatt, rosszabb eredményeket lehet ily módon elérni, mint más módszerekkel, pl. többlépcsős krakkolással [120, 133]. Ezért az adszorbensek alkalmazását jóval kevesebben vizsgálták, mint a katalizátorok alkalmazását.

Kaminsky és munkatársai egy olyan félüzemi méretű fluidágyas technológiát fejlesztettek ki, melyben hulladék műanyagok, gumik, hulladék olaj és szennyvíziszap hasznosítható újra 600-800°C hőmérsékleten, nitrogén áramban. Amennyiben a hulladék PVC-t is tartalmazott, mészkövet keverték a kiindulási anyaghoz. A maximális PVC tartalom 2-3% lehetett, mivel így elkerülhető a CaCl_2 megkötődése a fluidágyon, mely dugulást eredményezne a csövekben. [49] Meszaros 3% PVC tartalmú lakossági szilárd hulladék krakkolását vizsgálta egy forgócsigas reaktorban (Conrad recycling eljárás). A keletkezett HCl megkötésére mészkövet használt, mely segítségével 25 ppm klórtartalmú folyadékterméket állított elő [49]. A Watech A/S (Norvégia) egy környezetbarát technológiát fejlesztett ki brómtartalmú égésgátlót tartalmazó műanyag hulladékok krakkolással történő kémiai újrahasznosítására, melyben szintén mészkő előzetes beadagolásával a fejlődő hidrogén-bromidot és egyéb savas gázokat kalcium-bromiddá alakítják [134]. Az adszorbensek alkalmazásával elért főbb eredményeket az 1.3. Táblázat foglalja össze.

1.3. Táblázat – Az adszorbensek alkalmazásával elért eredmények

Adszorbens	Kiindulási anyag	Kiindulási anyag szennyezőanyag, heteroatom tartalma, %	Szennyezőanyag tartalom csökkenés	Hivatkozás
CaCO_3	PVC tartalmú műanyag	3% PVC	A folyadéktermék klórtartalma 25 ppm	[49]
CaCO_3	PE/PP/PS/PVC	1% PVC	A folyadéktermék halogéntartalmát eltávolította	[117]
CaCO_3	PE/PP/PS/PET/PVC	3% PVC és 4%PET	A folyadéktermék szennyezőanyag tartalma nem csökkent, azonban a gázterméké igen (2,2 m/m%-ról 0,9 m/m%-ra) az adszorbens alkalmazása nélkül végzett kísérletekhez képest. A maradék klórtartalma 0,3-ról 6,7 m/m%-ra nőtt.	[120]
CaCO_3	WEEE	Brómozott égésgátló adalék	A keletkező gázok HBr tartalmának nagy részét megkötötte.	[134]

1.4.2.3 Többlépcsős krakkolás

A többlépcsős krakkolás során a termikus degradáció több hőmérsékleti lépésben történik. Mint az ismeretes, a különböző típusú műanyagok különböző szerkezettel rendelkeznek, így eltérő hőmérsékleten indul meg a bomlásuk. Ennek értelmében két, vagy többlépcsős krakkolással a kiindulási anyag „komponensenként bontható”. Használható pl. polietilén és polisztirol keverékek esetében, ahol az első lépcsőben (380°C körül) a polisztirol degradációjából egy aromásokban dús, a második lépcsőben a polietilén bomlása révén, egy alifás szénhidrogénekben gazdag termékfrakció nyerhető [135-136].

Az alifás, halogéntartalmú műanyagokból a hidrogén-halogenid hő hatására kilép, így amennyiben ezeket az anyagokat egy hőmérséklet szempontjából kétlépcsős eljárásnak vetjük alá, az első, ala-

csonyabb hőmérsékletű lépésben HCl, HBr lép ki a rendszerből. Ezek alapján a módszer alkalmas lehet PVC-tartalmú kiindulási anyag feldolgozására, hiszen a szén-szén kötések stabilabbak, mint a szén-heteroatom kötések. A PVC termikus bontása és a HCl kilépése alacsonyabb hőmérsékleten történik, mint a poliolefiné, a polisztirolé stb. A halogénezett aromás komponensek esetében azonban jóval nagyobb mennyiségű energiát kell befektetni ugyanezen eredmény eléréséhez, mivel a $C_{\text{aromás}}-X$ kötés kötés energiája nagyobb, mint a $C_{\text{alifás}}-X$ kötésé, valamint az ilyen típusú vegyületek geometriája sem kedvez a halogén atomok kilépésének. Természetesen az ilyen típusú vegyületek halogénmentesítése is megoldható, azonban a kérdés az, hogy a krakkolás körülményei alkalmasak-e az ilyen típusú reakció lejátszódására, lejátszódnak-e azok a szilárd és olvadék fázisban [32, 137].

A két lépcsőben történő krakkolás hatékonyságát a klórtartalom csökkentésére nézve az is bizonyítja, hogy több méretnövelt eljárást is kifejlesztettek, mely ezt a módszert alkalmazva szennyezőanyag tartalmú (PVC) kiindulási anyag feldolgozására is képesek. Ilyen például a Mitsubishi Heavy Industries eljárás, melyben a kiindulási anyag megolvasztása és a hidrogén-klorid eliminálását követően egy második lépcsőben következik a termikus krakkolás. A termékek klórtartalmára vonatkozóan azonban nem áll rendelkezésre adat. A VEBA OEL Technologie eljárásban közvetett fűtésű forgó kemencékben, atmoszférikus nyomáson zajlik a krakkolás. A HCl kinyerésére egy 350°C-on üzemelő extrudert használnak. A műanyag olvadék klórtartalma így 0,1 m/m%. [49].

A legtöbb munkában a kétlépcsős krakkolást a halogén-tartalom csökkentés céljából olyan kiindulási anyagoknál alkalmazzák, melyek a szennyeződést anyagukban, adalék formájában, vagy molekulájukban heteroatomként tartalmazzák. Az ilyen kísérletekben alkalmazott kiindulási anyagok általában nem valódi hulladékok, hanem kereskedelmi forgalomban kapható műanyagok keveréke. Ezen kívül a legtöbb kutatás a halogéntartalom csökkentésére irányul, az egyéb heteroatomok termékekben való megoszlására nagyon kevés munkában fordítanak figyelmet. Ezek egyike a kétlépcsős krakkolással próbálta csökkenteni a brómozott égésgátlót tartalmazó ABS bomlásából származó folyadéktermékek bróm- és nitrogéntartalmát [52]. Megállapították, hogy a krakkolaj brómtartalma csökkent ugyan (7120 ppm-ről 6150 ppm-re), de nitrogéntartalma magasabb lett (60 000 ppm-ről 61 500 ppm-re nőtt).

A kétlépcsős krakkolás nemcsak halogéntartalom csökkentésre használható. Alkalmazható kevert kiindulási anyagok esetén is, amikor a műanyag mellett papír, vagy egyéb szerves szennyeződés is jelen van. Amennyiben a hulladék nagyobb mennyiségben tartalmaz papírt és cellulóz alapú anyagokat, ezáltal elkerülhető, hogy a keletkező folyadéktermék két fázisból álljon. Egy alacsony hőmérsékletű első lépcső beiktatásával ugyanis az oxigénben dús vizes fázis eltávolítható [45].

1.4.2.4 Egyéb szennyezőanyag-tartalom csökkentésre irányuló eljárások

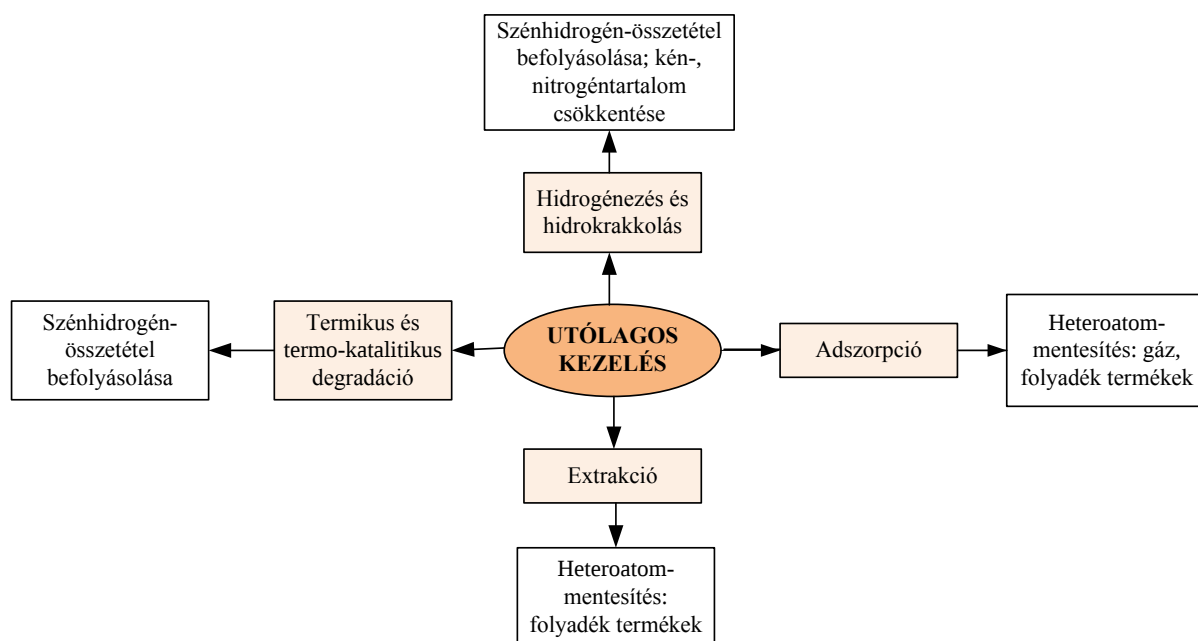
A szennyezőanyag-tartalom csökkentésére léteznek egyéb, kevésbé elterjedten kutatott eljárások is. Az egyik ilyen megoldást Brebu és munkatársai vizsgálták, akik brómozott égésgátlót tartalmazó ütésálló polisztirol krakkolását végezték ammónia atmoszférában a termékek brómtartalmának csökkentésére.

kentése céljából. Az ammónia reakcióba lépett a hidrogén-bormiddal, így a kiindulási anyag brómtartalmának 90 m/m%-át ammónium-bromidként nyerték ki, vagyis a krakkolajok brómtartalmát 50 000-120 000 ppm-ről mintegy 5500-22 500 ppm-re sikerült csökkenteni [138].

1.4.3 Utólagos kezelés

A krakktermékek utólagos kezelése, vagy minőségjavítása abból a szempontból mindenképpen előnyös, hogy a különböző összetétellel, így különböző tulajdonságokkal rendelkező termékfrakciókat külön-külön lehet kezelni. Általában a minőségjavító eljárások termikus, vagy termo-katalitikus degradációs, valamilyen hidrogénező, esetleg adszorpciós illetve extrakciós eljárást jelentenek (1.7. ábra) [98, 117, 119, 139-144].

A hidrogénező és hidrokrakkoló eljárások a krakkolajok kén-, nitrogén-, valamint oxigéntartalmát csökkentik [139-140]. A hidrogénező eljárásokat a kőolajiparban elterjedten alkalmazzák, általában 330-380°C hőmérsékleten, 30-70 bar nyomáson, kobalttal, vagy nikkellel promoteált szilícium-dioxid/alumínium-oxid hordozóra felvitt molibdén, vagy wolfram katalizátorokon. A hidrokrakkolást ugyanazokon a katalizátorokon végzik, azonban magasabb hőmérsékletet (300-460°C) és nyomást (70-300 bar) alkalmaznak [134].



1.7. ábra – Az utólagos minőségjavító eljárások és legfőbb hatásaik

A hidrogénező eljárások általában nem alkalmasak az egyéb szennyeződések (pl. halogének) eltávolítására a krakktermékekből. Joo és Guin műanyagok krakkolásából származó maradékolaj minőségjavítását vizsgálták hidrogénező, hidrokrakkoló és desztillációs lépésekkel. A kiindulási anyagot ilyen módon benzin-forráspont tartományba eső terméké alakították, 330 ppm-es nitrogéntartalmát pedig sikerült 6 ppm alá csökkenteniük [139]. Vasile és munkatársai használt számítógépekből származó hőre lágyuló és keményedő műanyag hulladékok krakkolásából származó krakkolajok utólagos

minőségjavítását végezték termikus és katalitikus (DHC-8, általuk előállított Ni-Mo katalizátor) hidrogénezéssel. Vizsgálták a termékek klór-, nitrogén- és oxigéntartalmának megoszlását. Azt találták, hogy a heteroatomok nagy része a hidrogénezés során keletkezett maradékban dúsult fel. A katalitikus kísérletek esetén a maradék szennyezőanyag tartalma kisebb volt, mint a termikus kísérletek esetén. Ez azt bizonyította, hogy a katalizátorok a gázfázisú termékbe (HCl, NH₃, HBr, H₂O) vitték át a heteroatomokat [140].

Számos tanulmány foglalkozik a krakktermékek utólagos minőségjavításával adszorbensek, katalizátorok, oldószerek és egyéb anyagok segítségével [98, 117, 119, 144]. Tiikma és munkatársai Észtországból származó olajpalák klórmegkötő képességét vizsgálták [144]. Lingaiah és munkatársai pedig ugyanerre a célra vas-oxidot, vas-oxid-szén kompozitot, cink-oxidot, magnézium-oxidot és vörösiszapot használtak. A krakkolajat egy katalizátorágyon vezették keresztül, melynek hőmérséklete 300°C és 350°C volt. Azt tapasztalták, hogy a ZnO és MgO a HCl-dal végbemenő reakciók következtében rövid időn belül dezaktiválódtak, azonban a vas-oxid és annak szén-kompozitja hosszabb ideig aktívnak, tehát stabilabbnak bizonyultak [119]. Sakata és munkatársai egy katalitikus halogénmentesítő (Cl, Br) eljárást fejlesztettek ki, melyet lakossági szilárd hulladékokból származó krakkolajok esetében alkalmaztak. Az olajok egy (együttes degradáció és halogénmentesítés 430°C-on) vagy két lépésben (I. lépcső: halogénmentesítés 350°C-on, majd II lépcső: degradáció 430°C-on) történő minőségjavítása során különböző vas- és kalcium alapú szén-kompozitokat használtak [117]. Más tanulmányok a krakkolás során keletkező koks extrakcióval történő szennyezőanyag-mentesítésére koncentrálnak [145]. A kokszttermékek több, eltérő polaritású szerves oldószerekkel külön-külön, vagy egymást követő extrakcióját vizsgálták. Oldószerekkel főként az alifás és aromás szénhidrogének voltak eltávolíthatók a kokszttermékekről, fém tartalma viszont nem csökkent jelentős mértékben.

A halogének eltávolítására a krakkolás során keletkező folyadéktermékből hidrogén atmoszférában, katalizátorok segítségével is van lehetőség. A katalitikus hidrogénező halogénmentesítés 250-400°C-on fém tartalmú (általában a VIII csoportba tartozó fém) katalizátorokon megy végbe hidrogén atmoszférában. Katalizátor hiányában azonban magasabb (700-1400°C) hőmérséklet szükséges a halogén atomok hidrogénre történő cseréjére. A hidrogén mellett szénhidrogének (metán, n-hexán) is alkalmazhatók a reakció során [146].

1.5 Jogi és gazdasági háttér

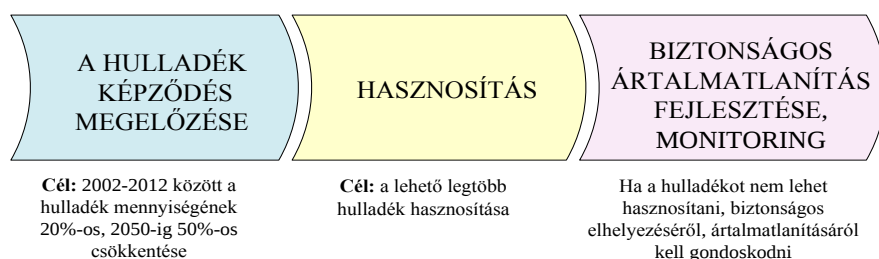
1.5.1 Jogi szabályozások

A hulladékgazdálkodásra vonatkozóan az EU joganyaga több mint 60 tanácsi, vagy bizottsági rendeletet, irányelvet, határozatot és ajánlást fogalmaz meg, melyek három fő csoportba sorolhatók:

- hulladékokra és hulladékgazdálkodásra vonatkozó általános és átfogó szabályok,
- hulladékkezelő létesítményekre és tevékenységekre vonatkozó követelmények,
- egy-egy anyag- vagy hulladéktípusra vonatkozó speciális előírások.

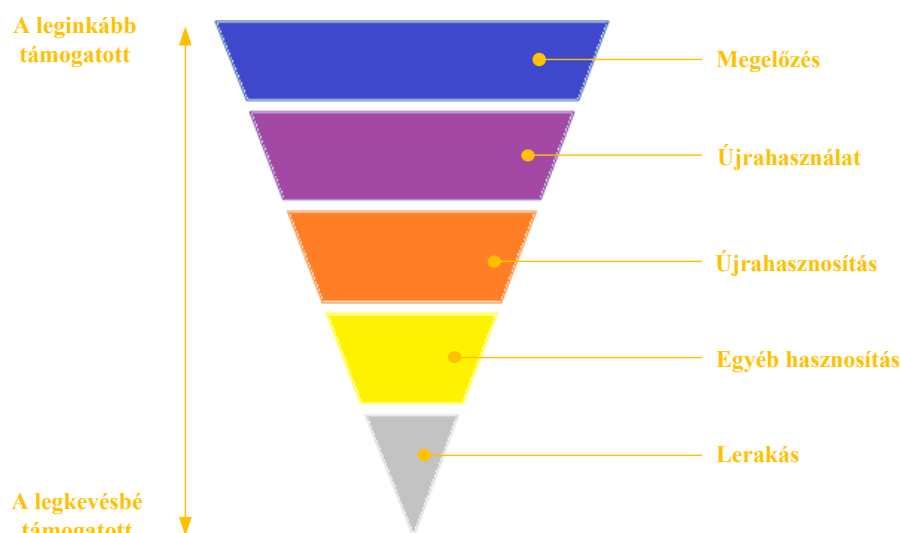
Az Unió hulladékgazdálkodását átfogó, az elvi, szakmapolitikai és intézményi alapokat biztosító szabályozását a hulladékról szóló, a korábbi 75/442/EGK tanácsi irányelvet és módosításait egységes szerkezetbe foglaló 12/2006/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv, továbbá a hulladékgazdálkodás közösségi stratégiájáról szóló 97/C 76/01 tanácsi állásfoglalás alapozza meg, melyek előírásait a hulladékgazdálkodásról szóló 2000 évi XLIII törvény harmonizálja. Az irányelvet 2010. december 12-től a 2008. december 12-én hatályba lépett új keretirányelv, a hulladékról és egyes irányelvek hatályon kívül helyezéséről szóló 98/2008/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv váltotta fel.

Az Európai Unió hulladékgazdálkodása egy hierarchikus prioritási renden alapul (1.8. és 1.9. ábrák).



1.8. ábra – Az Európai Unió hulladékgazdálkodási elvei

Az elsődleges cél a hulladék keletkezésének megelőzése, ez a leginkább támogatott formája a hulladékkezelésnek, míg a legkevésbé a lerakás támogatott. A hulladékgazdálkodási elvekhez igazodva maximálható a megtakarított energia és minimálható az üvegházhatást okozó gázok mennyisége. A hulladékok képződése úgy előzhető meg, ha kevesebb hulladékot termelünk, hosszabb élettartammal rendelkező vagy kisebb környezetterhelést jelentő termékeket gyártunk. Az újrahasználat ösztönözhető többszörhasználatos termékek (pl. palackok vagy bevásárlótáskák) gyártásával és forgalombahozásával. A cél, hogy csak az újrahasznosítást követően visszamaradó hulladékok kezelése történjen lerakással [147-150]. A további célok a hulladékgazdálkodásban a termelési hulladék hasznosítása terén elérni, hogy a hulladék mintegy fele hasznosításra kerüljön és lerakásra csak a más módon nem ártalmatlanítható hulladék jusson. Ennek érdekében a gyártói felelősségre épített szelektív begyűjtő, illetve visszavételi rendszereket tovább kell bővíteni, a begyűjtött hulladékot hasznosításra előkészítő technológiákat kell telepíteni, különösen a papír, fém, üveg, műanyag, gumi, fa és bútor, valamint bőr- és textilipari hulladék tekintetében, valamint a kiselejtezett járművek és az elektronikai hulladék feldolgozására.



1.9. ábra – A hulladékpiramis [150]

Magyarországon 2009 és 2014 között a hulladékgazdálkodás céljait a harmadik Nemzeti Környezetvédelmi Program határozza meg. Ennek fő célkitűzései az alábbiak:

- Az évente képződő hulladék mennyisége 20%-kal csökkenjen (2014-ben ne keletkezzen 20 millió tonnánál több hulladék).
- 2014-re a képződő hulladék legalább 40%-a hasznosuljon, az energetikai hasznosítás érje el a 10%-ot.
- A maradék hulladék ártalmatlanításához szükséges kapacitások - egyes speciális technológiát igénylő hulladékok kivételével - az ország határain belül álljanak rendelkezésre [151].

1.5.2 Gazdasági szempontok

Az újrahasznosítás révén csökkenthető az energiafogyasztás és a környezetszennyezés, ugyanakkor az újrahasznosítható anyagok értékes energiaforrást jelentenek az ipar számára és jelentős gazdasági haszon érhető el alkalmazásukkal. Emellett alkalmazásuk számos közvetett előnnyel is járhat, mint pl. az üvegházhatást okozó gázok emissziójának csökkentése, munkahelyek teremtése stb. [152-153]. Jelenleg a műanyagok ipari újrahasznosításának életképességét leginkább a folyamat gazdaságossága szabja meg, ami elsősorban a kiindulási anyagok árától függ [154].

A műanyagok újrahasznosításának költségbecslése elég bonyolult, ugyanis a hulladékok gyűjtésének, szállításának, válogatásának költségei nagyon széles határok között változhatnak [153]. A műanyag hulladék újrahasznosításának költségét jelentősen meghatározza keletkezésének helye (mekkora távolságra keletkezik az újrahasznosító üzemtől). A nem lakott területeken vagy az olyan városokban, melyek közelében nagy szabad területek vannak, a lerakás sokkal gazdaságosabb, mint az újrahasznosítás. A nagyvárosokban azonban kevés és drága a terület lerakók létesítéséhez, amellettt hogy a hulladék mozgatása, szállítása sem olcsó. A University of California Berkeley egyetemen végzett kutatások szerint egy olyan városban, mint pl. Los Angeles vagy San Francisco, egy tonna műanyag hulladék

újrahasznosításával 200\$ nyereséget értek el a lerakáshoz képest [155-156]. Egyes kutatások szerint környezetvédelmi és gazdasági szempontok alapján a legjobb alternatíva a műanyag hulladékok kezelésére a kémiai újrahasznosítás. A mechanikai újrahasznosítással szemben pedig azért jelent kedvezőbb megoldást, mert sokkal kevésbé érzékeny a kiindulási anyag összetételére és tisztaságára [157].

2002-ben készítettek egy életcikluselemzést műanyag hulladékok krakkolásra vonatkozóan, több létező technológiát (Environ, Agliyx, Climax, JBI, H. Smart, Veba, BP) véve alapul [158]. A tanulmányt gazdasági elemzéssel is kiegészítették. A becslés során a IV. *Mellékletben* szereplő adatokat használták fel. Az életciklus elemzés kiterjedt a folyamat energiafelhasználására, üvegházhatást okozó gázok emisszójára, költségbecslésre és a lerakáshoz történő viszonyításra. Krakkoláskor energia szükséges a folyamat és a kiegészítő rendszerek működtetéséhez, az anyagmozgatáshoz, valamint a maradékok megfelelő kezeléséhez. A folyamat fő termékei (könnyű- és középpárlat, paraffinok stb.) is energiaforrásnak tekinthetők, azonban általában ezeket a termékeket értékesítik, így nem használják fel a krakkolás energiaszükségletének biztosítására. A krakkolási eljárás minimális, maximális és átlagos energiaszükségletét, szén-dioxid emisszióját és költségeit az 1.4. *Táblázat* foglalja össze.

1.4. *Táblázat*– A krakkolási eljárás minimális, maximális és átlagos energiaszükséglete, szén-dioxid emissziója és költségei

	Felhasznált (min-max.)	Termelt (min-max.)	Felhasznált (átlag)	Termelt (átlag)
Energia, kWh/száraz tonna	3-498	908-938	15	908
Szén-dioxid emisszió, tonna / száraz tonna	0,25-0,36	0,50	<0,10	0,50
Költség, EUR/száraz tonna	4-33	200-212	7	203

A táblázat adataiból jól látszik, hogy a szénhidrogén termékek jóval nagyobb energiamennyiséget képviselnek, mint amit a folyamat felhasznál. Ezek alapján a krakkolási eljárás energiatermelő folyamatnak tekinthető (mivel a termelt energia több, mint a felhasznált energia). A termelt és a felhasznált energia pontos mennyisége természetesen az eljárás típusától is függ. Az energiamérleg adatai alapján látszik, hogy a műanyag hulladékok krakkolása üvegházhatást okozó gáz emisszió csökkenéssel is jár. Ennek a magyarázata az, hogy a folyamat tulajdonképpen a fosszilis energiaforrásokban is megtakarítást jelent. Az emisszió természetesen széles tartományban (a feltüntetett minimum és maximum értékek között) mozoghat. Ahogy az táblázatban is látszik, az eljárás nettó bevétele negatív. Ez azt jelenti, hogy az életciklus elemzésben vizsgált technológiák esetén a kőolaj és a kőolaj-termékek világpiaci ára alacsonyabb, mint a műanyag hulladékok újrahasznosítása során nyert szénhidrogénfrakciók előállításának költsége. A műanyag hulladékok újrahasznosításának költségbecslésénél számításba kell venni a termékdíjak megtakarítását is, mely bizonyos hulladékáramok (pl. a műanyag hulladékok) esetében igen jelentős lehet. A különböző hulladékok okozta veszélyek és várható terhelések csökkentése, illetve ezek kezelésére a finansziális források megteremtése érdekében a termék első bel-földi forgalomba hozója vagy saját célú felhasználója köteles a termék tömegére megállapított díjat fizetni. Ez a termékdíj. A környezetvédelmi termékdíjról szóló 2011. évi LXXXV. törvény alapján a termékdíjköteles termékek körébe tartozik az akkumulátor, a csomagolóeszköz, az egyéb csomagoló-

szer, az egyéb kőolajtermék, az elektromos, elektronikai berendezés, a gumiabroncs, valamint a reklámhordozó papír. Az 1.5. Táblázatban néhány példa látható a termékdíjak mértékéről [159].

A folyamat konverziója és a termékek piaci ára alapvetően meghatározza a nettó bevételt. A bevétel talán úgy növelhető a legkönnyebben, ha a lehető legnagyobbra növeljük azon termékek konverzióját, amelyek a legmagasabb áron értékesíthetők (benzin, gázolaj, stb.).

Az életciklus elemzésben a műanyagok krakkolással történő újrahasznosítását a lerakással is összehasonlították. A lerakás gazdaságosabbá tehető, amennyiben a fejlődő gázokat összegyűjtik, azonban a műanyag hulladékokból nem fejlődnek gázok, ezért ezzel a lehetőséggel a becslés során nem lehet számolni. Az 1.10.-1.12. ábrák a nettó energiafelhasználások, a költségek és a szén-dioxid emissziók összehasonlítását mutatják be. A lerakás „alacsony” értéke ahhoz az esethez tartozik, melyben a fejlődő gázokat összegyűjtik, a „magas” érték pedig ahhoz az esethez, melyben a gázok összegyűjtése és azok energetikai hasznosítása is megtörténik. Az energiafelhasználás tekintetében, amennyiben a lerakás helyett a krakkolást választjuk, mintegy 530-1060 kWh energia takarítható meg tonnánként. Az 1.12. ábrából az derül ki, hogy a kiadások a lerakás esetében is pozitív értéknek adódnak. A krakkolással történő újrahasznosítással mintegy 200-212 EUR növekmény érhető el a nettó bevételt tekintve egy tonna műanyag hulladékra vonatkoztatva. Az üvegházhatást okozó gázok emisszióját vizsgálva, mintegy 0,15-0,25 egységgel csökkenthető az emisszió, ha a krakkolást alkalmazzuk a lerakás helyett.

1.5. Táblázat– Példa néhány hulladékáram esetén kiszabott termékdíjakra, Magyarország, 2013

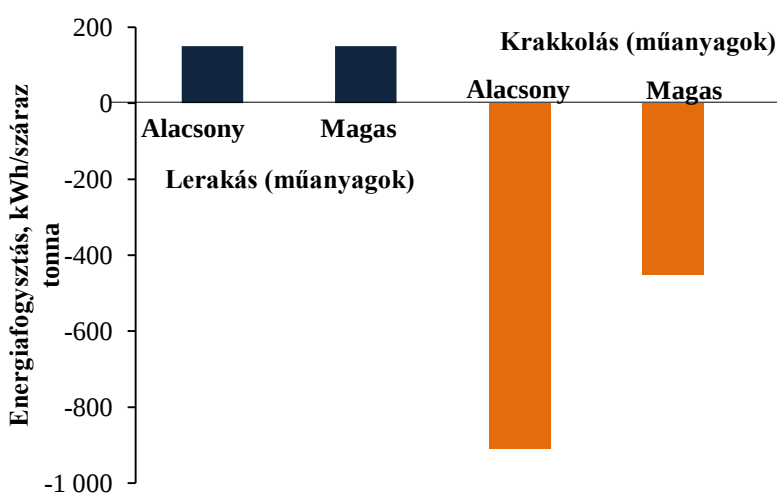
Termékáram	Termékdíjtétel (Ft/kg)
Nem kereskedelmi csomagolószerszám	
Gumiabroncs	52
Műanyag	42
Társított (kivéve rétegzett iratkarton)	50
Társított rétegzett iratkarton	28
Fém	20
Papír, fa, természetes alapú anyag	20
Üveg	17
Egyéb	50
Kereskedelmi csomagolószerszám	
Műanyag (kivéve műanyag bevásárló-reklám táskák)	60
Műanyag bevásárló-reklám táskák	1800
Üveg	17
Társított (kivéve rétegzett iratkarton)	300
Társított rétegzett iratkarton	130
Fém	300
Egyéb anyagok (egyéb kőolajtermék)	300
Egyéb	
Kenőolaj	112

A dániai Hulladékkezelési Központban 55 életciklus elemzés összegzéséből készítettek tanulmányt. A kutatók több mint 200 esetet vizsgáltak meg, melyekben az újrahasznosítás környezetre gya-

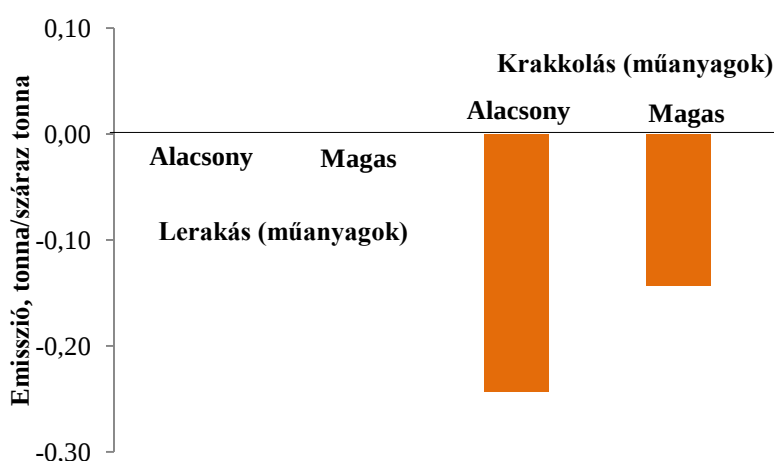
korolt hatását az égetéssel és a lerakással hasonlították össze. Az esetek 83%-ában az újrahasznosítás környezetvédelmi szempontból előnyösebbnek bizonyult.

E kimutatások alapján kiszámították, hogy az újrahasznosítás pl. Anglia összes, a közlekedésből származó széndioxid-emissziójában 10%-os csökkenést okozhatna (ami egyenértékű azzal, ha 3,5 millió autó eltűnne az utakról). A becslések szerint, ha egy terméket műanyag hulladék újrahasznosítása révén nyerünk ahelyett, hogy kőolajból állítanánk elő, az előállításához szükséges energia 70%-át megspórolhatjuk.

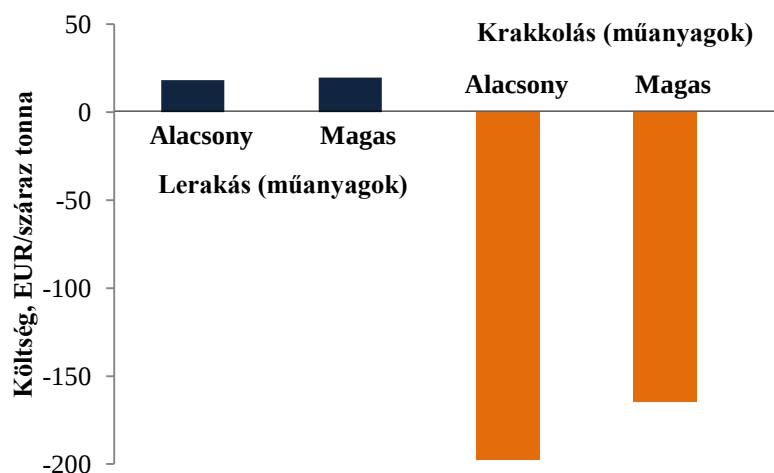
Fontos azonban az is, hogy az újrahasznosítást ne csak mennyiségében, hanem minőségében is emeljük, hogy jobb minőségű termékeket, gazdaságosabban legyünk képesek előállítani a hulladékanyagokból [158, 160].



1.10. ábra – A lerakás és a krakkolás energiafogyasztásának összehasonlítása



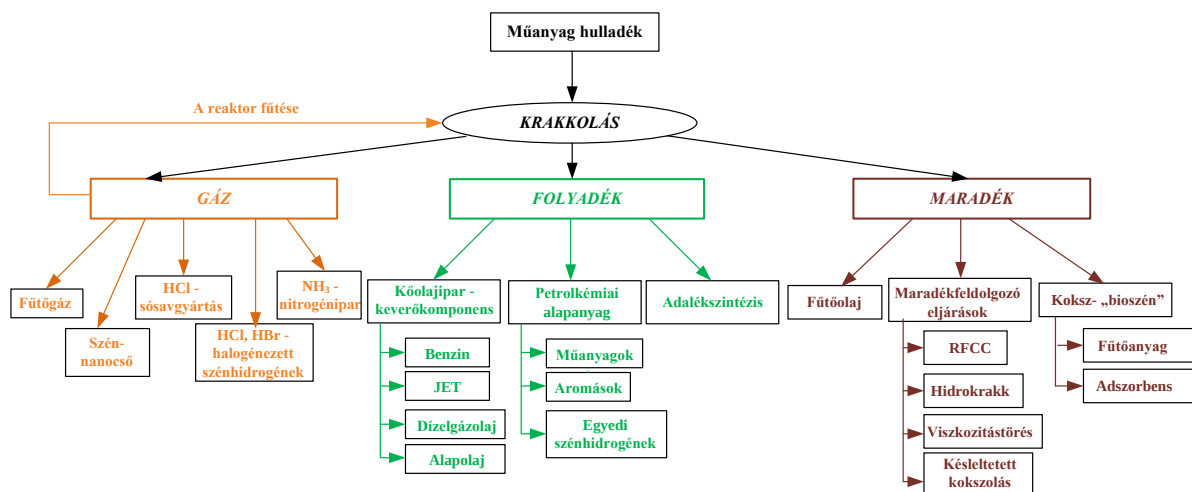
1.11. ábra – A lerakás és a krakkolás emissziójának (TCE) összehasonlítása



1.12. ábra – A lerakás és a krakkolás költségeinek összehasonlítása

1.6 A termékek hasznosíthatóságának vizsgálata

A krakkolás termékei különböző móltömegű szénhidrogének: gáz, folyadék és maradék frakciók, melyek hozama és összetétele az alkalmazott kiindulási anyag és reakciókörülmények függvénye. A további felhasználás szempontjából nagyon fontos a termékek szénhidrogén-összetétele, de értékesíthetőségüket leginkább azok szennyezőanyag tartalma szabja meg. A krakktermékek összetételüket tekintve leginkább a kőolajfinomítói anyagáramokhoz és a petrokémiai kiindulási anyagokhoz hasonlítanak, így a legtöbb információ e két területen történő felhasználásukról áll rendelkezésre. Léteznek azonban egyéb, kevésbé elterjedten alkalmazott felhasználási lehetőségek is (1.13. ábra). A termék-gázok legelterjedtebb felhasználási köre a fűtőgázként történő alkalmazás, azonban egyre szélesebb körben kutatott terület a szén-nanocső gyártás is. Amennyiben a krakkolás szennyezett kiindulási anyagból indul ki, a gázok szervesetlen komponensei abszorpciós eljárások révén elválaszthatók a szénhidrogénektől és sósavgyártásra, a nitrogéniparban vagy szerves ipari szintézisekben is felhasználhatóak. A folyadéktermékek összetételükben nagy hasonlóságot mutatnak a kőolajfinomítói anyagáramokkal, így üzemanyag keverőkomponensként illetve petrokémiai alapanyagként hasznosíthatók. Az olefindús frakciók egy kevésbé elterjedt felhasználási területe az adalékszintézis. A maradék termékek használhatók fűtőolajként pl. a cementiparban vagy bekeverhetők különböző kőolajipari maradékfeldolgozó eljárások alapanyagaiba. A maradékok szilárd, koksyszerű része a fűtőolaj frakcióból kiszűrve és a felületen kötött illóanyag tartalmat eltávolítva, adszorbensek előállításra is alkalmasak.



1.13. ábra – A krakktermékek felhasználási lehetőségei

A krakkolás termékeinek hozamait és összetételét nagyban meghatározza a kiindulási anyag, a reakcióparaméterek, az alkalmazott katalizátor és a reaktor geometriája is. Nagy általánosságban elmondható, hogy HDPE kiindulási anyagból kiindulva folyamatos üzemű termikus krakkoláskor 5-25 m/m% gáz, 30-75 m/m% folyadék és 20-60 m/m% maradék termékek keletkeznek.

A kiindulási anyag minősége nagyban meghatározza a kapott termékek szénhidrogén-összetételét és egyéb tulajdonságait is, köztük annak szennyezőanyagtartalmát. Mint az ismeretes, a krakkolás során leginkább előnyben részesített kiindulási anyagok a poliolefinok, valamint a polisztirol, mivel ezek nem tartalmaznak heteroatomokat. A kapott termékek szénhidrogén-összetétele azonban e három kiindulási anyag esetében is igen eltérő lehet. Korábbi tapasztalatok alapján elmondható, hogy amennyiben polietilén kiindulási anyagból indulnak ki, a termékek leginkább egyenes láncú telített és telítetlen szénhidrogének, míg polipropilén kiindulási anyagot alkalmazva elágazó szénhidrogének, polisztirol kiindulási anyagot alkalmazva pedig az aromások összessége lesz [32, 34]. Megjegyzendő az is, hogy adott polimertípusonként is eltérő eredményeket kaphatunk, hiszen számos más tulajdonság is befolyásolja a termékösszetételt (pl. a polimer átlagos móltömege, az alkalmazott műanyag adalékok koncentrációja, a folyásindex, az olvadáspont, kristályosodáspont stb.). A helyzetet továbbá bonyolítja, ha a kiindulási anyag heteroatom tartalmú polimereket (PET, PVC, PA, PUR stb.) is tartalmaz, ugyanis ekkor ezen atomok termékekbe kerülésével is számolni kell. Más részről a különböző műanyag típusok bomlása során keletkező fragmentumok másodlagos reakciókban összekapcsolódhatnak, így a termékek összetételét, hozamait és egyéb tulajdonságait (sűrűség, desztillációs adatok, stb.) komplex összetételű vagy változó minőségű kiindulási anyag esetében nehéz megjósolni.

1.6.1 Kőolajipari hasznosítás

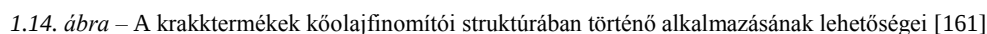
Szennyezőanyag- és heteroatom tartalmú kiindulási anyagot alapul véve a gáztermékek jelentős mennyiségű szervesetlen, heteroatom tartalmú komponenseket (HCl, HBr, HCN, H₂S, NH₃ stb.) is tartalmazhatnak. Ezek adszorpciós eljárások révén viszonylag könnyen elválaszthatók a szénhidrogénektől, így a gáztermékek a finomítói gázáramokhoz hasonló módon hasznosíthatók. Szennyezőanyagtól

és heteroatom-tartalmú molekulájú műanyagoktól mentes anyagok esetén ilyen nehézségekkel nem kell számolni [14].

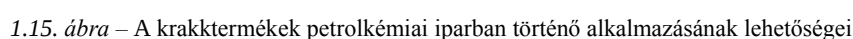
A folyadéktermékek, mint az a fentiekből kiderült meglehetősen eltérő összetétellel rendelkezhetnek és szénatomszám-eloszlásuk is nagy eltéréseket mutathat. A kőolajipari hasznosíthatóság szempontjából kulcsfontosságú a termékek szennyezőanyag tartalma. Erre vonatkozóan a finomítók belső szabványokkal rendelkeznek, melyek esetenként meglehetősen szigorú korlátozásokat írnak elő a szennyezőanyag tartalomra, különösen a halogéntartalomra, hiszen a halogéntartalmú komponensek komoly korróziós károkat, lerakódásokat, eltömődéseket okozhatnak a berendezésekben és bizonyos katalizátorok számára is méregként viselkednek. Amennyiben a folyadéktermékek szénhidrogén-összetételét vizsgáljuk, talán elsőként azt kell megemlíteni, hogy a krakkolás reakciómechanizmusából (β -bomlási reakciók) eredően a termékek meglehetősen magas (akár 40-50%-os) olefintartalommal rendelkeznek [14]. Ezt mindenképpen figyelembe kell venni a kőolajipari hasznosítás során, hiszen a nagy olefintartalom rontja a tárolási stabilitást és az égési tulajdonságokat. Az üzemanyagok összes olefintartalmát az Európai Unióban szabvány írja elő (benzinek esetén max. 18 v/v%). A magas olefintartalom hidrogénezéssel csökkenthető. Bizonyos műanyag típusok (pl. PP) krakkolása vagy fém-tartalmú zeolit katalizátorok alkalmazása esetén a folyadéktermék nagy koncentrációban tartalmazhat ize-szénhidrogéneket. Ezek értékes komponensek az olajiparban, mivel viszonylag jó oktán- és cetán-számú, alacsony dermedéspontú, jó égési tulajdonságokkal rendelkező vegyületek, így azok keletkezése a kőolajipari alkalmazás esetében előnyös. Ha a kiindulási anyagban nagy mennyiségben vannak jelen olyan műanyagok, melyek makromolekuláikon belül aromás gyűrűket is tartalmaznak (pl. polisztirol), a termékekben az aromások nagyobb (akár 50% felett) koncentrációt képviselnek. Ez a kőolajipari felhasználás szempontjából nem előnyös, mivel habár az aromások oktánszáma nagy, karcinogének és égési tulajdonságaik sem jók, ezért maximális mennyiségüket az üzemanyagokban szabvány írja elő.

A maradékok általában 25-30 szénatomnál nagyobb molekulákból, a mellékreakciókban keletkezett kokszból (általában az összes maradék 1-2%-a) és termo-katalitikus krakkolás esetében a használt katalizátorból áll. A kokszt és a katalizátort a fűtőolajszerű maradéktól szűréssel eltávolítható. A fémek és az egyéb szennyezőanyagok (Cl, N, S, stb.) legnagyobb része a koksszal együtt eltávozik a maradékból. A fűtőolaj szerű frakcióból a kőolajiparban alkalmazott maradékfeldolgozó eljárásokban (pl. maradék FCC, stb.) fehéráru nyerhető.

A kőolajipari alkalmazást tekintve az irodalomban nagyon kevés adatot tettek közzé arról, hogy a műanyag hulladékok krakkolásából származó termékeket milyen módon és milyen sikerrel alkalmazták ebben az iparágban. Kérdést vet fel az is, hogy a termékeket külön-külön vagy a teljes termékelegyet egyben célszerű bekeverni a finomító több pontján vagy a kőolaj alapanyaghoz keverve. Lehetséges lenne-e esetleg magának a műanyag-hulladéknak bizonyos technológiáknak az alapanyagába történő bekeverése (pl. készletetett kokszoló)? Az sem tisztázott továbbá, hogy a krakküzem építése a fi-

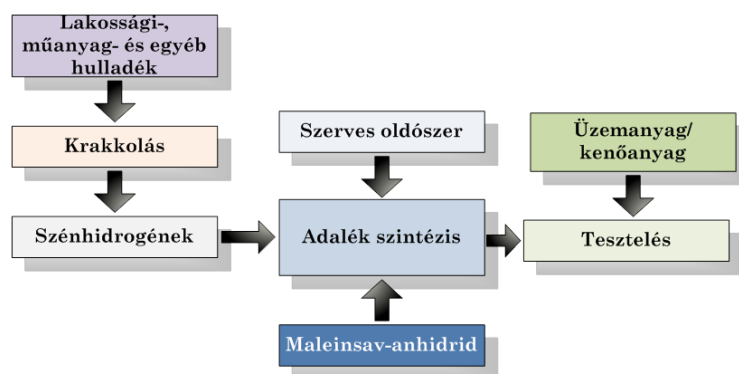


A krakktermékek (folyadéktermékek) második legnagyobb felhasználási területe a petrolkémiai ipar. A folyadéktermékből a vegyipari benzin jellegű frakció vízgőzös pirolízisét követően ismét polimerek állíthatók elő [162]. Amennyiben aromásokban dús folyadékterméket állítunk elő (aromás gyűrűket tartalmazó polimer kiindulási anyag (pl. PS) vagy az aromatzíciós reakciókat elősegítő katalizátor (pl. HZSM-5) alkalmazása esetén; a folyadéktermék egyedi aromások gyártására is alkalmas lehet. A termékek szennyezőanyag tartalma természetesen a petrolkémiai iparban sem kívánatos. A krakktermékek petrolkémiai iparban történő alkalmazási lehetőségeit az 1.15. ábra szemlélteti.



1.6.3 Olefindús frakciók alkalmazása kémiai szintézisekben

A folyadéktermékek felhasználhatók még szintézisek alapanyagaként is [163]. Például a belőlük maleinsav anhidriddel vagy borostyánkősav anhidriddel előállított adalékok dermedéspont csökkentő hatással rendelkeznek. A folyadéktermékek olefin tartalma elérheti a 60%-ot, melyben az α -olefinek 90-95%-ot képviselnek. Az α -olefinek és a maleinsav-anhidrid reakciójából létrejövő intermedierek és különböző alkoholok (pl. 1-butanol, 1-hexanol, 1-oktanol, i-butanol, c-hexanol) reakciójából létrejövő makromolekulák kémiai szerkezetük révén képesek a paraffinokból alacsonyabb hőmérsékleten kialakuló agglomerátumok diszpergálására és oldatban tartására (1.16. ábra). Ily módon mind a középpárlatok, mind pedig a nehézolajok hidegoldali tulajdonságai javíthatók, a dermedéspont, zavarodáspont és a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet (CFPP) is akár több °C-kal csökkenthető a krakktermékek összetételétől (az α -olefin szénatomszámától) függően az adalékok már kis koncentrációban (0,05%) történő alkalmazása esetén is. Ezen felül az adalékok kopásgátló és sűrűlődség csökkentő hatással is rendelkezhetnek dízelgázolajba történő bekeverésük esetén [164].



1.16. ábra – A krakktermékek adalékszintézisekben történő alkalmazása

1.6.4 Szén-nanocső előállítása

A gáztermékek hasznosítására a fűtőgázként történő alkalmazáson kívül egy másik alternatíva lehet a szén-nanocső előállítása. Ez viszonylag egy új alkalmazási lehetőség. A szén-nanocső a polimerkompozitok jól ismert és széles körben alkalmazott erősítőanyaga. Alkalmazásával kiváló mechanikai tulajdonságok és termikus stabilitás érhető el. Szén-nanocső gyártására több eljárás is létezik: lézeres elpárologtatás, elektromos ívkisüléses módszer, előállítás mezopórusos anyagokban és szénhidrogének gázfázisú katalitikus bontása (catalytic chemical vapor deposition (CCVD)). Az utóbbi eljárás leggyakrabban etilénből indul ki, melynek széntartalmából 600-900°C hőmérsékleten, a reakcióidő általában 30-60 perc, az alkalmazott katalizátorok Fe-, Mo-, Co- és Ni-katalizátorok Si- és Al-alapú oxidhordozókon [165]. A szén-nanocső erősítőanyag egyetlen hátránya magas ára, mely csökkenthető volna, ha a szintézis hulladék műanyagokból előállított krackgázokból indulna ki. Szén-nanocső ugyanis nemcsak etilénből, hanem különböző szénatomszámú, gázfázisú szénhidrogének elegyéből is előállítható, a folyamat azonban meglehetősen érzékeny a kiindulási anyag gáz összetételére. A legtöbb tanulmány, mely a krackgázokból történő szén-nanocső előállítást vizsgálja, azonban

nem valódi hulladékokból indul ki, hanem gyári kiindulási anyagból [165-167]. A kevert vagy szennyezett műanyagokból kiinduló eljárásokra vonatkozóan jelenleg nem találni adatot a szakirodalomban.

1.6.5 Adsorbensek előállítása

A maradékokból kiszűrt kokszt egy lehetséges felhasználása lehet adsorbensek előállítása (1.6. Táblázat) [89, 97-98]. A táblázat adataiból jól látszik, hogy a legtöbb kutatás valamilyen szervesanyag tartalmú hulladékból indul ki, műanyag tartalmú települési szilárd hulladékok krakkolásakor kapott maradékok ilyen irányú felhasználásáról nagyon kevés adat áll rendelkezésre. A kapott biokokszt legtöbbször energiatermelésre használják fel. Adsorbensekké történő átalakítás során a kokszt termék fajlagos felületét az aktív szén előállításakor szintén alkalmazott gőzzel történő aktiválással megnövekedik. A kokszttermékek felületén maradó illóanyag tatalom illetve a szennyezőanyag tartalma azonban gátat szabhat az ilyen irányú felhasználásnak, ezért ilyen esetekben szükséges lehet a kokszt termék előzetes kezelése [168].

1.6. Táblázat– Adsorbensek maradékokból történő előállításával kapcsolatos főbb eredmények

Kiind.anyag	Hőmérséklet (°C)	Idő	Cél	Eredmény	Hivatkozás
Rizsszár, gesztenyefa	200-1000, gesztenye >500, rizs >700	5 óra, 8 óra hűtés	A biokokszt előállítása és komponenseik viselkedése a talajban.	Termékhozamok változása a hőmérséklettel.	[191]
Nyárfa fűrészpor	600	1 óra	Környezetre gyakorolt hatás, karakterisztika vizsgálata.	Grafén bevonatú biokokszt lassú pirolízise.	[192]
Conocarpus	200, 400, 600, 800	4 óra	Hőmérséklet által indukált változások a karakterisztikában.	Biokokszt jellemzőinek meghatározása különböző hőmérsékleteken.	[193]
Gumifa fűrészpor	450-850	1 óra	Biokokszt karakterisztikája különböző hőmérsékleteken.	Biokokszt fizikai-kémiai jellemzőinek meghatározása.	[194]
Repce, napraforgó	550	a kívánt hőmérséklet eléréséig, +1 perc	Biokokszt talajmenedzsment és az energiatermelés kombinálása pirolízissel	Bioolaj és biokokszt jellemzőinek meghatározása.	[173]
Cukornádrost	460	1	Szennyvízkezelésben, talajmódosításban történő felhasználás.	Biokokszt talajjavító szerepe, jellemzői.	[174]
Len szalma	300-500	15-60 perc	Az eljárás hatásainak (hőmérséklet, tartózkodási idő, hozam) tanulmányozása.	Előállítási paraméterek, karakterisztika és reaktivitás meghatározása.	[175]
Repcepegácsa	500	72 perc (7°C/perc)	Bioolaj és biokokszt előállítása hideg extrakcióval nyomás alatt.	Biokokszt és bioolaj jellemzőinek meghatározása.	[176]
Szennyvíziszap	400, 600	2 óra	Fizikai-kémiai és agrokóniai tulajdonságok vizsgálata.	400,600 °C hőmérsékleten végzett pirolízis során nyert jobb tulajdonságokkal rendelkező biokokszt vizsgálata.	[177]

2 CÉLKITŰZÉS

Az irodalmi eredmények áttekintése után megállapítottam, hogy a jelenlegi krakkoló technológiák ipari megvalósításának legnagyobb korlátja az, hogy azok a legtöbb esetben nem képesek megfelelő minőségű termék előállítására. Ezért kísérleti munkám fő célkitűzése, a termékek szennyezőanyag-tartalmának csökkentésére irányuló módszerek vizsgálata volt. Munkám során különböző, a magyarországi lakossági műanyag hulladékban leggyakrabban előforduló, felületi és egyéb szennyeződések tartalmazó hulladékaromok krakkolását és a keletkező termékek összetételét vizsgáltam. Mivel a lakossági begyűjtésből származó hulladékban többféle szennyezőanyag-tartalommal rendelkező komponens is előfordulhat, ezért fontosnak tartottam ezeket mind külön megvizsgálni. A későbbiekben ugyanis ezen információk tudatában könnyebben lehet megbecsülni a termékhozamokat és termékösszetételeket, hiszen a lakossági műanyag hulladék összetétele igen komplex és általában inhomogén. Ezért munkámban az alapanyagok meglehetősen széles körét vizsgáltam meg azért, hogy valóban reális információt nyerjek az ilyen típusú hulladékokból keletkező termékekről. A különböző (előzetes, közbelső és utólagos) módszerek és az eltérő segédanyagok (katalizátorok, adszorbensek) hatékonyságát is összehasonlítottam a termékek szennyezőanyag tartalmának csökkentésére nézve.

Mivel a szennyezőanyag tartalmú komponensek bomlása során keletkező termékek gyakran meglehetősen korrozívak, ezért a műveleti egység szerkezeti anyagának megválasztása kulcsfontosságú. A reaktor védelmére megoldást jelenthet egy belső betét alkalmazása. Ez ugyan megvédi a reaktort a korróziótól és szükség esetén cserélhető, de ezzel egyidőben a hőtranszportban is változást okoz. A hővezetési tényezők és a hőmérséklet-eloszlás számszerűsítésével és egy szimulációs modellbe építésével a krakkolásban és a termékösszetételekben bekövetkező változások tervezhetőek lesznek, így a szükséges kísérletek száma csökkenthető.

A krackgázok egy alternatív felhasználási módja a szén-nanocső előállítás. A szén-nanocső műanyag-kompozitokban alkalmazott erősítő anyag, mely a mechanikai tulajdonságokra igen kedvező hatással van. A szén-nanocső erősítőanyagok hátránya az, hogy meglehetősen magas az áruk. Kísérleti munkámban ezért különböző szennyezőanyag tartalmú műanyagok krackgázaiból állítottam elő szén-nanocsövet. Vizsgálatam az alapanyag és a kapott MWCNT hozamok összefüggését és a keletkezett termékeket SEM és TEM vizsgálatok segítségével.

3 VISZGÁLATI MÓDSZEREK ÉS FELHASZNÁLT ANYAGOK

3.1 Felhasznált anyagok

3.1.1 Műanyag és egyéb hulladékok

A krakkolási kísérletek során különböző összetételű és típusú gyári (original) és hulladék kiindulási anyagokat használtam. Ezek főbb tulajdonságait a 2.1. és 2.2. Táblázatok tartalmazzák.

2.1. Táblázat– Gyári kiindulási anyagok és szennyeződésektől és heteroatomoktól mentes hulladékok főbb tulajdonságai

	HDPE	Hulladék HDPE	LDPE	PP	Hulladék PP	PVC	PS	PA6
Polimer típus	TIPELIN 7100S	-	BRALEN RB 2-62	TIPPLEN K597	-	-	Edistyr	-
Polimer neve	nagy sűrűségű polietilén	nagy sűrűsége polietilén	kis sűrűségű polietilén	polipropilén	polipropilén	poli-vinil- klorid	polisztirol	poliamid 6
Forma	granulátum	darálék	granulátum	granulátum	darálék	regranulátum	granulátum	regranulátum
Elemösszetétel								
C, m/m %	85,4	85,1	85,1	84,8	85,4	59,2	92,1	66,2
H, m/m%	14,6	14	14,9	15,2	13,9	8,2	7,9	8,8
Cl, m/m%	-	637*	-	-	-	32,6	-	-
N, m/m%	-	216*	-	-	15,0*	-	-	12,2
O, m/m%	-	-	-	-	-	-	-	12,8
S, mg/kg	-	139	-	-	449	-	-	-
Ca, mg/kg	-	1055	-	-	824	-	-	-
Zn, mg/kg	-	630	-	-	1075	-	-	-
P, mg/kg	-	128	-	-	-	-	-	-
Nedvességtartalom, m/m%	0,51	0,95	0,55	0,68	1,04	0,5	0,55	2,42
Hamutartalom, m/m%	< 0,001	0,88	< 0,001	< 0,001	0,72	0,1	< 0,001	< 0,001
MFI, g/10 perc	0,1**	0,09**	2,0**	4,0***	2,9***	42 ⁺⁺	3,0 ⁺	27 ⁺⁺⁺

*mg/kg

** (2,16 kg /190 °C)

*** (2,16 kg /230 °C)

⁺(5,0 kg/200°C)

⁺⁺(21,6 kg/190°C)

⁺⁺⁺(2,16 kg/240°C)

2.2. Táblázat– Szennyezett hulladékek kiindulási anyagok főbb tulajdonságai

	Települési szilárd hulladék (MSW)	Települési műanyag-hulladék (MPW)	Növényvédőszeres flakon (NSZF)	Mosószeres flakon (MSZF)	Biológiailag lebomló hulladék (BLH)	Motorolajos flakon (MOF1)	Motorolajos flakon (MOF2)	Motorolajos flakon (MOF3)	Motorolajos flakon (MOF4)
Forma	shreddelt	shreddelt	darálék	darálék	nyesedék	darálék	darálék	darálék	darálék
Összetétel									
HDPE, m/m%	34,5	56,5	66,9	56,1	78,9	81,6	88,9	77,8	84,3
LDPE, m/m%	-	-	-	1	19,7	-	-	-	-
PP, m/m%	14,6	23,9	25,7	37,7	-	2,5	1,9	1,5	0,8
PS, m/m%	4,2	6,9	-	-	-	-	-	-	-
PVC, m/m%	1,8	3	-	0,9	-	1,1	1,4	2,8	4,2
PET, m/m%	2,3	3,8	-	-	-	-	-	-	-
Egyéb műanyag, m/m%	1	1,6	-	-	-	-	-	-	-
Nedvességtartalom, m/m%	5,2	4,3	1,5	1,1	1,4	4,6	0,6	2,1	1
Papír, m/m%	27,1	-	-	0,8	-	-	-	-	-
Egyéb szervesanyag, m/m%	8,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Olajszennyeződések, m/m%	-	-	-	-	-	10,2	7,2	15,7	9,7
Növényvédőszer, m/m%	-	-	3,2	-	-	-	-	-	-
Mosószer, m/m%	-	-	-	1,8	-	-	-	-	-
Textília, szálalanyagok, m/m%	4,8	-	-	-	-	-	-	-	-
Egyéb (por), m/m%	-	-	2,7	0,6	<0,01	-	-	0,1	<0,01
Fém, m/m%	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
Elemösszetétel									
C, m/m %	85,6	74,6	81,9	83,6	87,7	87,2	86,1	86,2	88,4
H, m/m%	9,7	15,5	14,2	13,9	10,2	9,9	10,8	10,3	9,5
Cl, mg/kg	2689	11196	343	238	89	174	898	1995	2246
N, mg/kg	171	6799	1567	489	64	344	499	2388	212
O, mg/kg	2923	8,8***	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
S, mg/kg	135	681	282	207	22	286	847	1220	1702
Br, mg/kg	2316	9105	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Ca, mg/kg	794	6218	534	1153	475	308	143	1485	1563
Ti, mg/kg	<10	<10	811	<10	610	51	77	<10	<10
Fe, mg/kg	<10	8349	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Zn, mg/kg	1310	4953	199	482	<10	399	457	2811	2248
Co, mg/kg	<10	<10	861	<10	542	118	209	<10	<10
K, mg/kg	<10	226	3203	<10	87	<10	<10	<10	<10
Cr, mg/kg	<10	<10	1014	<10	548	<10	<10	<10	<10
Pb, mg/kg	<10	992	663	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Mo, mg/kg	<10	<10	508	<10	<10	25	53	<10	<10
P, mg/kg	<10	967	592	<10	84	407	291	2017	2595
Hamutartalom, m/m%	4,7	0,98	3,95	2,54	2,07	2,86	3,1	3,53	2,11
MFI, g/10 perc	n.a.	n.a.	3,70**	3,90**	0,40*	0,08*	0,08*	0,08*	0,08*

* (2,16 kg /190 °C)

** (2,16 kg /230 °C)

*** %

Kísérleteim során elsősorban a termékek hozamát, összetételét és szennyezőanyag tartalmát vizsgáltam; utóbbit különböző módszerekkel próbáltam csökkenteni. A kísérleteket, összehasonlításképpen a kiindulási anyag összetételének megfelelő modellvegyületekkel (gyári kiindulási anyagok, vagy azok keverékei) is elvégeztem. A kiindulási anyagok megválasztásánál az volt a fő szempont, hogy azok egy esetleges ipari megvalósítás esetén megfelelő mennyiségben álljanak rendelkezésre. A kiindulási anyagok esetenként (pl. motorolajos flakon) összetételükben és szennyezőanyag tartalmukban rendkívül inhomogének voltak. A 2.2. Táblázatban négy különböző összetételű motorolajos flakon hulladék is szerepel. Látható, hogy a hulladékok minden esetben legnagyobb mennyiségben polietilént

tartalmaztak, azonban előfordultak bennük PP, PVC és kisebb mennyiségben más műanyag típusok is. A felhasznált műanyag hulladékok 56,1-98,6 m/m% közötti polietilén (HDPE, LDPE) tartalommal rendelkeztek, PVC a NSZF és BLH jelű hulladékok kivételével minden esetben előfordult a szennyezett hulladék kiindulási anyagokban; koncentrációja 0,9 m/m% és 4,2 m/m% között mozgott. A hulladékok nem csak anyagukban, de gyakran felületükön is jelentős mennyiségű szennyeződést, heteroatomokat tartalmaztak (motorolaj, mosószer, növényvédőszer, por, felületi nedvességtartalom, stb.) valamint fizikai szennyeződések jelenlétével is számolni kellett: papír, egyéb szerves hulladékok, textil, fém, stb. Elemösszetételüket tekintve a hulladék kiindulási anyagok a szénen és a hidrogénen kívül egyéb elemeket is tartalmaztak, melyek forrásai a fő láncban előforduló heteroatomok, adalékok, festékek, felületi szennyeződések és fizikai szennyeződések lehettek. Ezek az elemek gyakran viszonylag nagy (0,1% feletti) koncentrációban is megjelentek a hulladékokban. Az is jól látszik, hogy a hulladékok hamutartalma jóval nagyobb volt a gyári kiindulási anyagoknál, mely okai a bennük lévő szerves adalékok és heteroatomok voltak. A műanyagok és műanyag hulladékok folyásindexe fontos információt ad, hiszen közvetve összefüggésben van azok bomlási hajlamával is. A referencia anyagok (gyári kiindulási anyagok) megválasztásánál tehát az anyagi minőség mellett az eredmények összehasonlítása miatt elsődleges szempont az volt, hogy annak MFI értéke lehetőleg azonos, vagy kismértékben magasabb legyen a hulladék MFI-jével. Ha ugyanis a hulladék magasabb MFI-vel rendelkezik, mint a gyári kiindulási anyag (könnyebben elbomlik), a termékhozamokban megállapított különbségek kétségbevonhatóvá váltak volna.

3.1.2 Katalizátorok és adszorbensek

Mint azt már a fentiekben is említettem, a krakktermékek szennyezőanyag tartalom-eloszlásának és a termékek szénhidrogén összetételének kedvező irányba történő eltolása érdekében különböző katalizátorokat és adszorbenseket is alkalmaztam. Azok főbb tulajdonságait a 2.3. és 2.4. *Táblázatok* foglalják össze. Ezen anyagok kiválasztásánál főként szakirodalmi adatokra támaszkodtam [54, 118, 126, 130, 132]. A zeolit típusú katalizátorok a műanyagok krakkolása során elterjedten alkalmazott anyagok, melyek nemcsak a krakkreakciók aktiválási energiáját csökkentik, és megnövelik az illékonytermék hozamot, de izomerizáló, vázátrendező hatással is rendelkeznek. Ugyanakkor a fém-tartalmú katalizátoroknak a termékek szennyezőanyag-tartalmának kedvező irányba történő eltolásában is fontos szerepe lehet (a folyadéktermékből a gáztermékbe).

2.3. Táblázat– A felhasznált katalizátorok főbb tulajdonságai

	BET felület, m ² /g	Si/Al arány	Mikropórusok felülete, m ² /g	Savasság, mekv NH ₃ /g
Y-zeolit	205	33	127	0,61
HZSM-5	322	31	198	0,55
β-zeolit	446	45	384	0,47
Ni-Mo/Al ₂ O ₃ katalizátor	196	12	99	0,28
Ni-W/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ katalizátor	177	14	74	0,26
Természetes zeolit (klinoptilolit)	115	7	57	0,22

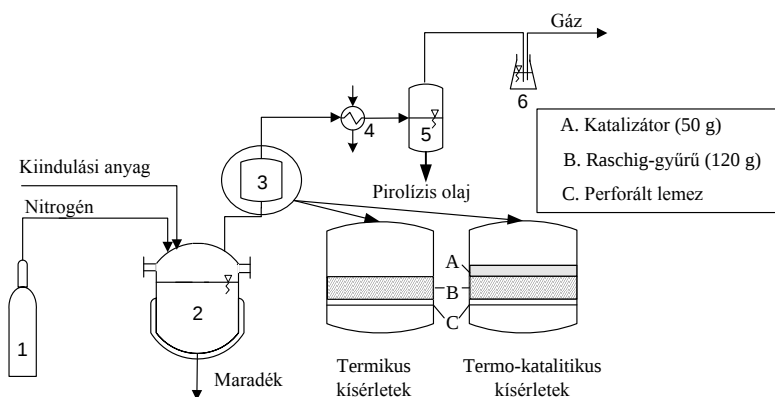
A 2.4. Táblázatban szereplő nagy fajlagos felülettel rendelkező adszorbenseket az utólagos minőségjavításra irányuló kísérletekben, valamint a papír és egyéb szervesanyag tartalmú műanyag hulladék krakkolása során alkalmaztam. Az adszorbensek jellemzésére elsődlegesen a fajlagos felületük szolgál. Az általam alkalmazott adszorbensek BET felülete a 947-37 m²/g tartományban mozgott, a legnagyobb fajlagos felülettel a vermikulit (természetes eredetű agyagásvány), míg a legkisebbel a káliumbikromát rendelkezett. A felhasznált adszorbensek kiválasztása során szakirodalmi adatokra támaszkodtam [49, 64, 119, 126, 129].

2.4. Táblázat – A felhasznált adszorbensek főbb tulajdonságai

	Tisztaság, %	BET felület, m ² /g	Mikropórusok felülete, m ² /g
Fe ₂ O ₃	>68,95	55	<30
Vermikulit	>95,42	947	482
Aktív szén	>99,99	750	430
MoO ₃	>99,51	37	<30
Al(OH) ₃	>96,37	89	<30
CaCO ₃	>99,04	96	43

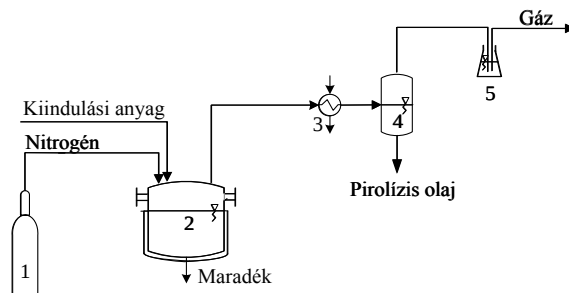
3.2 Kísérleti berendezések

A krakkolási kísérletek során rendelkezésre álló kiindulási anyagok, illetve a szükséges termékek mennyiségétől függően egyaránt használtam szakaszos és folyamatos berendezéseket. Két szakaszos berendezést alkalmaztam, egy 2000 cm³ és egy 450 cm³ hasznos térfogattal rendelkező üstreaktort. A berendezések vázlatos rajza a 2.1. és 2.2. ábrán látható.



2.1. ábra – A 2000 cm³-es szakaszos reaktor vázlatos rajza; 1. Nitrogénpalack, 2. Reaktor, 3. Fix katalizátorágy, 4. Hűtő, 5. Folyadék szedőedény, 6. Vizes mosó

A 2000 cm³ hasznos térfogattal rendelkező reaktort a kiindulási anyagok előzetes kezelésének vizsgálata, a katalizátorok különböző szénhidrogén fázisokkal való érintkeztetése, a kétlépcsős krakkolás, valamint a termékhozamok matematikai modellezése esetében használtam. A 2000 cm³ hasznos térfogattal rendelkező reaktorról végzett kísérletek során minden esetben 400 g kiindulási anyagot vizsgáltam. A felfűtési sebesség 15°C/perc volt. A reaktor elektromos fűtéssel rendelkezett, a hőmérséklet mérését termoelemmel, szabályozását PID szabályozóval végeztem.

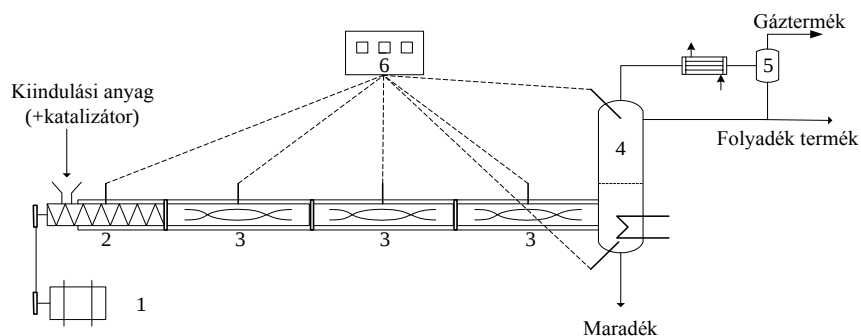


2.2. ábra– A 450 cm³-es szakaszos reaktor vázlatos rajza; 1. Nitrogénpalack, 2. Reaktor, 3. Hűtő, 4. Folyadék szedőedény, 5. Vizes mosó

Az inert atmoszféra biztosítása végett a hőbontási kísérleteket nitrogén atmoszférában végeztem. A krakkolás illékony termékei egy hűtőre jutottak, majd a kondenzálódott termékeket szeparátorban választottam szét. A gáz halmazállapotú termékek egy vízzel töltött Dreschel-féle gázmosó palackon haladtak át, ahol a gázok szervesetlen komponensei a vízben abszorbeálódtak, így később a gázok szennyezőanyag tartalmát mérni tudtam. A katalizátorok gázfázisú érintkeztetése és kétlépcsős krakkolási kísérletekben az illékonytermékek egy fix katalizátorágyon haladtak keresztül. Ilyenkor a reaktor és a hűtő közti katalizátortartó feltétben egy perforált lemezen 120 g Raschig-gyűrűt helyeztem el, majd erre 50 g katalizátort töltöttem. A katalizátortartó feltét szintén elektromos fűtésű volt, hőmérséklete a reaktorétól külön volt mérhető és szabályozható.

A 450 cm³ hasznos térfogatú szakaszos krakkoló berendezés felépítését a 2.2. ábra szemlélteti, melyet erősen korrozív és nehezen tömöríthető anyagok esetében használtam. Korrozív közegeknél a reaktorban egy külön perselyt helyeztem el, és abba töltöttem a kiindulási anyagot. A betét persely a reaktorból könnyen eltávolítható, cserélhető volt. A 450 cm³ hasznos térfogatú reaktorba minden esetben 40-50 g kiindulási anyagot töltöttem, majd a krakkolás hőmérsékletére fűtöttem. Az inert atmoszférát ez esetben is nitrogén segítségével biztosítottam, illetve a termékek szétválasztására és a szennyezőanyagok meghatározására hasonló módszert alkalmaztam.

A nagyobb mennyiségű minta krakkolására alkalmazott csőreaktorok felépítését a 2.3. ábra szemlélteti. Két, folyamatos üzemű, horizontális csőreaktor használtam: az egyik 0,5-1,0 kg/h kapacitással, a másik pedig 5-10 kg/h kapacitással rendelkezett. A kisebb kapacitású reaktor teljes egészében elektromos fűtésű volt, míg a méretnövelt változat reaktortestének fűtése fűtőgázzal, az extruder és a szétválasztó oszlop fűtése pedig elektromos árammal történt. A hőmérsékletek mérésére termoelemeket, szabályozására PID szabályozókat alkalmaztam. A kiindulási anyagot és termo-katalitikus esetben az ahhoz kevert katalizátort egy tölcséren keresztül adagoltam az extruderbe, ahol a kiindulási anyag megolvadt, majd a műanyag olvadék a reaktor csőbe került. A reaktorcsőben keletkezett termékeket egy desztilláló oszlopban különböző frakcióra választottam szét: gáz, könnyű- és középpárlat, valamint maradék. A keletkező gáztermékek mennyiségét gázórán mértem, majd fáklyára vezettem és elégettem. A folyadéktermékeket szedőedényekben gyűjtöttem össze.



2.3. ábra – A folyamatos reaktorok vázlatos rajza; 1. Motor, 2. Extruder, 3. Reaktortestek, 4. Szétválasztó oszlop, 5. Gőz-folyadék szeparátor, 6. Szabályozópanel

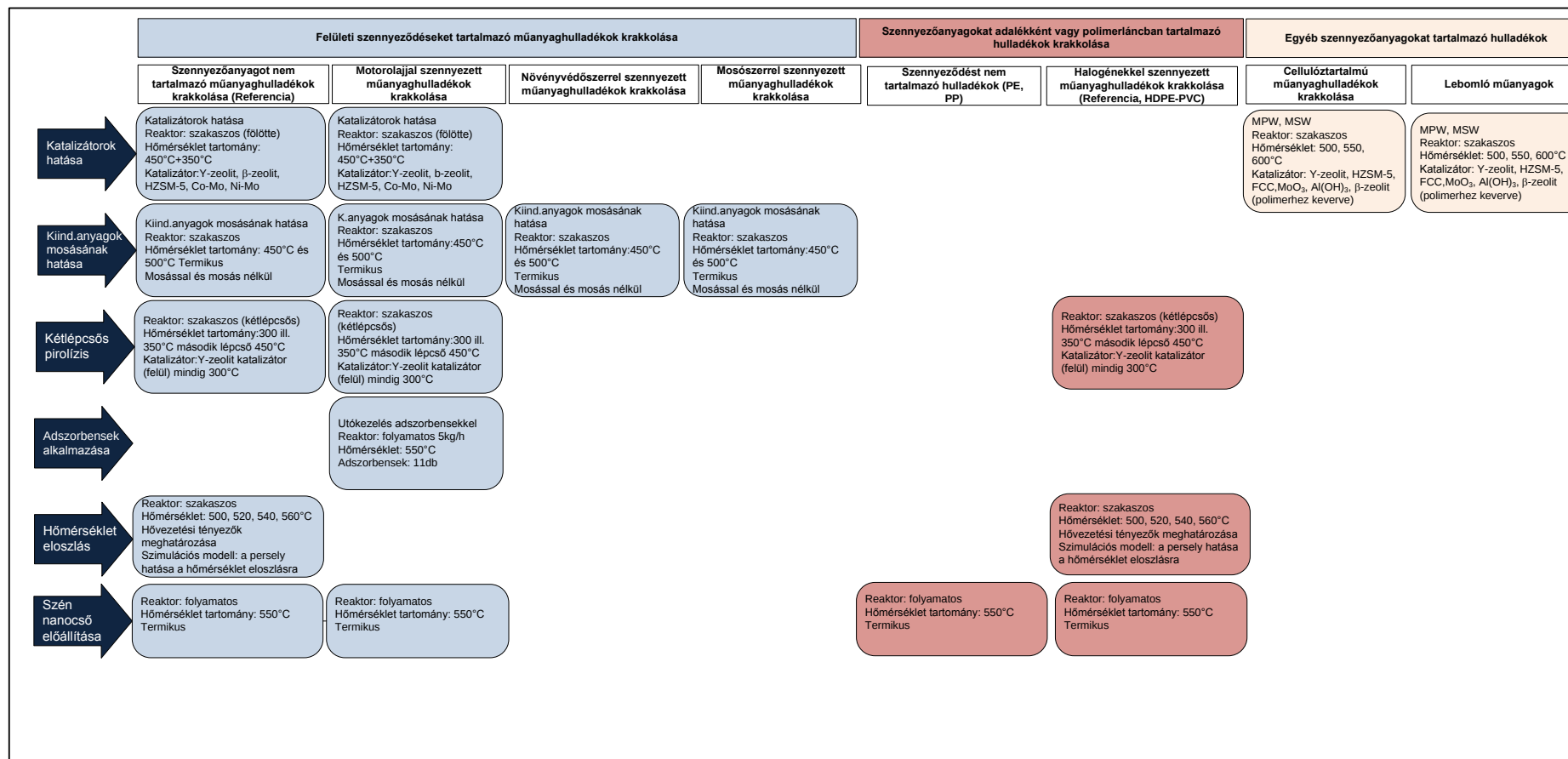
Az eredmények értékelhetőségének feltétele a mérési adatok kellő pontossága és ismételhetősége. A mérési adatok közötti eltérések szignifikanciájának meghatározása során ugyanazon műanyagminta többszöri krakkolását végeztem el: szakaszos degradációnál öt, míg folyamatosnál három ismétlést végeztem. Minden az ismételhetőséget vizsgáló kísérlet kiindulási anyaga gyári HDPE volt. A 2000 cm³ hasznos térfogattal rendelkező szakaszos reaktorban végzett kísérletek 450°C hőmérsékleten 120 percig zajlottak. A 450 cm³ hasznos térfogattal rendelkező szakaszos reaktorban végzett kísérleteket persellyel és persely nélkül is elvégeztem; 500°C hőmérsékleten, persely nélkül 60 perc, míg persellyel 120 perc reakcióidőt alkalmazva. A folyamatos reaktorokban végzett kísérletek 550°C-on zajlottak, a 0,5-1 kg/h kapacitású reaktoron a betáplálási anyag tömegárama ,5 kg/h, míg az 5-10 kg/h kapacitású reaktoron 5 kg/h volt. Az extruder hőmérséklete mindkét esetben 210°C, míg a kolonna fenék-hőmérséklete 300°C volt. A termékhozamokat és a folyadéktermékek szénhidrogén-csoportösszetételét az *V a.* és *V b. Mellékletek* tartalmazzák, ahol

$$RSD\% = \frac{SD}{\bar{A}tlag} \times 100$$

Az adatok alapján számított szórásértékek mind a szakaszos, mind pedig a folyamatos krakkolások alkalmával 1,5 alattiak voltak.

3.3 Kísérleti körülmények

A munkám során elvégzett kísérletek körülményeit a 2.4. ábra foglalja össze. A szennyezett műanyag hulladékok krakkolása és a szennyezőanyag tartalom csökkentési lehetőségeinek vizsgálata során különböző hulladékok krakktermékeinek hozamát és összetételét vizsgáltam, majd a termékek szennyezőanyag tartalmát különböző módszerekkel (előzetes, közbeni és utólagos kezelés) csökkentettem. A hőmérséklet-eloszlás vizsgálata során a 450 cm³ hasznos térfogatú szakaszos reaktorban alkalmazott betét persely hőátvezetésére gyakorolt hatását vizsgáltam meg és létrehoztam egy szimulációs modellt, mely a hőmérséklet-eloszlást képes becsülni a reaktorban. Emellett kitértem a termékek hasznosíthatóságának vizsgálatára is.



2.4. ábra – A kísérleti tevékenység bemutatása

3.4 Vizsgálati módszerek

A krakkolási kísérletek során a felhasznált kiindulási anyagok, a keletkező termékek, a friss, a használt és a regenerált katalizátorok illetve az adszorbensek főbb tulajdonságait szabványosított és nem szabványosított vizsgálati módszerekkel határoztam meg.

3.4.1 Szabványosított módszerek

A krakktermékek felhasználás szempontjából fontos jellemzőinek meghatározására az ásványolaj iparban általánosan használt szabványosított analitikai módszereket alkalmaztam (2.5. Táblázat).

2.5. Táblázat– A szabványosított analitikai módszerek

Vizsgálati módszer	Szabványazonosító
Ásványolaj és ásványolajtermékek sűrűség meghatározása. Oszcillációs U-csőves módszer.	MSZ EN ISO 12185:1996
Ásványolajtermékek fűtőértékének meghatározása	MSZ 19954:1971
Ásványolajtermékek hamutartalmának meghatározása.	MSZ EN ISO 6245:2002
Ásványolajtermékek kéntartalmának meghatározása.	MSZ 11794:2002
Ásványolajtermékek nitrogéntartalmának meghatározása.	MSZ EN ISO 20846:2004/ MSZ EN ISO 20884:2004
Ásványolajtermékek kéntartalmának meghatározása bombakalorimetriás módszerrel	MSZ EN ISO 19954
Ásványolaj termékek. Átlátszó és átlátszatlan folyadékok a kinematikai viszkozitás meghatározása és a dinamikai viszkozitás kiszámítása.	MSZ EN ISO 3104:1996
Ásványolajtermékek zavarosodási és dermedéspontjának meghatározása	MSZ 11721:1964
Ásványolajtermékek desztillációs jellemzőinek meghatározása atmoszférikus nyomáson	MSZ EN ISO 3405:2000
A lobbanáspont meghatározása Pnsky-Martens szerinti zárt tégelyes módszerrel	MSZ EN ISO 2719:2000
Ásványolajtermékek nyílttéri lobbanáspontjának meghatározása Marcusson szerint	MSZ 15967:1979
Gázolajok és háztartási tüzelőolajok. A hidegszűrhetőségi határhőmérséklet meghatározása	MSZ EN 116:1997
Ásványolajtermékek korróziós hatásának meghatározása rézen	MSZ EN ISO 2160:1998

A krakkolás során keletkezett könnyűpárlatok kísérleti oktánszámát, illetve a középpárlatok cetánszámát ZX-101c típusú automata készülékkel határoztam meg.

3.4.2 Nem szabványos módszerek

A krakkolás során felhasznált ismeretlen összetételű hulladék műanyagok típusának meghatározása TENSOR 27 típusú Fourier-transzformációs infravörös spektrométerrel (FTIR) történt 4000-400 cm^{-1} tartományban (felbontás: 2 cm^{-1} , sugárforrás: SiC Global égő, monokromátor: Littrow prizma, detektor: RT-DLaTGS (Deutero L- α -Alanin Triglicin-Szulfát) típusú detektor KBr ablakkal). A berendezés kezelésére és az adatok kiértékelésére Opus 5.5 szoftvert használtam.

A folyadék- és gáztermékek összetételének meghatározását gázkromatográfiás módszerrel, DANI típusú gázkromatográfval végeztem (programozható hőmérsékletű injektor (PTV), lángionizációs detektor (FID)). Az alkalmazott kolonna a gáztermékek összetételének vizsgálata esetén Restek Q-BOND típusú (30 m hossz, 0.32 mm belső átmérő, és 10 μm film vastagság), míg a folyadék termékek

esetében Restek Rtx-1 típusú dimetil-polisziloxán kapillár kolonna volt (30 m hossz, 0,53 mm belső átmérő, 0,25 µm film vastagság). A kromatogramokat Clarity nevű szoftver segítségével értékeltem ki. A komponensek azonosítását ismert összetételű modell elegyek (RESTEK ASTM D2887-01 és D3710-95 szerinti kalibrációs elegyek) vizsgálatakor kapott retenciós idők ismeretében végeztem.

A gázok szénhidrogén tartalmát szintén gázkromatográfiás módszerrel határoztam meg. Az alkalmazott kolonna 50 m x 0,32 mm-es Al₂O₃-ra felvitt KCl-ot tartalmazó szilícium-dioxid kapilláris kolonna volt. A vizsgálatokat izoterm körülmények között (40°C) hajtottam végre. A gázok CO és CO₂-tartalmát hővezetőképességi detektor (TCD) segítségével határoztam meg (2m hosszú és 2 mm átmérőjű kolonna, mely 80-100-as pórusátmérővel rendelkező molekulaszita töltetet tartalmazott).

A gázok fűtőértékét az egyes komponensek fűtőértékeiből a gáztermékek összetételének ismeretében számítottam ki a következő képlet alapján:

$$\Delta H = \sum_i \Delta H_i \times x_i ,$$

ahol ΔH a fűtőérték, ΔH_i az egyes gázkomponensek gűtőértéke, x_i pedig az adott komponens tömeghányada.

A papír és szervesanyag tartalmú műanyag hulladék krakkolása során keletkezett olajok analízise GC/MS segítségével történt a törökországi Anadolu Egyetemen. A berendezés Hewlett-Packard HP 7890 típusú gázkromatográf és egy ahhoz csatlakozó HP 5975 quadrupol detektorból állt. Az alkalmazott kolonna egy 5%-os fenil-metilpolisziloxán (HP-5) kapillár kolonna (hossz: 30 m, átmérő: 0,25 mm, filmvastagság: 0,25µm) volt. A mérést full-scan módban végezték 33 és 533 m/z arány között. A kapott csúcsokat a WILEY tömegspektrometriai könyvtár alapján azonosították és ahol volt rá lehetőség standard vegyületekhez viszonyított retenciós idejük alapján is. A csúcsok százalékos arányát a TIC (teljes ion kromatogramm) alapján számították ki.

A nehézelaj frakciók (maradékok) molekulatömeg eloszlásának vizsgálata gélikromatográfiás módszerrel történt. A WATERS típusú gélikromatográf 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 30 cm x 7,8 mm Ultrastyrigel (104 Å, 103 Å, 100 Å) kromatográfiás oszlopon ment végbe. Eluensként 100% tetrahidro-furánt alkalmaztak, 1 cm³/perc áramlási sebesség mellett. Az oszlopok kalibrációjához polisztirol standardokat használtak.

A műanyag kiindulási anyag, a folyadék és szilárd termékek halogén tartalmát Mitsubishi TOX-100 típusú halogénmérő készülékkel határoztam meg. A berendezés működési elve az, hogy 900°C-on adott égetési program szerint felszabadítja a mintában lévő halogéneket és coulometriás módszerrel detektálja azokat.

A termékek szennyezőanyag tartalmának vizsgálatát Philips PW 4025/02 (MiniPal-II) EDXRF spektrométerrel végeztem. Választásom azért esett erre a módszerre, mert viszonylag olcsó,

roncsolásmentes, nem igényel bonyolult mintaelőkészítést. Az EDXRF spektrométer 9W-os oldalalakos Rh anóddal, különböző szűrőkkel (kapton, Al, Ag, Mo), héliumban történő mérés lehetőségével és Si-PIN detektorral rendelkezett. A készülékre maximálisan 30 kV feszültség és 1 mA áramerősség volt kapcsolható.

A friss, használt és regenerált katalizátorok és adszorbensek felületi tulajdonságainak vizsgálata PHILIPS XL30 ESEM típusú pásztázó elektronmikroszkóppal és energia-diszperzív Röntgen analízissel (SEM-EDAX) történt. A detektor az 5B – 94Pu tartományba eső elemeket méri, felbontása 142eV, érzékenysége 0,1%. Az elektronnyaláb előállításához 20 kV gyorsító feszültséget alkalmazott a berendezés és a másodpercenkénti beütésszám (cps) 2000 volt.

A katalizátorok és adszorbensek felületének vizsgálata (BET felület stb.) nitrogén adszorpció elvén működő ASAP Micrometrics 2010 típusú berendezés alkalmazásával, a savasság meghatározása pedig ammónia adszorpció elvén működő berendezéssel történt.

A szén-nanocsövek felületének és tulajdonságainak vizsgálata pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokkal történt. A szén nanocsövek TEM felvételei a Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszékén készültek, egy Philips CM10 típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal. A SEM felvételeket egy Hitachi S-3000N típusú elektronmikroszkóppal készültek Oxford EDX elemanalizátorral.

4 EREDMÉNYEK

4.1 Szennyezett műanyag hulladékok krakkolása és a szennyezőanyag tartalom csökkentés lehetőségei

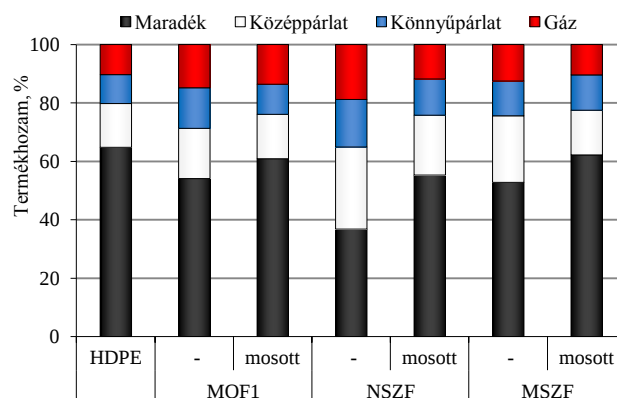
4.1.1 Előzetes kezelés

Az előzetes kezelés során azt vizsgáltam, hogy a kiindulási anyag mosása milyen hatással van a termékek szennyezőanyag tartalmára, azaz mosással el lehet-e távolítani a felületi szennyeződések (vagy egy részüket) a műanyag hulladékokról. A kísérletekkel elsősorban azt kívántam tisztázni, hogy az előzetes mosási lépés képes-e csökkenést okozni a különböző termékfrakciók szennyezőanyag tartalmában. Ezen kívül vizsgáltam még, hogy a kiindulási anyag mosása befolyásolja-e a termékhozamokat, a termékek szénhidrogén-összetételét, és ha igen, milyen irányba.

A krakkolási kísérletek során háromféle műanyag hulladékot használtam, melyek jelentős felületi szennyeződést tartalmaztak: motorolajos flakon, mosószeres flakon és növényvédőszeres flakon. Mivel a kiindulási anyagok főként HDPE-ből álltak, ezért összehasonlításként a kísérleteket kereskedelmi forgalomban is kapható, TIPELIN 7100S típusú HDPE kiindulási anyaggal is elvégeztem. A növényvédőszeres (NSZF) és mosószeres (MSZF) flakonok esetében a mosás desztillált vízzel történt, míg a motorolajos flakonok (MOF1) esetében az oldószer mosóbenzin volt.

Az előzetes kezelés úgy történt, hogy a kiindulási anyagokat 3 mm átmérőjű darabokra aprítottam, majd egy részüket egy 5 dm³ térfogatú keverővel ellátott edényben mostam meg. A mosás során 1 kg kiindulási anyaghoz 2,5 dm³ oldószert adtam és 30 percig kevertettem. A kiindulási anyag másik részét nem mostam meg. A kísérleteket a 2000 cm³ hasznos térfogattal rendelkező szakaszos reaktorban végeztem. Minden egyes krakkolási kísérletben 400 g kiindulási anyagot használtam fel. A krakkolás nitrogén atmoszférában történt 450°C hőmérsékleten, 120 perc reakcióidőt alkalmazva. Ezután a szobahőmérsékleten kondenzálódó illékonyterméket desztilláció segítségével könnyű- és középpárlat frakcióra választottam szét. A termékhozamokat a folyadék és maradék termékek tömegének mérése alapján határoztam meg, a gáztermékek hozamát pedig a mért terméktömegek és az alapanyag tömegének különbsége alapján számítottam ki az alapanyag tömegére vonatkoztatva. A termékhozamok alakulását a 4.1. ábra szemlélteti.

A maradék hozam 36,8 és 64,8 m/m% között változott. Az is megállapítható, hogy a mosás jelentős hatással volt a termékhozamokra. A szennyezett műanyag hulladékokból nyert illékonytermékek mennyisége ugyanis nagyobb volt, mint a gyári kiindulási anyag vagy akár a mosott műanyagokból nyert illékonytermékeké.



4.1. ábra – A termékhozamok alakulása

A legkevesebb illékonyterméket a HDPE gyári kiindulási anyag krakkolásakor kaptam. Ez azzal magyarázható, hogy az elpárolgó felületi szennyeződések nem hagynak hátra maradékot, mint a gyári HDPE kiindulási anyag. A mosott alapanyagokból nyerhető illékonytermék hozam ennek megfelelően minden esetben nagyobb volt. A legnagyobb illékonytermék hozamot a nem mosott növényvédőszeres falkon kiindulási anyag esetében tapasztaltam (18,8 m/m% gáz, 16,3 m/m% könnyűpárlat és 28,1 m/m% középpárlat).

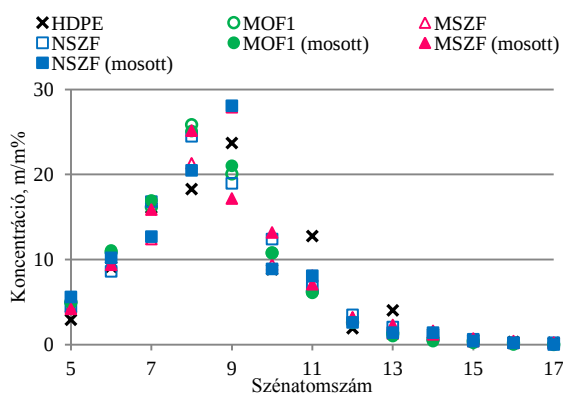
A keletkeztetett termékek összetételét gázkoromatográfiával vizsgáltam, az eredményeket részletesen a VI. Melléklet tartalmazza. A krakkolás során keletkezett gáztermékek összetételét a 4.1. Táblázat foglalja össze.

4.1. Táblázat– A gáztermékek összetétele

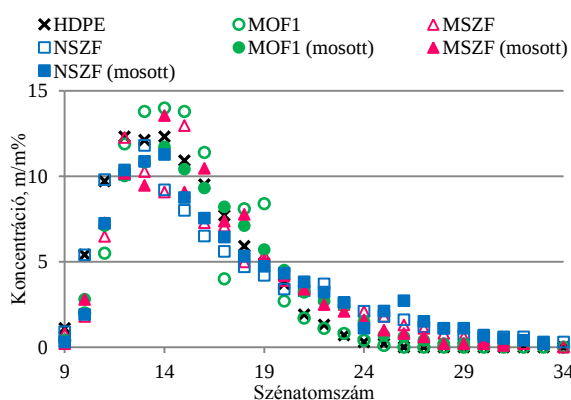
Összetétel, m/, %	HDPE	MOF1		MSZF		NSZF	
		Nem mosott	Mosott	Nem mosott	Mosott	Nem mosott	Mosott
C ₁	5,3	4,3	3,6	3,9	4,4	4,9	4,4
C ₂	29,6	30,7	29,4	25,0	25,0	27,6	29,3
C ₃	31,3	30,0	29,9	38,2	37,3	32,3	30,4
C ₄	27,7	23,8	26,5	23,4	24,2	26,0	26,3
C ₅	6,1	11,2	10,6	9,5	9,1	9,2	9,6
Paraffin	37,7	49,7	47,2	28,8	28,3	32,7	33,4
Olefin	59,6	44,0	45,0	50,9	50,6	56,1	55,8
Elágazó	2,7	6,3	7,8	20,3	21,1	11,2	9,0

A gáztermékek minden esetben a C₁-C₅ szénatomszámmal voltak jellemzhetőek. A HDPE szerkezetéből adódóan a gáztermékben a C₂, C₃ és a C₄ frakciók domináltak, és azok leginkább n-paraffinokat (28,3 – 49,7 m/m%) és n-olefineket (44,0 – 59,6 m/m%) tartalmaztak. Az eredményekből kitűnik, hogy az előzetes mosási lépés nem volt jelentős hatással a gáztermékek összetételére, ugyanakkor a kiindulási anyag összetétele egyértelműen befolyásolta azt. A mosószeres flakonok - melyek nagyobb mennyiségben tartalmaztak PP-t mint a többi kiindulási anyagok - krakktermékeiben a C₃ és az elágazó szénhidrogének nagyobb koncentrációban voltak jelen.

A kísérletek során két folyadékfrakciót kaptam, könnyű-, és középpárlatot. A termékek szénatomszám-eloszlását a 4.2.-4.3. ábrák mutatják.



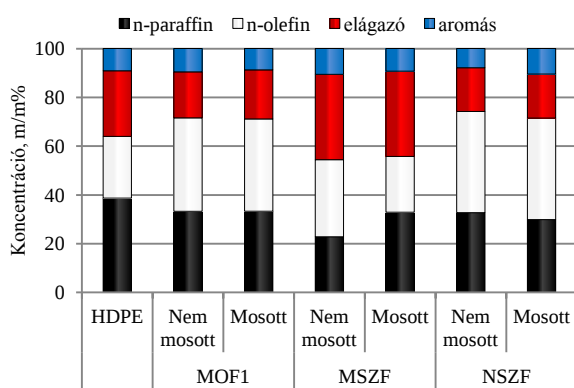
4.2. ábra – A könnyűpárlatok szénatomszám eloszlása,



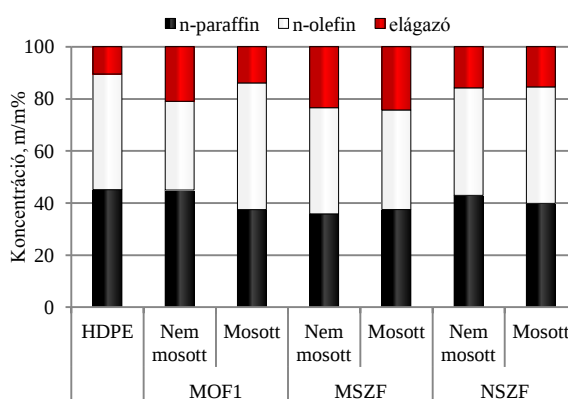
4.3. ábra – A középpárlatok szénatomszám eloszlása,

A könnyűpárlatok a C_5 - C_{17} szénatomszám tartományba estek, míg a középpárlat frakciók a tökéletlen szétválasztás következtében C_9 - C_{33} szénhidrogénekből álltak. A könnyűpárlatok komponensei legnagyobb részben (91,7 – 95,8 m/m%) a C_5 - C_{11} szénatomszám-tartományba estek, a középpárlat frakciók pedig jellemzően (100,0 – 79,3 m/m%) a C_9 - C_{25} tartományba. Az eredmények alapján elmondható, hogy a folyadéktermékek szénatomszám-eloszlását a kiindulási anyagok mosása nem befolyásolta jelentősen.

A könnyű- és középpárlatok összetételét a 4.4.-4.5. ábrákon mutatom be.



4.4. ábra – A könnyűpárlatok csoportösszetétele



4.5. ábra – A középpárlatok csoportösszetétele

A könnyűpárlat n-paraffin, n-olefin, elágazó és aromás szénhidrogéneket tartalmazott, míg a középpárlatban nem voltak aromások. A folyadéktermékek azonban minden esetben főként n-paraffinokból és n-olefinekből álltak. Ezek együttes mennyisége a könnyűpárlatokban 54,4 és 74,2 m/m% közé, a középpárlatok esetében pedig 75,7 és 89,5 m/m% közé esett. A könnyűpárlatban benzol, toluol, etil-benzol, xilolok (p-xilol, m-xilol és o-xilol), sztirol, kumul, n-propilbenzol, p-cimol voltak jelen, mint aromás vegyületek. Az eredményekből jól látszik, hogy a kiindulási anyag összetételének változása jelentős különbségeket eredményezett a belőlük nyert folyadéktermékek összetételében. A több PP-t tartalmazó mosószeres flakomból nyert folyadéktermékek minden esetben több elágazó szénhidrogént tartalmaztak a többi kiindulási anyagból nyert folyadékokhoz képest. Ennek oka

a polipropilén szerkezetében keresendő, melynek főláncán metil-oldalcsoportok találhatók, mint elágazások.

A maradékok dermedéspontja 83 és 88°C között változott, fűtőértékük pedig 39,3 és 40,6 MJ/kg közé esett. Mivel a termékek szennyezőanyag tartalma nagyban befolyásolja további hasznosíthatóságát, ezért meghatároztam a termékek szennyezőanyag-tartalmát is. A kén- és nitrogéntartalmakat szabványosított módszerekkel, a klórtartalmat coulometriás titrálással, a többi szennyező mennyiségét pedig EDXRF spektrometriával határoztam meg. A kapott eredményeket a 4.2. Táblázatban mutatom be.

A gáz- és folyadéktermékek kenet, nitrogént, klórt; a folyadéktermékek ezen kívül foszfort tartalmaztak szennyeződésként, míg az adalékokból, töltőanyagokból, színezékekből és főként a felületi szennyeződésekől származó fémek a maradékban dúsultak fel. Mivel a növényvédőszeres flakonok heteroatom tartalma volt a legmagasabb, ezért a nem mosott növényvédőszeres flakonból nyert termékek rendelkeztek a legmagasabb szennyezőanyag tartalommal, különösen a nitrogén esetében. A legnagyobb klór- és kén tartalma a középpárlatoknak volt, míg a legnagyobb nitrogéntartalom a könnyűpárlatok esetében volt megfigyelhető.

4.2. Táblázat– A termékek szennyezőanyag tartalma, mg/kg

Kiindulási anyag	HDPE	MOF1		MSZF		NSZF	
Mosás		nem	igen	nem	igen	nem	igen
Gáz							
S	<10	<10	<10	<10	<10	20	<10
N	<10	33	31	87	690	700	47
Cl	<10	21	10	26	37	58	18
P	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Könnyűpárlat							
S	<10	321	89	57	91	108	37
N	<10	355	110	932	1247	3491	505
Cl	<10	22	15	46	84	127	<10
P	<10	27	14	<10	<10	41	14
Középpárlat							
S	<10	469	157	96	134	151	46
N	<10	847	403	491	1843	2366	119
Cl	<10	43	19	157	225	267	40
P	<10	61	34	<10	<10	163	54
Maradék							
S	<10	388	190	467	187	466	279
N	<10	269	102	501	173	520	198
Cl	<10	308	154	599	288	557	222
P	<10	714	214	<10	<10	937	590
Ca	<10	511	450	1671	1320	1330	1210
Ti	<10	82	74	<10	<10	1764	1482
Zn	<10	643	476	644	535	451	361
Co	<10	204	167	<10	<10	1922	1480
K	<10	<10	<10	<10	<10	5201	3693
Cr	<10	<10	<10	<10	<10	2546	1960
Pb	<10	<10	<10	<10	<10	1353	1164
Mo	<10	38	33	<10	<10	1178	954

A mosás hatása minden esetben jelentős volt, mert így a klór, a kén és a nitrogéntartalom is csökkent. A mosás a klórtartalmat mintegy 50%-kal, a kéntartalmat 40-75%-kal, a nitrogéntartalmat 50-75%-kal, a foszfortartalmat pedig 44-67%-kal csökkentette az illékonytermékek esetében. A maradékok szennyezőanyag tartalmára is jelentős hatással volt az előzetes mosási lépés, hiszen klórtartalmuk 40-65 %-kal, kéntartalmuk 41-61 %-kal, nitrogéntartalmuk 43-66 %-kal, foszfortartalmuk pedig 37-70 %-kal volt csökkenthető a kiindulási anyagok mosásával. A mosási lépés a maradékok fémtartalmát azonban csak kisebb mértékben csökkentette: a maradékok fémtartalma ugyanis csak átlagosan 7-31%-kal csökkent a mosás hatására.

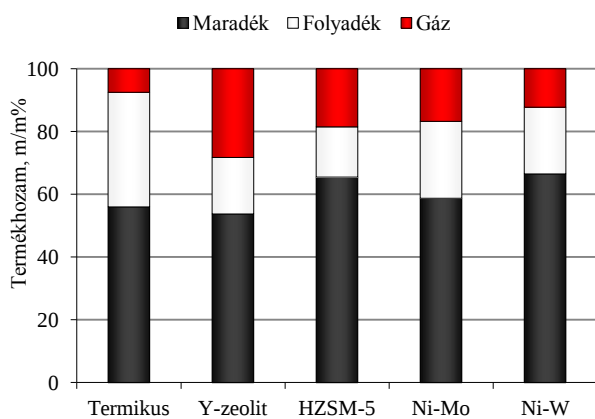
4.1.2 Közbenső kezelés

4.1.2.1 Katalizátorok gőz- és folyadékfázisú érintkeztetésének vizsgálata

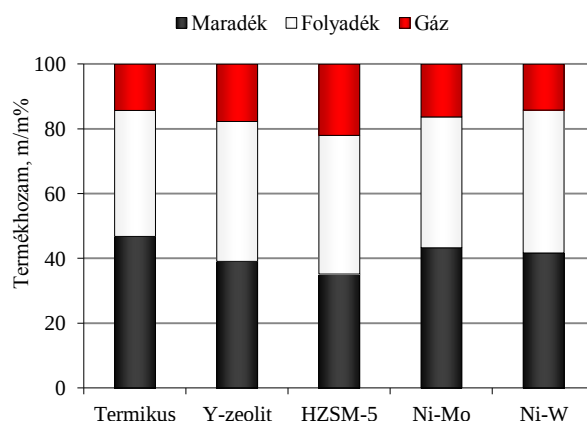
A szakirodalom áttekintése után megállapítottam, hogy a szennyezőanyag-tartalom csökkentésére irányuló krakkolási kísérletek döntő többsége „in-situ” módon, katalizátorok, illetve adszorbensek segítségével történt. Az irodalomban egyaránt beszámolnak olyan kísérletekről, melyekben a gőzfázisú krakktermékekkel érintkeztetik a katalizátorokat és olyanokról is, amikor azt a kiindulási anyaghoz keverve a folyadékfázissal/olvadékfázissal érintkezik. A két módszer hatékonyságát azonban ezekben a munkákban nem hasonlították össze. Kísérleteim elsődleges célja a katalizátorok hatékonyságának vizsgálata volt a szennyezőanyag-tartalom csökkentésre nézve a két, eltérő érintkeztetési mód esetén, szakszos reaktorrendszerben. Az ipari alkalmazhatóság tekintetében azonban elengedhetetlennek tartottam még a termékhozamok és a termékek szénhidrogénösszetételének vizsgálatát és összevetését is. Végül, a katalizátorok működésével kapcsolatban fontosnak tartottam tisztázni, hogy azok valóban katalitikus hatást fejtettek ki, vagy esetleg inkább adszorbensként viselkedtek. Ez a katalizátorok alkalmazási módját, élettartamát és regenerálását tekintve kiemelkedő fontossággal bír.

Kísérleteim során a motorolajos flakon hulladék (MOF2) krakkolását a 2000 dm³ hasznos térfogattal rendelkező reaktorban végeztem. A szennyezőanyag tartalom eloszlásának megváltoztatására négy különböző katalizátort alkalmaztam: Y-zeolit, HZSM-5, Ni-Mo és Ni-W katalizátorokat. Az első kettő krakkoló funkcióval rendelkező, zeolit típusú katalizátor, melyek szénhidrogén-összetételre gyakorolt hatását már széles körben vizsgálták, azonban a szennyezőanyag tartalomra gyakorolt hatásukkal csak kevesen foglalkoztak. Az utóbbi két fémtartalmú katalizátor az olajiparban beváltan alkalmazott a heteroatom mentesítő eljárásokban. A krakkolás körülményei ugyan jelentős mértékben eltérnek a heteroatom mentesítés körülményeitől (nincs hidrogénnyomás), vizsgálni szerettem volna azonban a termékek szennyezőanyag-tartalmának kedvező irányba történő eltolásában gyakorolt hatásukat. A katalizátorok alkalmazásának vizsgálata során azokat mind a gőz-, mind pedig a folyadékfázissal érintkeztetve alkalmaztam majd az eredményeket összehasonlítottam. A gőzfázisú érintkeztetés során a reaktor és a hűtő között elhelyezett katalizátortartó feltétben egy perforált lemezen és Raschiggyűrűn 50 g katalizátort helyeztem el (2.1. ábra). A folyadékfázisú érintkeztetés alkalmával a katalizátort a kiindulási anyaghoz kevertem és a katalizátortartó feltétet nem használtam. A krakkolást 450°C-

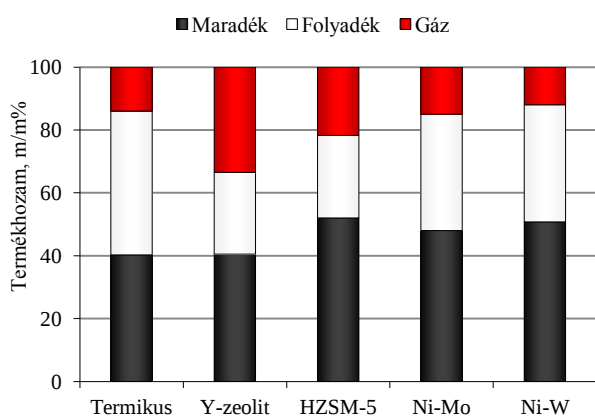
on, 150 percig végeztem, a gőzfázisú érintkeztetés esetében a katalizátorágy hőmérséklete 350°C volt. Az MOF2 jelű kiindulási anyag krakkolásakor kapott eredményeket TIPELIN 7100S típusú gyári HDPE kiindulási anyag krakkolása során nyert eredményekkel hasonlítottam össze. A 4.6. és 4.8. ábrák a gőzfázisú érintkeztetés, míg a 4.7. és 4.9. ábrák a folyadékfázisú érintkeztetés eredményeit szemléltetik.



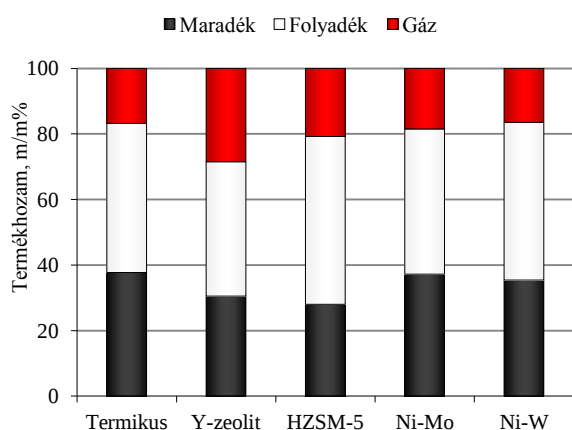
4.6. ábra - Termékhozamok, gyári HDPE kiindulási anyag, gőzfázisú érintkeztetés



4.7. ábra - Termékhozamok, gyári HDPE kiindulási anyag, folyadékfázisú érintkeztetés



4.8. ábra - Termékhozamok, MOF2 kiindulási anyag, gőzfázisú érintkeztetés



4.9. ábra - Termékhozamok, MOF2 kiindulási anyag, folyadékfázisú érintkeztetés

Ha összehasonlítjuk a 4.6. és 4.8. ábrákat valamint a 4.7. és 4.9. ábrákat, azokon jól látszik, hogy a két különböző kiindulási anyag különböző termékhozamokat eredményezett. A szennyezett motorolajos kiindulási anyag esetében ugyanis nagyobb mennyiségű illékonytermék (gáz+folyadéktermék) kaptam. A gyári HDPE kiindulási anyag krakkolásakor gőzfázisú katalizátor érintkeztetésekor az illékonytermék hozam 33,5 és 46,3 m/m% közé, míg a motorolajos flakon hulladéknál 48,1 és 59,8 m/m% közé esett. Ha a katalizátort a kiindulási anyaghoz keverve alkalmaztam, ugyanezek az értékek 53,2–64,8 m/m% és 62,3–72,0 m/m% voltak. A növekmény az illékonytermékek hozamában a felületi szennyeződést tartalmazó hulladékok szennyezőanyag tartalmából és az eltérő összetételből adódhatott (a hulladék alapanyagok nem csak polietilénből álltak, hanem PP-t, PVC-t, stb. is tartalmaztak, melyekből nagyobb mennyiségű illékonytermék keletkezik).

Amennyiben a termikus és termo-katalitikus krakkolás eredményeit vetjük össze, kitűnik, hogy amikor a katalizátort a kiindulási anyaghoz keverve alkalmaztam, minden esetben a termikus bomlás szolgáltatta a legkevesebb illékonyterméket, a katalizátorok tehát a várakozásoknak megfelelően megnövelték a folyadék- és gázhozamot. Gyári HDPE kiindulási anyag esetében katalizátorokat használva 4,5-12,6 m/m%, a motorolajos flakon hulladék esetében pedig 1,6-9,7 m/m% volt az illékonytermék hozam növekedés. Az utóbbi növekmények nem tekinthetők jelentős mértékűnek, azonban az ismételt kísérletek esetében kapott eredmények (*V a. Melléklet*) alapján mégis kívül esnek a berendezés mérési hibahatárán. A leghatékonyabb mindkét kiindulási anyagnál az Y-zeolit, a legkevésbé hatékony pedig a Ni-Mo katalizátor volt. Az értékekből kitűnik, hogy a katalizátorok kevésbé voltak aktívak a szennyezett kiindulási anyag esetében, mert a szennyeződések feltehetően dezaktiválták a katalizátor aktív centrumait. Amennyiben a katalizátor csupán a termékfázissal érintkezett, érdekes módon a tisztán termikus krakkolás kevesebb maradékot eredményezett (kivéve gyári HDPE, Y-zeolit jelenlétében végzett krakkolása), mint a termo-katalitikus kísérletek. Ez egybevág más munkában közzétett eredményekkel [124] mely szerint ennek oka a katalizátorágy használata következtében megváltozott áramlási viszonyok (*2.1. ábra*). Katalizátorágy alkalmazásával ugyanis megnőtt a rendszer ellenállása a gőzfázis kiáramlásával szemben, ezért kevesebb gőz volt képes a hűtőre jutni és kondenzálódni. Az azonban a katalizátorok alkalmazásának mindkét módja esetén elmondható, hogy a termo-katalitikus kísérletek során a gáztermékek mennyisége megnövekedett a tisztán termikus esetekhez képest (kivéve Ni-W katalizátor, motorolajos flakon kiindulási anyag, gőzfázisú érintkeztetés, ekkor a gáztermék mennyisége 1,6 m/m% csökkenést mutatott). A katalizátorok gőzfázisú érintkeztetésekor a gázhozamban gyári HDPE kiindulási anyag esetében 4,8-20,7 m/m%, míg motorolajos flakon kiindulási anyag krakkolásakor 0,7-19,4 m/m% növekmény volt tapasztalható a tisztán termikus krakkoláshoz képest. A katalizátorok folyadékfázisú érintkeztetésekor ezek az értékek a gyári HDPE, valamint a motorolajos flakon esetében 0,4-13,6 m/m% és 0,1-12,7 m/m% voltak. A gázhozamban tapasztalt növekedés a gőzfázisú érintkeztetés esetében nagyobb volt. A legnagyobb változást minden esetben az Y-zeolit okozta, melynek az alkalmazott katalizátorok közül a legnagyobb volt a mikropórusos felülete. A mikropórusokban lévő aktív centrumokhoz pedig sztérikus okok miatt csak a kisebb molekulák voltak képesek elérni, melyek további krakkolódása során a gázfrakcióba tartozó szénhidrogének keletkeztek. Az Y-zeolit katalizátor mezo- és makropórusos felülete azonban sokkal kisebb volt, így az a nagyobb móltömegű vegyületek esetében csak kisebb krakkoló aktivitást mutatott. A legkisebb hatása a gáz- és illékonytermék hozamra minden esetben a Ni-Mo és Ni-W katalizátoroknak volt.

A termékek összetételét gázkromatográfiás elemzéssel vizsgáltam. Az eredményeket az *VII a. és VII b. Mellékletben* foglaltam össze. A gáztermékek szénatomszám-eloszlását és szénhidrogén-csoportösszetételét a *4.3. Táblázat* mutatja.

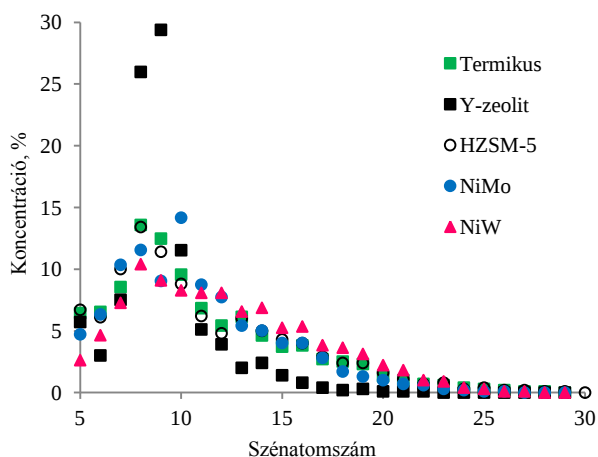
Szénatomszám-eloszlásukat tekintve a gázok minden esetben a C₁-C₆ frakcióba estek. A gáztermékek összetétele hasonlóan alakult minden esetben, de a Ni-Mo és Ni-W katalizátorok alkalmazása

esetén valamivel nehezebb gázterméket kaptam (4.3. Táblázat). A gáztermékek legnagyobb részben (40,8-75,3 m/m%) C₃-C₄ szénhidrogénekből álltak, és a katalizátorok érintkeztetésének módja nem volt jelentős hatással annak szénatomszám-eloszlására.

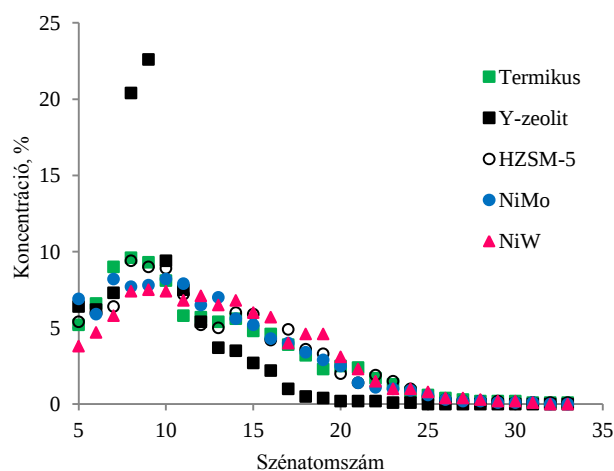
4.3. Táblázat– A gáztermékek szénatomszám-eloszlása gőzfázisú és folyadékfázisú érintkeztetés alkalmával

	Kompo- nens, , m/m%	HDPE					MOF2				
		Termi- kus	Y-zeolit	HZSM-5	NiMo	NiWo	Termi- kus	Y-zeolit	HZSM-5	NiMo	NiW
Gőzfázisú érintkezés	C ₁	1,5	2,1	3,7	1,1	1,8	1,6	2,7	2,2	2,6	3,8
	C ₂	8,4	8,6	9,2	4,3	3,7	8,8	10,3	8,7	10,3	12,6
	C ₃	29,3	37,7	34,3	16,9	17,7	24,9	38,0	23,9	23,4	25,8
	C ₄	37,6	37,5	32,0	25,6	26,3	29,7	33,4	29,6	22,3	22,7
	C ₅	19,8	12,7	15,1	38,5	39,1	28,2	14,2	27,5	27,4	26,1
	C ₆	3,4	1,4	5,7	13,6	11,4	6,8	1,4	8,1	14,0	9,0
	n- paraffin	55,6	55,1	51,5	41,3	41,9	54,2	53,8	50,3	49,3	42,0
	n-olefin	34,9	34,3	33,9	32,9	26,9	35,1	34,5	34,0	28,3	30,3
	elágazó	9,5	10,6	14,6	25,8	31,2	10,7	11,7	15,7	22,4	27,7
Folyadékfázisú érintkezés	C ₁	1,7	2,6	2,4	1,5	1,8	1,9	2,2	2,8	1,3	1,5
	C ₂	8,2	8,8	8,1	5,3	6,7	7,9	9,7	8,8	9,5	9,8
	C ₃	31,8	34,0	36,1	22,2	20,3	26,5	36,9	24,1	26,0	22,2
	C ₄	32,2	36,2	33,3	19,1	20,5	27,0	32,7	24,9	24,5	26,5
	C ₅	22,4	16,4	14,3	36,9	36,6	30,4	17,3	32,3	27,0	29,7
	C ₆	3,7	2,0	5,8	15,0	14,1	6,3	1,2	7,1	11,7	10,3
	n- paraffin	54,3	52,8	53,4	48,5	46,6	53,9	52,6	51,2	50,1	45,7
	n-olefin	35,9	37,0	33,9	31,2	28,9	35,1	35,8	35,9	32,1	30,2
	elágazó	9,8	10,2	12,7	20,3	24,5	11,0	11,6	12,9	17,8	24,1

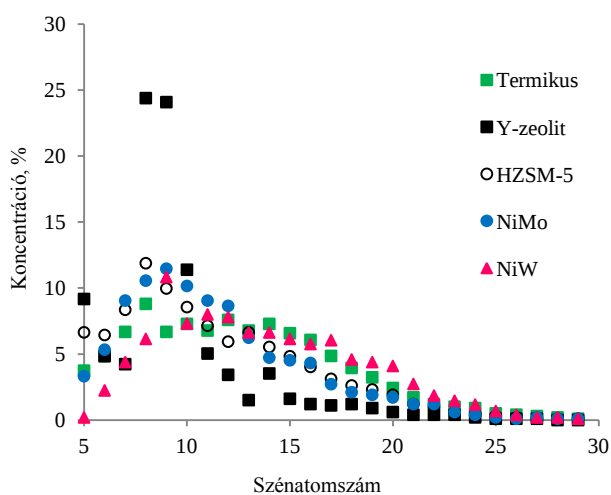
A tisztán termikus esetekben a gázok főként n-paraffin és n-olefin szénhidrogénekből épültek fel (89,0-90,5 m/m%) és csak igen kevés elágazó szénhidrogént tartalmaztak. A termo-katalitikus esetekben azonban az elágazó szénhidrogének mennyisége minden esetben jelentős növekedést mutatott, mely a katalizátorok izomerizáló hatásával magyarázható. A gáztermékek összetétele a két kiindulási anyag esetében hasonló volt, vagyis a kiindulási anyag szennyezettsége nem volt szignifikáns hatással azok szénhidrogén összetételére. Különbösg mutatkozott azonban a katalizátorok érintkeztetési módjai tekintetében, mert az elágazó szénhidrogének mennyisége kismértékben (0,1-6,7 m/m%-kal) nagyobb volt, amennyiben a katalizátorok csak a termékgőzökkel érintkeztek, a folyadékfázisú érintkeztetéshez képest. Az olvadékfázis ugyanis jóval nagyobb mennyiségben tartalmazott szennyezőket (heteroatomokat), melyek dezaktiválták a katalizátor aktív centrumait. Az alkalmazott katalizátorok közül minden esetben a Ni-W és Ni-Mo katalizátor rendelkezett a legnagyobb izomerizáló aktivitással. Ez azt jelenti, hogy használatukkal az elágazó szénhidrogének mennyisége gőzfázisú érintkeztetéskor 23,9 (Ni-W) és 16,3 m/m%-kal (Ni-Mo), valamint 17,0 (Ni-W) és 11,7 m/m%-kal (Ni-Mo) nőtt gyári HDPE, valamint motorolajos flakon kiindulási anyag tisztán termikus krakkolásakor kapottakhoz. Folyadékfázisú érintkeztetés esetében ezek az értékek 14,7 és 10,5 m/m%, valamint 12,5 és 6,8 m/m% voltak. A 4.10.- 4.13. ábrák a gyári HDPE és a motorolajos flakon kiindulási anyagok degradációja során nyert folyadéktermékek szénatomszám-eloszlást, míg a 4.14.-4.17. ábrák a szénhidrogén csoportösszetételt mutatják.



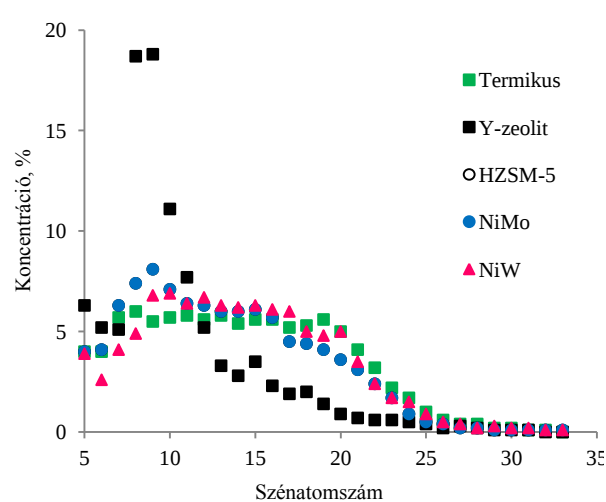
4.10. ábra -Folyadéktermék szénatomszám-eloszlása (gyári HDPE kiindulási anyag, gőzfázisú érintkeztetés)



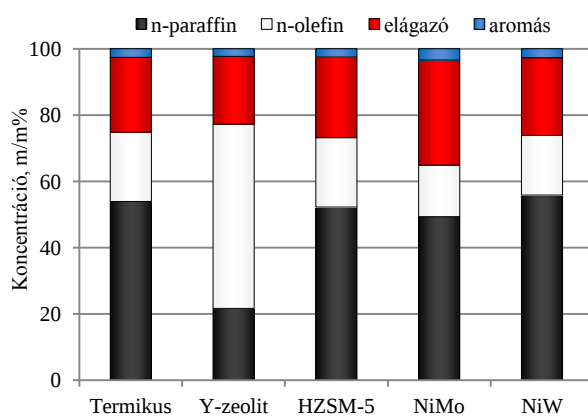
4.11. ábra -Folyadéktermék szénatomszám-eloszlása (gyári HDPE kiindulási anyag, folyadékfázisú érintkeztetés)



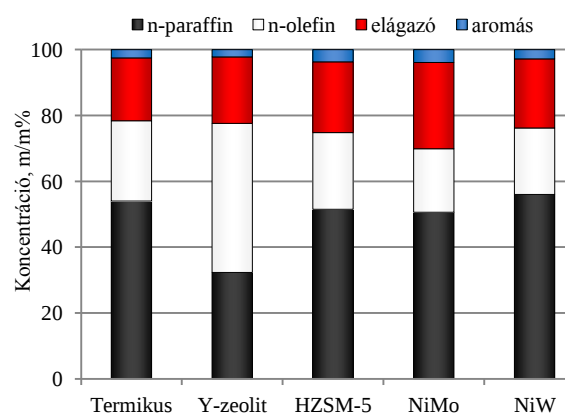
4.12. ábra -Folyadéktermék szénatomszám-eloszlása (MOF2 kiindulási anyag, gőzfázisú érintkeztetés)



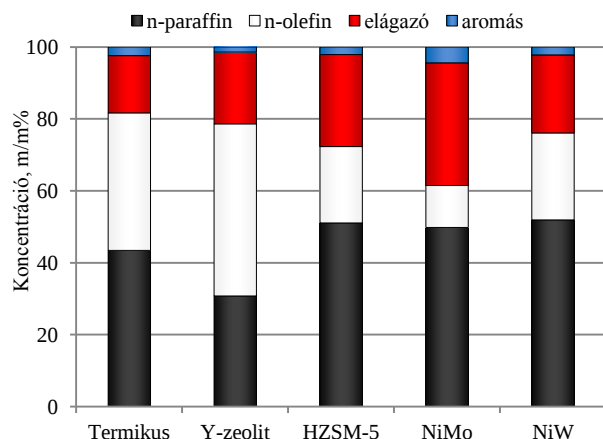
4.13. ábra -Folyadéktermék szénatomszám-eloszlása (MOF2 kiindulási anyag, folyadékfázisú érintkeztetés)



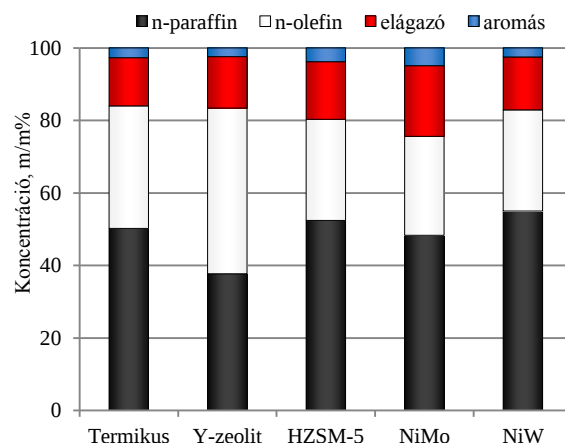
4.14. ábra -Folyadéktermék szénhidrogén csoportösszetétele (gyári HDPE kiindulási anyag, gőzfázisú érintkeztetés)



4.15. ábra -Folyadéktermék szénhidrogén csoportösszetétele (gyári HDPE kiindulási anyag, folyadékfázisú érintkeztetés)



4.16. ábra -Folyadéktermék szénhidrogén csoportösszetétele (MOF2 kiindulási anyag, gőzfázisú érintkeztetés)



4.17. ábra -Folyadéktermék szénhidrogén csoportösszetétele (MOF2 kiindulási anyag, folyadékfázisú érintkeztetés)

Gőzfázisú érintkeztetés alkalmazásával a folyadéktermékeket C_5 - C_{29} szénhidrogének alkották, míg a folyadékfázisú érintkeztetés alkalmával már nagyobb szénatomszámú komponensek is megjelentek, egészen C_{33} -ig. Ennek oka a katalizátorágy használatával megnövekedett áramlási ellenállásnak is köszönhető. Ha megvizsgáljuk a 4.10-4.13 ábrákat, jól látszik, hogy a katalizátorok a tisztán termikus esetekhez képest minden esetben csökkentették a termékek átlagos móltömegét. Azok krakktermékeiben ugyanis a C_{10} szénhidrogének részaránya nagyobb, a C_{10+} szénhidrogének részaránya pedig kisebb volt. A katalizátorok hatékonysága azonban eltérő volt: nagyobb hatása a krakkoló katalizátoroknak volt, ezek közül is az Y-zeolit volt különösen hatékony. A HZSM-5, Ni-Mo és Ni-W katalizátorok hatása a folyadéktermékek átlagos móltömegére sokkal kisebb volt. A folyadéktermékek legnagyobb része (kb. 50 m/m%-a) minden esetben a C_5 - C_{10} tartományba esett. Ha összehasonlítjuk ennek a frakciónak a koncentrációját a folyadéktermékekben, jól látszik, hogy az az Y-zeolit katalizátor alkalmazásával minden esetben jelentősen megnövekedett. Gyári HDPE kiindulási anyagnál gőzfázisú érintkeztetést alkalmazva tisztán termikus esetben a C_5 - C_{10} szénhidrogének mennyisége 57,1 m/m% volt, míg Y-zeolit használatakor ez az érték 83,1 m/m%-ra növekedett. A többi katalizátor alkalmazásakor pedig 42,3-56,5 m/m% volt. Motorolajos flakon kiindulási anyag termikus krakkolásakor a folyadéktermék 38,1 m/m% C_5 - C_{10} szénhidrogéneket tartalmazott, míg Y-zeolit gőzfázisú alkalmazásával 78,1 m/m%-ot. A katalizátorok folyadékfázisú érintkeztetésekor kapott eredmények azt mutatják, hogy a katalizátorok C-C kötések felhasító hatása kevésbé tudott érvényesülni. Gyári HDPE és motorolajos flakon kiindulási anyagok krakkolásakor a C_5 - C_{10} frakció koncentrációja tisztán termikus esetben 47,8 és 30,9 m/m% volt. Az Y-zeolit kiindulási anyaghoz való hozzákeverése ezeket az értékeket 72,3 és 65,2 m/m%-ra növelte.

A 4.14.-4.17. ábrák adatai alapján a folyadéktermékekben a legnagyobb mennyiségben n-paraffinok, és n-olefinek voltak. Az aromástartalmat tekintve abban benzol, toluol, etil-benzol, xilolok, sztirol, kumol, n-propilbenzol, mezitilén és p-cimol volt kimutatható. A folyadéktermékek más aromás

komponenseket csak elhanyagolható mennyiségben (<0,1 m/m%) tartalmaztak. Az alkalmazott katalizátorok hatása abban mutatkozott meg, hogy különböző mértékben növelték az elágazó szénhidrogének mennyiségét a n-paraffin és n-olefin szénhidrogének rovására. A legnagyobb izomerizáló aktivitással a Ni-Mo katalizátor rendelkezett, melyek az elágazó szénhidrogének mennyiségét gőzfázisú érintkeztetés esetében 9,1 m/m%-kal (gyári HDPE kiindulási anyag), valamint 18,2 m/m%-kal (MOF2) növelte. A folyadékfázisú érintkeztetésekor a katalizátorok izomerizáló aktivitása kisebb volt. A leghatékonyabb katalizátor (Ni-Mo) 7,1 m/m% (gyári HDPE) valamint 6,2 m/m% (motorolajos flakon) növekményt okozott az elágazó szénhidrogének koncentrációjában.

Az aromások mennyiségére az alkalmazott katalizátorok egyáltalán nem, vagy csak igen kis mértékben voltak hatással. A gőzfázisú érintkeztetésekor az aromatizáló hatás azonban valamivel gyengébbnek bizonyult a folyadékfázisú érintkeztetéshez képest. Ennek az oka az alkalmazott hőmérsékletben keresendő. A gőzfázisú érintkeztetésekor a katalizátorágy ugyanis 350°C-os volt, ami 100°C-kal kisebb, mint a reaktor hőmérséklete. Ez a hőmérséklet (de még a 450°C is) kevés volt az aromatizációs reakciók lejátszódásához. A legnagyobb mértékben a Ni-Mo katalizátor növelte meg az aromások mennyiségét (0,8-2,2 m/m%-kal), ami nem nevezhető szignifikánsnak.

A katalizátorok használatával célom elsődlegesen a szennyezőanyag tartalom eloszlásának kedvező irányba történő megváltoztatása volt. A kapott termékek szennyezőanyag tartalmát a 4.4. Táblázatban adtam meg. Mivel sem a gyári HDPE kiiindulási anyag sem annak termékei nem tartalmaztak heteroatomokat, ezért a táblázatban csak a motorolajos flakon hulladékból nyert termékek szennyezőanyag tartalmát tüntettem fel.

4.4. Táblázat– A termékek szennyezőanyag tartalma, mg/kg

	Gőzfázisú érintkeztetés					Folyadékfázisú érintkeztetés				
	Termikus	Y-zeolit	HZSM-5	CoMo	NiMo	Termikus	Y-zeolit	HZSM-5	CoMo	NiMo
Gáz, ppm										
S	2245	1475	1987	2429	2932	2068	1665	1877	2205	2544
N	669	444	502	533	660	596	548	511	540	603
Cl	2349	1723	2310	2399	2749	2021	1766	2208	2487	2519
Folyadék, ppm										
S	478	325	387	344	306	418	277	345	292	255
N	215	129	172	85	135	186	111	153	78	110
Cl	711	377	391	116	242	702	365	381	148	259
Ca	18	14	15	20	18	13	15	16	14	18
Zn	50	55	62	46	53	59	64	48	50	61
Ti	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
P	102	92	86	83	79	117	108	99	96	93
Co	99	95	107	92	99	87	93	90	98	88
Mo	21	25	17	18	20	22	29	23	22	19
Maradék, ppm										
S	699	403	482	588	578	719	769	829	689	723
N	588	472	458	547	530	612	828	854	767	740
Cl	559	402	461	879	804	586	732	781	873	884
Ca	279	304	226	230	227	297	355	384	303	312
Zn	977	1004	823	871	825	1043	1299	1400	1089	1172
Ti	177	180	136	148	150	191	244	268	195	200
P	613	624	479	509	490	640	785	836	667	681
Co	374	388	312	315	287	348	377	284	355	324
Mo	107	111	100	96	91	125	132	147	121	126

Az adatokból kitűnik, hogy a gázokban és a folyadékokban a kén, nitrogén, klór és foszfor szennyeződések voltak jelen nagyobb mennyiségben. A gázok ezeket a komponenseket leginkább szervetlen vegyületek (HCl, HCN, NH₃, H₂S), míg a folyadékok heteroatom tartalmú szerves molekulák formájában tartalmazták [14]. A fémek legnagyobb része a maradékokban dúsult fel, habár a folyadékokban is kimutatható volt nyomokban fémszennyeződés. A katalizátorok elsősorban a folyadéktermékek kén, nitrogén, klór és foszfortartalmára voltak hatással és az is látszik, hogy a katalizátorok alkalmazásának módja nem befolyásolta jelentősen a heteroatomok eloszlására gyakorolt hatásukat. Amennyiben a katalizátor a termékfázissal érintkezett, a termékek kén, klór, nitrogén és foszfor tartalmában sorrendben 19-36 m/m%, 45-84 m/m%, 20-60 m/m% és 10-23 m/m% csökkenés volt megfigyelhető. Ugyanezek az értékek a katalizátorok olvadásfázissal történő érintkeztetése esetében a következőképpen alakultak: a kéntartalom 17-39 m/m%-kal, a klórtartalom 46-79 m/m%-kal, a nitrogéntartalom 18-58 m/m%-kal, a foszfortartalom pedig 8-21 m/m%-kal csökkent. A folyadéktermékek esetében a kéntartalom csökkentésében a leghatékonyabb mindkét érintkeztetési mód esetében a Ni-W és az Y-zeolit katalizátorok voltak, a klórtartalmat és a nitrogéntartalmat leginkább a HZSM-5, a foszfortartalmat pedig a Ni-Mo és Ni-W katalizátorok befolyásolták kedvező irányba.

Az alkalmazott katalizátorok a szennyeződések termékekben való eloszlására is hatással voltak. A folyadéktermékekben a heteroatom tartalom csökkent, a szennyeződések tehát minden esetben a gáz- és maradéktermékbe kerültek át, ezért ezekben a termékekben megnőtt a szennyezőanyagok mennyisége. Ez azonban mindenképpen kedvező eredménynek tekinthető, hiszen a gázokból adszorbensek segítségével, a maradékból pedig a kokszszerű termék kiszűrésével a szennyeződések nagy része eltávolítható.

Az alkalmazott katalizátorok tehát javulást eredményeztek a szennyezőanyagok eloszlásában, azonban fontos tudni azt is, hogy katalitikus hatásuk következtében érték-e el eredményt, vagy pedig egyszerűen csak adszorbensként viselkedtek, hiszen ez jelentősen befolyásolhatja élettartamukat és regenerálhatóságukat. Ezért megvizsgáltam a használt katalizátorok felületét. A katalizátorokat csak abban az esetben tudtam használat után megvizsgálni, amennyiben azt külön ágyként helyeztem el, hiszen ha azokat a kiindulási anyaghoz keverve alkalmaztam, a maradéktól csak a koksszal együtt tudtam elválasztani, a koksztól azonban már nem tudtam különválasztani a katalizátort. A *VIII. Mellékletben* a friss és a gőzfázisú érintkeztetéssel végzett krakkolás használt katalizátorainak pásztázó elektronmikroszkópos felvételei, a *4.5. Táblázatban* pedig az ezekhez tartozó EDAX eredmények szerepelnek.

A *VIII. Mellékletben* jól látszik, hogy a használt katalizátorok felületén jelentős kokszerakódás volt a krakkolás után. Ezt mutatják az EDAX eredmények is. A *4.5. Táblázatból* azonban az is kiderül, hogy a szénlerakódáson kívül az egyéb szennyeződések mennyisége a katalizátorok felületén csak elenyésző volt (habár a Ni-W katalizátor felületén kevés kénszennyeződés volt megfigyelhető).

Ebből tehát arra lehet következtetni, hogy az alkalmazott katalizátorok nem elsősorban adszorbensként viselkedtek, és a különböző szennyeződések nem a felületükön kötődtek meg, hanem azoknak elsősorban a megoszlását változtatták meg a különböző termékfrakciók között. Ez pedig mindenképpen előnyösnek tekinthető. A táblázat adatai szerint a felületre rakódott kokszt ugyanakkor leégetéssel eltávolítható, ezáltal lehetőség van a katalizátorok regenerálására.

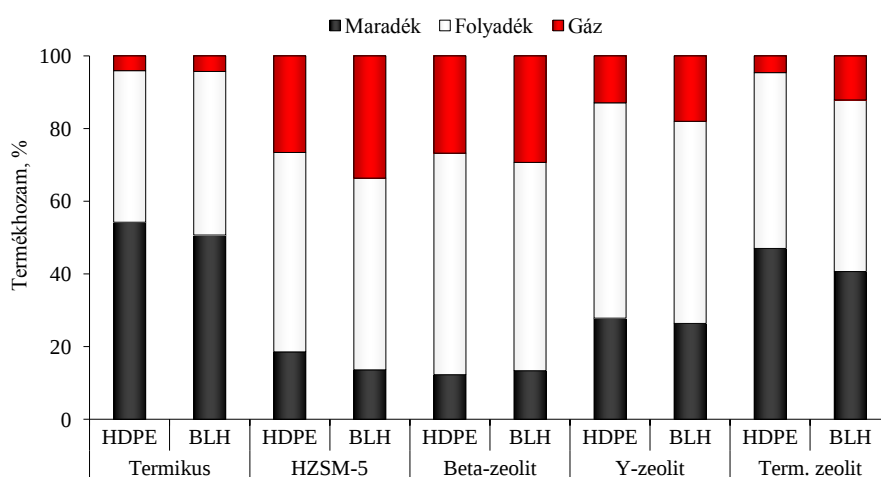
4.5. Táblázat– A katalizátorok felületének EDAX eredményei, %

	Y-zeolit			HZSM-5			Ni-Mo			Ni-W		
	Friss kat.	HDPE	MOF2	Friss kat.	HDPE	MOF2	Friss kat.	HDPE	MOF2	Friss kat.	HDPE	MOF2
C	<0,1	2,2	2,6	<0,1	3,9	4,2	<0,1	2,9	3,0	<0,1	3,4	2,8
O	48,0	47,6	43,4	48,4	48,8	48,2	45,0	47,5	42,3	31,5	36,1	37,2
Al	6,9	7,1	7,3	4,5	4,6	4,3	28,8	28,9	27,1	21,2	21,7	21,3
Si	41,6	40,1	43,3	47,1	42,7	43,3	<0,1	<0,1	0,4	14,0	14,8	14,2
P	2,7	2,3	2,8	<0,1	<0,1	<0,1	5,1	5,3	5,1	0,3	0,2	0,6
S	0,4	0,4	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	0,3	0,5
Ca	0,4	0,3	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mo	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	17,2	12,4	18,7	<0,1	<0,1	<0,1
Ni	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,9	2,7	3,4	6,4	4,2	4,8
W	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	26,3	19,3	18,6
Cl	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fe	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

4.1.2.2 *Biológiailag lebomló műanyag hulladékok krakkolása és katalizátorok hatásának vizsgálata*

A biológiai bomlást segítő adalékokat tartalmazó műanyagok (BLH alapanyag) hőbomlásának vizsgálatakor céltom annak felderítése volt, hogy amennyiben krakkoláskor a kiindulási anyag ilyen komponenseket tartalmaz, azok mennyire befolyásolják és milyen irányba változtatják a krakktermékek hozamait és összetételét. Ennek azért van jelentősége, mert a biológiai lebomló műanyagokat nem gyűjtik külön. A műanyagok lebomlást segítő adalékainak krakkolásra gyakorolt hatásának vizsgálatára lakossági begyűjtésből származó biológiai lebomló kiindulási anyagokat alkalmaztam, melynek összetételét FTIR spektroszkópia segítségével határoztam meg. A biológiai lebomlást segítő adalék termikus degradációra gyakorolt hatását úgy vizsgáltam, hogy hasonló összetétellel (20% LDPE + 80% HDPE) rendelkező, biológiai lebomlást segítő adalékot nem tartalmazó modell kiindulási anyag termikus és termo-katalitikus krakkolását is elvégeztem. Az alkalmazott modellvegyület komponenseit úgy választottam meg, hogy azok MFI értékei közel azonosak legyenek, mint a BLH kiindulási anyagé. A hozamokban tapasztalt eltéréseket emiatt nem a műanyagok szerkezetének, típusának, vagy átlagos molekületömegeinek különbsége okozta. A termékek szennyezőanyag tartalmának csökkentésére „közbenső kezelést” alkalmaztam. Mivel a katalizátorok kétféle érintkeztetési módjának szennyezőanyag tartalomra gyakorolt hatása közel azonos volt, de a folyadékfázisú esetében az illékonytermék hozamok növekményei jóval nagyobbak voltak, ezért a többi kiindulási anyag esetében ezt az érintkeztetési módot vizsgáltam tovább. A kísérletek során HZSM-5, β -zeolit, Y-zeolit és természetes zeolit katalizátorokat alkalmaztam, és a hőbontási kísérleteket a 450 cm³ hasznos térfogattal rendelkező szakaszos reaktorban végeztem. Mivel előzetes vizsgálatok szerint a kiindulási anyag heteroatom tartalma nem volt túlságosan magas, ezért a kísérletekhez nem alkal-

maztam a reaktor szerkezeti anyagának megóvására szolgáló betét perselyt. A kiválasztott katalizátorok széles körben alkalmazott krakkoló katalizátorok. A katalizátorok kiválasztásánál fő célom annak vizsgálata volt, hogy a biológiailag lebomló műanyag hulladékok krakkolását hogyan befolyásolják ezek a katalizátorok, hatással vannak-e a szennyezőanyag tartalomra, és ha igen, milyen mértékben. A természetes zeolit katalizátort azért alkalmaztam, mert szerettem volna egy valószínűleg kevésbé aktív, ámde jelentősen kisebb költségű katalizátor hatékonyságát is megvizsgálni. Minden alkalommal 50 g kiindulási anyagból indultam ki, a termo-katalitikus esetekben pedig 5% katalizátort alkalmaztam. A 460°C-os hőmérsékletet azért választottam az enyhe krakkolási kísérletek reakcióhőmérsékletéül, mert, az ipari alkalmazásban a magas hőmérséklet tartása jelenős költségtényező. Ezen kívül a kőolajipari konverziós technológiák számára a maradék is értékes termék. Emiatt nem volt cél az illékony termékek minden feltétel nélküli növelése, inkább az alkalmazott hőmérséklet és a termékeloszlás optimalizálására törekedtem. A biológiai lebomlást segítő adalékot nem tartalmazó (a továbbiakban „gyári”) kiindulási anyag és a biológiailag lebomló hulladék kiindulási anyagok termikus és termo-katalitikus krakkolása során kapott termékhozamokat a 4.18. ábra szemlélteti.



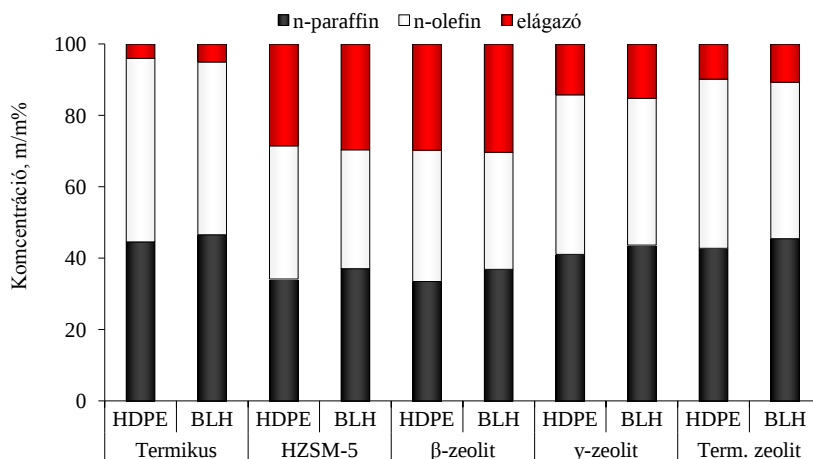
4.18. ábra – A termékhozamok alakulása

A kapott eredmények alapján elmondható, hogy a biológiailag lebomló hulladékból nagyobb mennyiségű illékonytermék keletkezett, mint a gyári kiindulási anyag esetében. Az illékonytermék hozam gyári kiindulási anyag krakkolásakor 45,8 m/m% volt, míg a biológiailag lebomló kiindulási anyag esetében 49,3 m/m%. Az illékonytermék hozamokban tapasztalt különbség azzal magyarázható, hogy a biológiai lebomlást segítő adalékok elősegíthették az alap polimerlánc C-C kötéseinek hasadását. Korábbi eredmények alapján más kutatók is hasonló eredményre jutottak [86]. A biolebomló műanyagok jelenléte a krakkolás hozamadatait tekintve előnyös, mivel ezáltal ugyanolyan körülmények között növekszik az illékony termékek hozama.

A termikus és a termo-katalitikus kísérletek eredményeit összehasonlítva jól látszik, hogy a katalizátorok illékonytermék növelő hatását a biolebomlást segítő adalék csak kismértékben rontotta. A termékhozamokat mindkét kiindulási anyagnál a β -zeolit katalizátor befolyásolta a legnagyobb mér-

tétkben. Alkalmazásával az illékonytermék hozam gyári kiindulási anyag esetében 41,9 m/m%-kal, biolebomló kiindulási anyag esetében pedig 37,3 m/m%-kal volt nagyobb, mint termikus esetben. A legkisebb illékonytermék hozam növekedés a természetes zeolit alkalmazása során volt megfigyelhető: 7,2 m/m% és 10,0 m/m% a gyári kiindulási anyag és a biolebomló műanyagok esetében. A legnagyobb gázhozamot (26,6 m/m% és 33,6 m/m%) a nagy savassággal rendelkező HZSM-5 és β -zeolit (25,8 m/m% és 31,3 m/m%) katalizátorokkal lehetett elérni. Az alkalmazott katalizátorok a gázhozam növelésében a következő sorrendet mutatták mindkét kiindulási anyagnál: HZSM-5 > β -zeolit > Y-zeolit > természetes zeolit, míg a folyadéktermék mennyiségére gyakorolt hatékonyságuk sorrendje az β -zeolit > Y-zeolit > HZSM-5 > természetes zeolit volt. A katalizátorok termékhozamokra gyakorolt eltérő hatását azok pórusszerkezetével (mikropórusos és makropórusos felületek) lehet összefüggésbe hozni. Mivel a legnagyobb mikropórusos felülettel a HZSM-5 és β -zeolit katalizátorok rendelkeztek, emiatt ezek voltak a leghatékonyabbak a gázhozam növelésében.

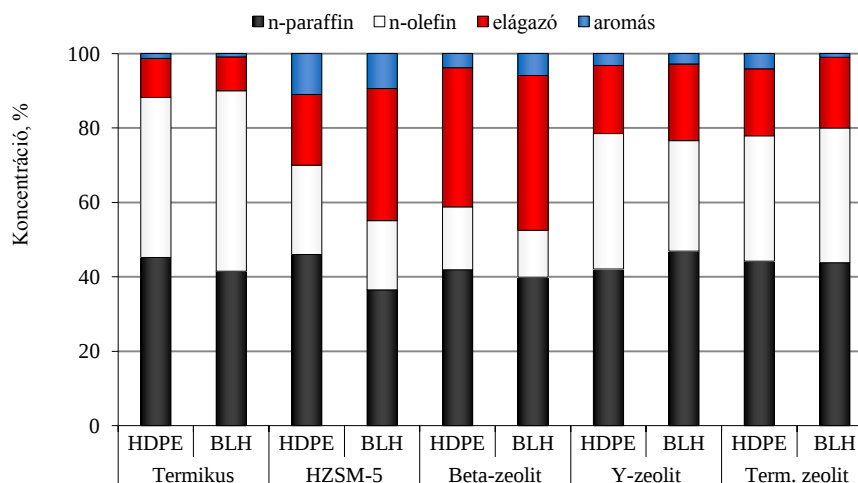
A termékek összetételét gázkromatográfiás elemzéssel határoztam meg. Az eredményeket a IX. *Melléklet* foglalja össze. A gáztermékek minden esetben a C_1 - C_5 szénatomszám tartományba estek és legnagyobb részben (>70 m/m%) C_2 , C_3 és C_4 szénhidrogéneket tartalmaztak. A gáztermékek szénatomszám-eloszlásai meglehetősen hasonlóak voltak. Arra sem a kiindulási anyag típusa sem pedig az alkalmazott katalizátorok, vagy a hőmérséklet nem volt jelentős hatással, különbségek leginkább a gáztermékek szénhidrogén-összetételében mutatkoztak. Ezeket a 4.19. ábra foglalja össze.



4.19. ábra – A gáztermékek szénhidrogén-összetétele

Az ábrán jól látszik, hogy a gáztermék a termikus esetekben leginkább n-paraffin és n-olefin szénhidrogénekből állt, elágazó szénhidrogéneket csak igen kis mennyiségben tartalmazott. Katalizátorok alkalmazásával mindkét kiindulási anyagnál jelentősen növekedett az elágazó szénhidrogének koncentrációja (leginkább a HZSM-5 és a β -zeolit katalizátorok voltak hatékonyak). A legkisebb izomerizáló hatékonysággal a természetes zeolit katalizátor rendelkezett. Fontos megjegyezni, hogy a gázokban a n-paraffin/n-olefin arány és az elágazó szénhidrogének koncentrációja a két kiindulási anyag esetében eltérő volt. A termo-katalitikus krakkoláskor a n-paraffin/n-olefin arányok a gyári ki-

indulási anyag esetében 1 alattiak (0,89-0,95), míg biolebomló kiindulási anyag esetében 1 felettiek (1,04-1,13) voltak. Amennyiben a biolebomló kiindulási anyagot termikusan krakkoltam, 0,95; gyári kiindulási anyag krakkolásakor pedig 0,89 körüli n-paraffin/n-olefin arányt mértem a gázokban. Az elágazó szénhidrogének koncentrációja (főként az i-butáné) is magasabbnak bizonyult a gázokban, ha a kiindulási anyag biológiailag lebomló volt. A telítési és izomerizációs folyamatokra a legnagyobb hatást a β -zeolit és HZSM-5 katalizátorok gyakorolták. A folyadékok csoportösszetételét a 4.20. ábra szemlélteti.

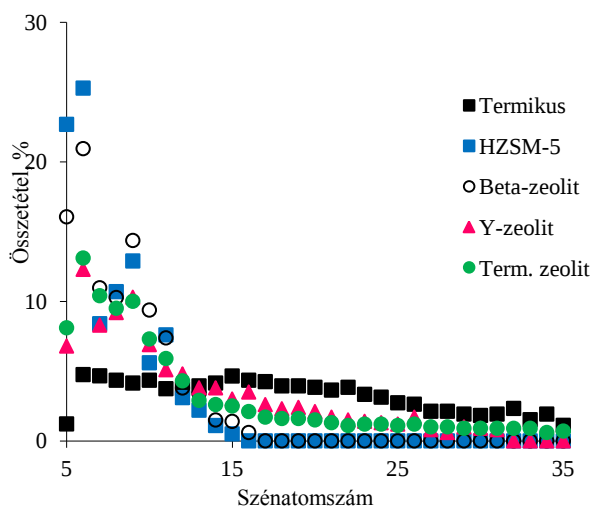


4.20. ábra – A folyadéktermékek szénhidrogén-összetétele,

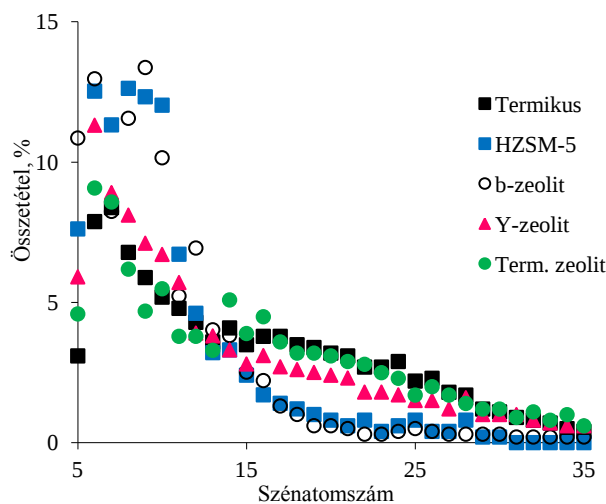
A termikus krakkolás folyadéktermékei főként n-paraffinokból és n-olefinekből álltak. A folyadéktermékek aromástartalma termikus esetben 1,6 m/m% alatti volt. A termo-katalitikus krakkolás folyadékmintáiban az elágazó és aromás szénhidrogének mennyisége jelentősen növekedett. Ez a növekedés a biológiailag lebomló műanyagok esetében nagyobb mértékű volt, mint a gyári kiindulási anyagnál. Az aromás, elágazó és n-olefin szénhidrogének mennyisége a gyári kiindulási anyag krakkolásakor a 3,2-9,6 m/m%; 18,0-37,4 m/m% valamint 16,9-36,4 m/m% tartományokban változott. Ezzel szemben a biológiai lebonthatóságot segítő adalékot tartalmazó műanyagokból származó folyadéktermékekben termo-katalitikus krakkolásakor 2,8-9,4 m/m% aromás 19,0-41,6 m/m% elágazó szénhidrogén és 12,6-36,2 m/m% telítetlen egyenes láncú szénhidrogén tartalmú termékek keletkeztek. A legtöbb aromás a HZSM-5 katalizátor alkalmazásakor keletkezett, míg a vázizomerizációra nézve a legnagyobb aktivitást a β -zeolit (Si/Al=45,2) mutatta. Az elágazó szénhidrogének koncentrációja gyári kiindulási anyag e katalizátoron végzett krakkolásakor 37,8 m/m% volt, míg biolebomló kiindulási anyag használatkor 41,6 m/m%. Ez egybevág más kutatók által bemutatott eredményekkel. Sirokman és munkatársai a HZSM-5 aromatizációs aktivitásáról számoltak be pentán, míg Sharrah és munkatársai polietilén kiindulási anyag alkalmazásakor [178-179]. A folyadéktermékek összetételére a legkisebb hatást a természetes zeolit gyakorolta. Ekkor az aromások 4,1 és 1,0 m/m%-ban, az elágazó szénhidrogének 18,0 és 19,0 m/m%-ban, a n-olefinek pedig 33,7 és 36,2 m/m%-ban voltak jelen a gyári és biolebomló kiindulási anyagokból származó folyadéktermékekben. A nagyobb Si/Al aránnyal

rendelkező katalizátorok nagyobb mértékben voltak képesek elősegíteni az izomerizációs reakciókat. Másrésről azonban a katalizátor amorf része is segítette az izomerizációs és aromatizációs reakciókat. A n-olefinek koncentrációját tekintve különböző értékek adódtak a két vizsgált kiindulási anyag esetében, mert a biolebomló kiindulási anyagból származó folyadékokban kisebb mennyiségben voltak jelen egyenes láncú telítetlen szénhidrogének. Ahogy a 4.21 és 4.22 ábrákon is látszik, a folyadéktermékek minden esetben a C_5 - C_{35} közötti szénatomszám tartományba estek. Az ábrán jól látszik, hogy a termikus esetekben széles eloszlást lehetett megfigyelni. A biológiailag lebomló kiindulási anyagnál a termikus kísérlet valamivel könnyebb folyadékterméket adott.

A katalizátorok elősegítették a β -hasadási reakciókat, mely a könnyebb komponensek magasabb koncentrációjában nyilvánult meg. A C_5 és C_9 közötti szénhidrogének HZSM-5 katalizátor alkalmazásával 79,9 m/m%-ot, míg természetes zeolit alkalmazása esetén 51,1 m/m%-ot képviseltek a gyári kiindulási anyagok krakkolásakor, míg ezek a szélsőértékek a biológiailag lebomló kiindulási anyag esetében 57,0 m/m% (β -zeolit) és 33,1 m/m% (természetes zeolit) voltak. Ez azt jelenti, hogy a gyári kiindulási anyag krakkolásakor nagyobb arányban keletkeztek könnyebb szénhidrogének, mint biolebomló kiindulási anyag krakkolásakor és a katalizátorok hatékonysága is nagyobb volt a gyári kiindulási anyag alkalmazásakor, emiatt például a folyadéktermékek sűrűsége is csökkent. A C_5 és C_9 közötti szénhidrogének koncentrációja ugyanis a tisztán termikus esetekben a 19,1 m/m% és 32,0 m/m% volt a gyári és a biolebomló kiindulási anyagoknál.



4.21. ábra – A folyadéktermékek szénatomszám eloszlása, biológiai lebomlást segítő adalékot nem tartalmazó kiindulási anyag



4.22. ábra - A folyadéktermékek szénatomszám eloszlása, biológiai lebomlást segítő adalékot tartalmazó kiindulási anyag

A katalizátorok C_5 - C_9 szénhidrogénekre vonatkoztatott szelektivitása a következő sorrendet mutatja: HZSM-5 > β -zeolit > természetes zeolit > Y-zeolit. Érdekes módon a HZSM-5 és β -zeolit katalizátorok hatékonysága a biológiailag lebomló kiindulási anyag esetében sokkal alacsonyabb volt, mint a másik kiindulási anyagé.

A termékek szennyezőanyag tartalmát különböző analitikai módszerekkel vizsgáltam, mely eredményeit a 4.6. Táblázat mutatja.

4.6. Táblázat– A termékek szennyezőanyag tartalma, mg/kg

		S	N	Cl	Ca	Ti	Co	K	Cr	P
Gáztermék	Termikus	25	77	182	-	-	-	-	-	-
	HZSM-5	34	83	211	-	-	-	-	-	-
	β -zeolit	37	88	227	-	-	-	-	-	-
	Y-zeolit	32	86	213	-	-	-	-	-	-
	Természetes zeolit	18	78	180	-	-	-	-	-	-
Folyadéktermék	Termikus	12	67	45	79	41	32	27	21	53
	HZSM-5	13	60	18	37	23	16	<10	<10	<10
	β -zeolit	<10	53	<10	24	21	<10	<10	12	<10
	Y-zeolit	<10	32	11	29	26	<10	<10	11	19
	Természetes zeolit	<10	34	<10	55	33	21	13	16	28
Maradék	460°C	14	50	52	175	362	85	25	241	55
	HZSM-5	<10	39	41	127	173	34	19	114	41
	β -zeolit	<10	38	37	118	193	29	17	130	45
	Y-zeolit	10	36	40	121	159	36	19	137	44
	Természetes zeolit	11	42	42	139	147	38	23	126	39

A gyári HDPE/LDPE kiindulási anyagból származó termékek nem rendelkeztek mérhető heteroatom tartalommal, így a táblázatban csak a biológiai lebonthatóságot segítő adalékot tartalmazó kiindulási anyag krakktermékeinek szennyezőanyag tartalmait szerepeltetjük. Azok S, N, Cl, P, Ca, K, Co, Ti, és Cr szennyeződések tartalmazzák. Az átmenetifémek ugyanis tipikus összetevői a műanyagokban alkalmazott bio- vagy fotolebonthatóságot segítő és más egyéb tulajdonságokat módosító adalékoknak, töltőanyagoknak és színezőanyagoknak. A gáztermékekben szennyeződésként kén, klór és nitrogén volt jelen, melyek koncentrációja a HZSM-5, β -zeolit és Y-zeolit katalizátorok esetében volt a legmagasabb. Ezek a katalizátorok a S, N és Cl koncentrációját a termikus esetekben mért 22-27 m/m%; 68-77 m/m% valamint 174-189 m/m%-ról 32-37 m/m%; 83-88 m/m% valamint 211-227 m/m%-ra voltak képesek növelni. A katalizátorok közül a β -zeolit mutatta a legnagyobb hatást a gázok szennyezőanyag tartalmának növelésében. A folyadéktermékek és maradékok esetében viszont a katalizátorok csökkentették a szennyezőanyagok koncentrációját a termikus esetekhez képest. Az eredmények azt mutatják, hogy a katalizátorok alkalmazása előnyösnek bizonyult a folyadék és maradék termékek szennyezőanyag tartalmára nézve. A folyadéktermékek kén, nitrogén, klór és foszfortartalmában több mint 8,5%, 48,9, 75,0% és 71,1% csökkenést okoztak, ami azt jelentette, hogy a kén, klór és foszfortartalom 10 mg/kg alá csökkent. A folyadéktermékek szennyezőanyag tartalmának csökkentésében a leghatékonyabbak a β -zeolit és Y-zeolit katalizátorok voltak. A katalizátorok alkalmazása tehát előnyösnek bizonyult a termékek szennyezőanyag tartalom eloszlására, hiszen a legnagyobb problémát okozó „illékony” szennyezőanyagok (pl. S, Cl, N) egy részét képesek voltak a folya-

dék (és a maradék) termékekből a gáztermékekbe vinni, melyekből a heteroatom tartalmú vegyületek könnyebben távolíthatók el.

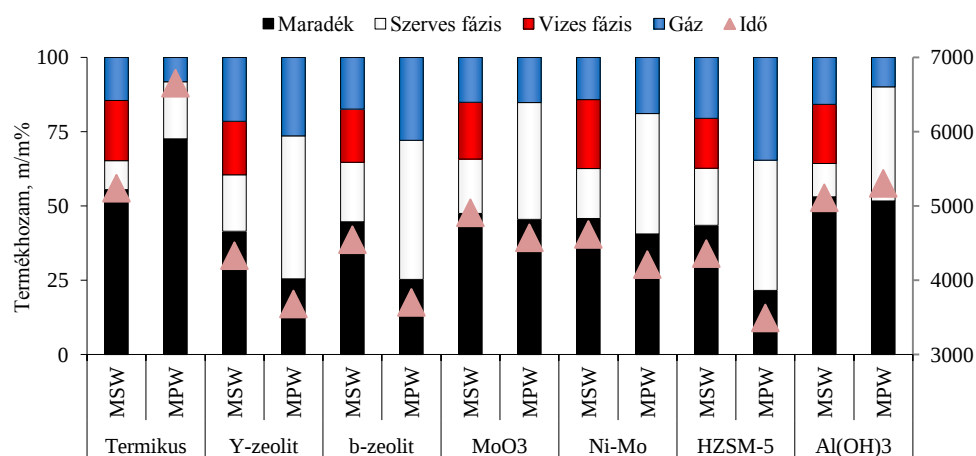
A friss és használt katalizátorok morfológiai vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal történt. A mikroszkópos felvételek a *X. Mellékletben* láthatók. A HZSM-5, β -zeolit és természetes zeolit katalizátorok finom por alakúak voltak, míg az Y-zeolit katalizátor nagyobb szemcsemérettel és viszonylag szűk szemcseméret eloszlással rendelkezett. A felvételek alapján a krakkolási kísérletek után a használt katalizátorok felületén kokszerakódás volt megfigyelhető, főként a biológiailag lebomló kiindulási anyag krakkolásából származó használt katalizátorokon. A biológiai lebomlást segítő adalékot tartalmazó kiindulási anyag krakkolásából származó használt katalizátorokról készült felvételeken ugyanis nagyobb agglomerátumok látszanak. Az ábrákon az is megfigyelhető, hogy a finom por alakú katalizátorok felületén sokkal nagyobb mennyiségű volt a kokszerakódás, mint a nagyobb átlagos szemcsemérettel rendelkező katalizátor felületén.

4.1.2.3 Papír és egyéb szervesanyag tartalmú műanyag hulladékok krakkolása

Mivel a műanyag hulladékok, és az egyéb komponensek (papír, növényi hulladék, fa stb.) szétválogatása viszonylag körülményes és költséges folyamat, ezért nagyon fontos, hogy azok milyen módon befolyásolják a műanyag hulladék degradációja során lejátszódó folyamatokat. (Az irodalom e hulladékokat MSW vagy RDF rövidítésekkel azonosítja.) Ezért munkám során lakossági begyűjtésből származó papír és egyéb szervesanyag tartalmú műanyag hulladék (MSW) krakkolását is elvégeztem, majd az eredményeket (a termékhozamokat és a termékek összetételét) összehasonlítottam az MSW hulladék műanyag komponenseinek (MPW) krakkolásakor kapottakkal. Az alapanyagválasztás gyakorlati megfontolásokon alapult. A kísérletek fő célja ugyanis annak vizsgálata volt, hogy milyen hatásai lehetnek a krakktechnológiába esetlegesen bekerülő szerves szennyeződéseknek a termékhozamokra és a termékek összetételére nézve. A termékjellemzők javítása (elsősorban a termékek szennyezőanyag tartalmának csökkentése) érdekében katalitikus hatású anyagokat alkalmaztam: Y-zeolit, β -zeolit, HZSM-5, MoO_3 , Ni-Mo katalizátor és $\text{Al}(\text{OH})_3$. Az első három katalizátor széles körben alkalmazott krakkoló katalizátor, melyek hatékonyságát azonban eddig csak műanyag modellvegyületek és hulladékok krakkolásában vizsgálták. Szerves szennyeződést tartalmazó lakossági szilárd hulladékok krakkolására gyakorolt hatásokról viszonylag kevés adat áll rendelkezésre. A Mo-tartalmú katalizátorok az olajiparban széles körben alkalmazott hidrogénező katalizátorok, melyeknek a termékek szénhidrogén-összetételére valamint a heteroatom-tartalomra gyakorolt esetleges kedvező hatását kívántam vizsgálni. Az $\text{Al}(\text{OH})_3$ katalizátort bázikus jellege miatt alkalmaztam, a savas karakterű komponensek mennyiségének csökkenésére számítva a folyadéktermékben. A krakkolási kísérleteket 450 cm^3 térfogatú reaktorban végeztem, 50 g kiindulási anyag alkalmazásával. A reaktorban a szerkezeti anyag védelme miatt betét perselyt is használtam. A termikus és termo-katalitikus kísérleteket egyaránt 500°C -on végeztem. A katalizátor koncentrációja 10 m/m% volt. A papír és egyéb szervesanyag tartalmú hulladékok krakkolásakor a keletkező kétfázisú folyadékterméket (szénhidrogén és víz) együtt

gyűjtöttem össze, majd választótölcsérben választottam szét a két fázist. A folyadéktermékek szerves részének összetételét GC/MS vizsgálatokkal elemezték a törökországi Andalou Egyetemen.

A két különböző kiindulási anyag krakkolásának termékhozamai a 4.23. ábrán láthatóak.



4.23. ábra – A krakkolás termékhozamai, (3000 másodperc után) és a teljes krakkoláshoz szükséges idő

Ahogy az az ábrán is látszik, az MSW krakkolásakor gáz, vizes és szerves fázisból álló folyadék, valamint nehézzolajból és kokszból (illetve a termo-katalitikus esetekben a használt katalizátorból) álló maradék termékeket kaptam. Amennyiben csak a műanyag részt krakkoltam, a folyadéktermék nem tartalmazott vizes fázist. Az oszlopdiagramokon a 3000 másodperces reakcióidő után kapott hozamok láthatók, míg a háromszögek a teljes krakkolódáshoz szükséges reakcióidőt mutatják (ekkor már nem keletkeznek illékonytermékek és a termékhozamok sem változnak). Utóbbiak jelentős eltéréseket mutatnak. Az MSW termikus krakkolódásához 5240 másodperc volt szükséges, amennyiben a krakkolás katalizátorok alkalmazásával történt, ez az idő 4330 és 5110 másodperc közé csökkent. A teljes krakkolódáshoz szükséges időben az Y-zeolit katalizátor okozta a legnagyobb csökkenést, mely 910 másodperces (17,3%) csökkenést jelentett MSW kiindulási anyag esetén a termikus esethez képest. Az ábrán az is jól látszik, hogy az MPW teljes degradációjához a termikus esetekben több idő kellett, mint amikor az papírt és egyéb szerves komponenseket is tartalmazott. Termikus krakkoláskor ez az idő 6650 s volt. A papír és egyéb szervesanyag tartalmú hulladékok termo-katalitikus krakkolásakor azonban több idő kellett a teljes hőbomláshoz, mint a műanyag kiindulási anyag használatakor. Így például MSW kiindulási anyagot alkalmazva 4330, 4545 és 4360 másodperc volt a teljes reakcióidő Y-zeolit, β -zeolit és HZSM-5 katalizátorok jelenlétében. Ezzel szemben MPW krakkolásakor ugyanezek az értékek 3680, 3700 és 3495 másodpercre módosultak. Fontos azonban megjegyezni, hogy más kutatócsoportok MSW és biomassza krakkolásakor a katalizátorok nagyobb aktivitásáról számoltak be, amennyiben a reaktorban a cellulóztartalomtól keletkezett víz is jelen volt [87, 93, 97]. Yang és munkatársai az ásványi anyag tartalom hatását vizsgálták a biomassza krakkolása során. Azt tapasztalták, hogy KCl, Na₂CO₃, Al₂O₃ és Fe₂O₃ szárazon történő hozzáadásakor nem történt változás a termékhozamokban. Az ásványi anyagok vízzel való előzetes kezelése azonban jelentős mértékben befolyásolta a termékhozamokat és a termékek összetételét is. Az általam alkalmazott körülmények között a katali-

zator aktivitáscsökkenése - a szennyeződések következtében - erőteljesebbnek bizonyult, mint a víz jelenléte következtében fellépő az aktivitásnövekedés. A kiindulási anyag nedvességtartalma 5,2 m/m% és 0,9 m/m% volt az MSW és MPW kiindulási anyagok esetében. Mivel a cellulóztartalmú hulladék elég magas (19,5 m/m%) oxigéntartalommal rendelkezett, a termékben vizes fázis is jelen volt, mely 16,8 és 23,2 m/m% között változott. Ez a kiindulási anyag nedvességtartalmából és a bomlási reakciókban keletkezett vízből adódott. A műanyag krakkolás folyadékterméke egyfázisú, homogén volt és nem tartalmazott vizet.

Sharypov és munkatársai pl. biomassa és szintetikus polimerek együttes krakkolásakor a biomassa és a műanyagok között szinergikus hatást figyeltek meg. Az együttes krakkolás első lépésében a papír és a szervesanyag bomlása már alacsonyabb hőmérsékleten megindult és szabadgyököket eredményezett, melyek a szintetikus polimerek láncainak β -hasadását indítják meg. Ezekben a reakciókban paraffinok, karbonil és hidroxil csoportot tartalmazó vegyületek és aromások képződhetnek. Esetemben a legtöbb víz Ni-Mo katalizátor, míg a legkevesebb a HZSM-5 jelenlétében keletkezett.

Az alkalmazott katalizátorok hatása leginkább a maradékhozam csökkentésében nyilvánult meg. A termo-katalitikus kísérletekben a termikus esetekhez képest megnőtt a folyadék és gázhozam is. A folyadéktermék hozamában a termikus esethez képest 14,9% ($\text{Al}(\text{OH})_3$) és 105,1% (β -zeolit) közötti növekmény adódott MSW kiindulási anyagot alkalmazva, míg ezek az értékek MPW esetében 293,9% ($\text{Al}(\text{OH})_3$) - 393,3% (Y-zeolit) voltak. A gázhozam növelésében a leghatékonyabb az Y-zeolit katalizátor volt (48,3%) MSW, míg a HZSM-5 katalizátor 138,6% növekményt okozott MPW kiindulási anyagot használva. A katalizátorok eltérő hatékonyságának magyarázata az eltérő pórusszerkezetükkel és BET felületükkel magyarázható. A katalizátorok mikropórusos és makropórusos felületi arányainak következtében különbségek adódtak abban, hogy az melyik termékfrakciónak a hozamára volt nagyobb hatással.

A gáztermékek összetételét és fűtőértékeit a 4.7. Táblázat mutatja be. A gáztermékek MSW kiindulási anyag krakkolásakor hidrogént, szén-monoxidot, szén-dioxidot és a C_1 - C_5 szénatomszám tartományba eső különböző szénhidrogéneket tartalmaztak, míg MPW degradációja során csak hidrogén és szénhidrogének alkották a gázterméket. A CO és CO_2 koncentrációja 20,4 m/m és 41,5 m/m% volt az MSW kiindulási anyagot termikusan krakkolva. A katalizátorok a CO-tartalmat csökkentették, míg a CO_2 mennyisége ezzel egyidejűleg növekedett. A CO és CO_2 képződéséért alapvetően a kiindulási anyag szerves komponensei felelősek. Ez az eredmény összhangban van más munkákkal is, melyek szintén nagy mennyiségű szén-monoxid és szén-dioxid keletkezéséről számoltak be, amennyiben a kiindulási anyag papírt is tartalmazott [87]. A szén-monoxid mennyiségének csökkenése és a szén-dioxid növekedése a vízgáz reakció ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$), és a Boudavard reakció ($\text{CO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$) lejátszódásával magyarázható.

4.7. Táblázat– A gáztermékek összetétele (%) és fűtőértéke (MJ/kg)

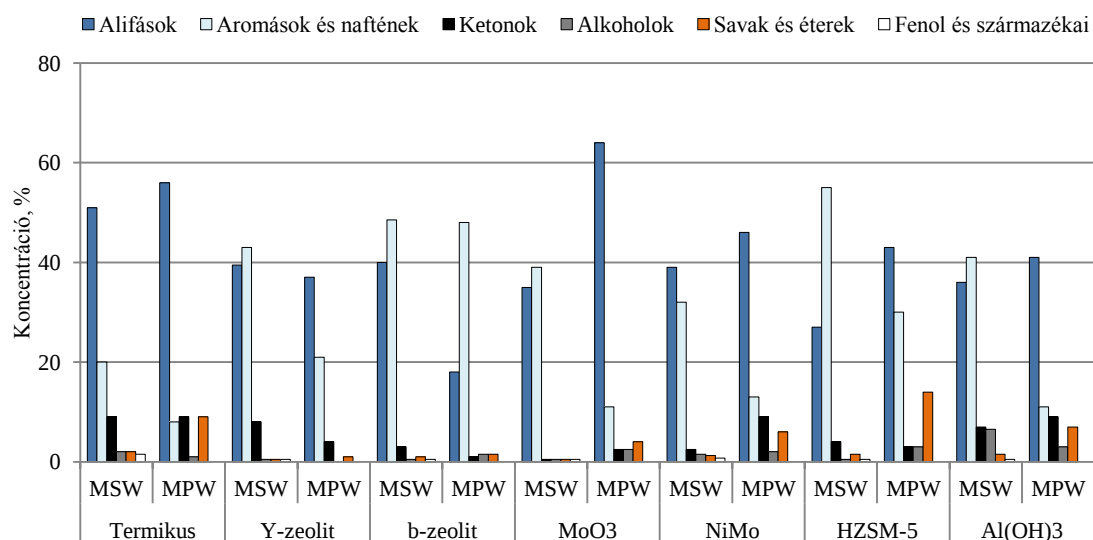
	Termikus krakkolás	Termo-katalitikus krakkolás					
		Y-zeolit	β-zeolit	MoO ₃	Ni-Mo	HZSM-5	Al(OH) ₃
MSW	H ₂	1,0	1,3	1,6	6,5	2,7	1,0
	CO	20,4	14,9	16,1	16,2	16,5	20,4
	CO ₂	41,5	43,7	42,1	44,5	43,9	42,6
	CH ₄	5,4	7,3	6,7	4,7	5,2	5,0
	C ₂ H ₄	4,9	4,5	4,7	5,0	5,4	4,5
	C ₂ H ₆	4,5	5,9	5,1	5,1	5,6	4,4
	C ₃ H ₆	4,6	4,3	4,1	4,2	4,0	3,9
	C ₃ H ₈	4,1	3,3	3,4	3,4	3,6	3,3
	C ₄ H ₈	3,7	2,2	2,0	2,0	1,9	1,5
	C ₄ H ₁₀	3,9	2,0	2,3	2,8	2,6	1,5
	i-C ₄ H ₁₀	0,5	7,3	8,2	1,3	4,9	9,7
	C ₅ H ₁₀	3,0	2,0	1,9	2,4	2,5	2,2
	C ₅ H ₁₂	2,4	1,3	2,0	2,0	1,2	1,2
Fűtőérték		18,4	20,3	20,6	23,1	20,5	18,0
MPW	H ₂	1,5	2,3	2,5	8,0	5,9	2,0
	CO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	CO ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	CH ₄	10,6	13,4	12,9	10,8	10,3	9,7
	C ₂ H ₄	10,5	9,4	9,9	10,5	9,8	9,5
	C ₂ H ₆	11,2	11,5	10,9	11,4	11,5	10,8
	C ₃ H ₆	12,0	9,5	9,8	11,1	10,3	9,9
	C ₃ H ₈	12,9	9,9	10,2	11,4	11,5	10,8
	C ₄ H ₈	12,4	9,4	10,5	10,8	10,5	10
	C ₄ H ₁₀	11,6	10,5	10,5	10,8	10,8	10,5
	i-C ₄ H ₁₀	4,0	15,2	14,6	6,2	10,8	18,8
	C ₅ H ₁₀	7,2	5,4	4,5	4,8	5,2	4,3
	C ₅ H ₁₂	6,2	3,5	3,9	4,0	3,4	3,7
Fűtőérték		47,4	48,1	48,2	52,3	50,7	47,3

A vizes fázis hozamát a leginkább a MoO₃ és a Ni-Mo katalizátorok befolyásolták, így ez a két katalizátor okozta a legnagyobb növekedést a gázok hidrogén és szén-dioxid tartalmában is. Ruppolo és munkatársai biomassza termikus krakkolásakor 400-600°C hőmérséklettartományban fluidágyas reaktorban [180] azt tapasztalták, hogy a nagyobb víz/kiindulási anyagarány kedvezett a vízgáz reakció lejátszódásának. Biomassza és szintetikus polimerek együttes hőbontásakor Ni- és Mg-oxidból valamint dolomitból előállított Ni-Al₂O₃ komplex katalizátorok és egyéb Ni-tartalmú katalizátorok voltak a leghatékonyabbak a gázösszetétel befolyásolásában és leginkább a (CO+CO₂)/szénhidrogén arányban okoztak változást [181-183]. Esetemben a (CO+CO₂)/szénhidrogén arány 1,628 volt, amennyiben a kísérleteket katalizátorok nélkül végeztem, míg katalizátorok alkalmazásával ez az érték a 1,359 (HZSM-5) és 1,704 (Al(OH)₃) tartományba esett. A katalizátorok legfontosabb hatásai a következők voltak: a gázok hidrogén-tartalmának növelése és a szénlánc vázizomerizációja (azaz az i-bután hozam növelése). A termikus kísérletekben az MSW kiindulási anyagból keletkezett gázok 0,97 m/m% és 0,54 m/m%, az MPW-ből keletkezett gázok pedig 1,5 m/m% és 4,0 m/m% hidrogént és i-butánt tartalmaztak. A hidrogén koncentrációja a termo-katalitikus esetekben 1,0 m/m% (HZSM-5, Al(OH)₃) és 6,5 m/m% (MoO₃), az i-bután koncentráció pedig 1,3 m/m% (MoO₃) és 9,7 m/m% (HZSM-5) közé esett az MSW esetében. Ha az MPW krakkógázainak összetételét vesszük szemügyre, ott a katalizátorok okozta változás sokkal erőteljesebb volt, mert 8,0 m/m%-os (MoO₃) hidrogén, sőt akár 18,7 m/m%-os (HZSM-5) i-bután koncentrációkat is el lehetett érni. Érdekes módon a szénváz

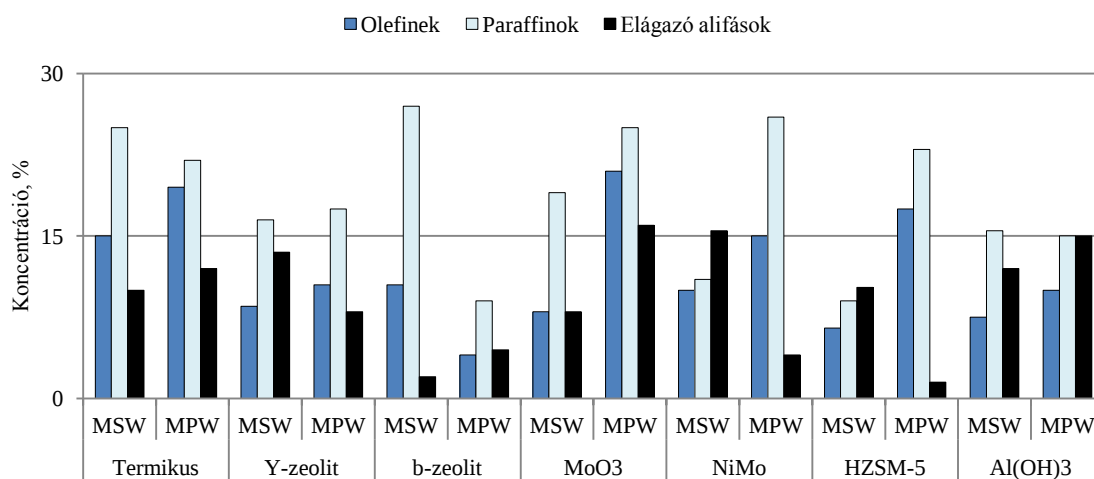
izomerizálásában a leghatékonyabb a HZSM-5 katalizátor, a műanyag kiindulási anyag krakkolásakor a hidrogén képződésének elősegítésére nézve a legkisebb aktivitást mutatta és fordítva. Mint azt többen is közölték már, a HZSM-5 katalizátor nagy szelektivitást mutat a paraffinok, olefinek és elágazó szénhidrogének képződésére nézve, és a gázhozamot is jelentősen képes növelni [181-182]. A gáztermék hidrogén/CO aránya is növekedett katalizátorok alkalmazásával. MSW termikus krakkolása esetén 0,047 volt, ami 0,643-ra emelkedett MoO_3 katalizátort alkalmazva. Az $\text{Al}(\text{OH})_3$ kevésbé volt hatékony a hidrogénkoncentráció növelésében (és a vízgáz reakció elősegítésében), mivel a H_2/CO arány csak 0,049 volt. MPW krakkolásakor a MoO_3 és Ni-Mo katalizátorok bizonyultak a leghatékonyabbnak a hidrogénképződésre nézve. Hidrogén ugyanis nem csak a vízgáz reakciókban keletkezik, hanem a szintetikus polimerekből képződött gyökök dehidrogénezése révén is [180-182].

A folyadékfrakciók GC/MS analízise során nyert összetételeket a *XI a.-d. Mellékletek* tartalmazzák. A komponensek meghatározása szemikvantitatív módszerrel a kromatogramokon szereplő csúcsok területeinek százalékos megoszlása alapján történt. Az eredmények alapján a folyadéktermékek alifás, aromás és nafténes komponenseket tartalmaztak (4.23. ábra). Szerkezetükből adódóan, a műanyagok krakkolódása jellemzően szélesebb hőmérséklettartományban megy végbe, mint a lignocellulóz tartalmú biokomponenseké. Míg a műanyagok esetében elsődleges bomlási reakciók még 600°C-on is zajlanak, a cellulóztartalmú kiindulási anyagoknál ezek a reakciók már 550°C-on befejezettek tekinthetők. Az olajok az MSW és MPW termikus krakkolása esetén a $\text{C}_{10}\text{-C}_{33}$ valamint a $\text{C}_{10}\text{-C}_{35}$ szénatomszám tartományba esetek (*XI a.-d. Mellékletek*). Mivel a műanyag kiindulási anyagot csak szintetikus polimerek (PE, PP, PS, PVC, stb.) alkotják, a keletkezett paraffinok és olefinek szélesebb szénatomszám eloszlást mutatnak, mint az MSW kiindulási anyag esetén. Ugyanezen oknál fogva MPW termikus krakkolásakor az alifás szénhidrogének teljes mennyisége nagyobb volt, mint MSW esetében. A n-paraffin/n-olefin arány tehát a műanyagból származó folyadékokban nagyobb. Ez azzal magyarázható, hogy a szintetikus polimerek láncai több hidrogént tartalmaznak, mint a lignocellulóz tartalmú természetes polimerek, illetve hogy az olefinek a műanyagokból keletkező hidrogénnel képesek telítődni. Ezen felül az olefinek és paraffinok összes mennyisége is nagyobbnak bizonyult MPW kiindulási anyag esetében (4.23. ábra).

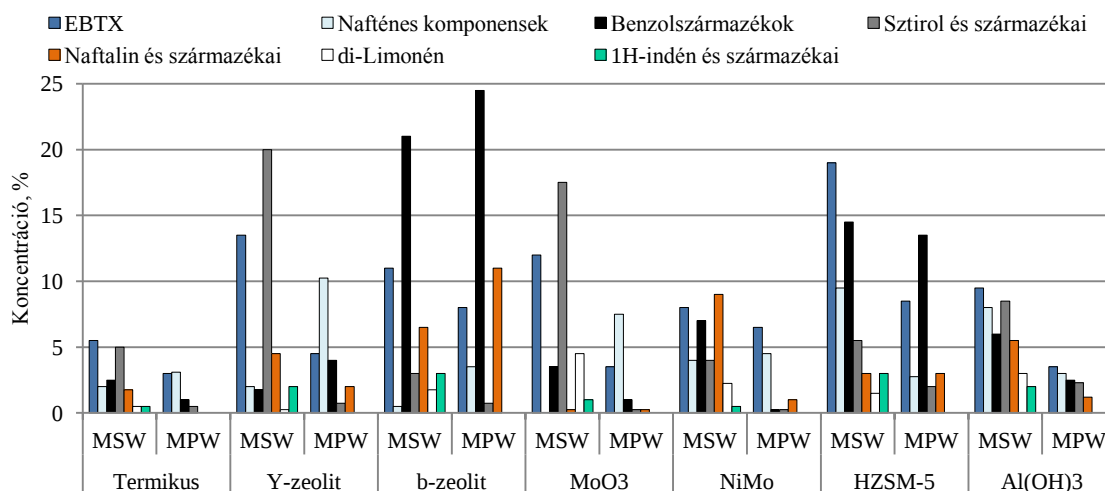
Irodalmi adatok alapján az MSW krakktermékei nagy mennyiségben tartalmaznak különböző oxigéntartalmú szerves vegyületeket, mint pl. a ligninből származó fenol és fenolszármazékok, szerves savak, aldehidek, ketonok, furfurol és levoglukozán (azaz 1,6-anhidro- β -D-glükopiránóz). Ezek közül a bio-olajokban leginkább a lignocellulóz tartalomból eredően a fenolok vannak jelen [184-187]. Az MSW krakktermékei csak igen kis koncentrációban tartalmaztak fenolszármazékokat, a műanyagból keletkezett olajok pedig szerkezetükből adódóan egyáltalán nem. Ennek forrása az MSW esetében a papír, textília és más szerves komponensek voltak, melyek lignocellulózban gazdagok (4.23. ábra).



a. –Alifások, aromások és naftének, ketonok, alkoholok, savak és éterek valamint fenol és származékainak koncentrációja a szerves fázisban



b. –Alifások koncentrációja a szerves fázisban



c. – Aromás gyűrűt tartalmazó vegyületek koncentrációja a szerves fázisban

4.23. ábra – A folyadéktermékek GC/MS vizsgálatának eredményei

Az MSW krakkolása során a kiindulási anyag 19,5% oxigéntartalma legnagyobb részben különböző reakciók révén ketonná alakult. A ketonok további reakciókban főként alifás és aromás vegyületekké alakultak át [188]. Mivel a krakkolódás során a ciklizációs és aromatizációs reakciók számára nincs kedvező (pl. savas) közeg, ezért nafténes és aromás komponensek csak kisebb mennyiségben keletkeznek, mint az alifások. A termikus krakkolás alkalmával keletkező olajok tehát leginkább alifás, nafténes és aromás szénhidrogénekből épültek fel. Kisebb mennyiségben tartalmaztak továbbá ketonokat, alkoholokat, szerves savakat és észtereket. Katalizátorok alkalmazásával az aromások és ciklikus komponensek képződése került előtérbe, feltehetően úgy, hogy az alifás szénhidrogének dehidroaromatizációs folyamatokon mennek keresztül a katalizátorokon és így aromás és nafténes komponensek képződtek. A katalizátorok különböző jellemzői (pl. pórusméret-eloszlás, savasság, stb.) miatt az aromatizációs reakciókban mutatott szelektivitás a következőképpen alakult: HZSM-5 > β -zeolit > Y-zeolit > AlOH_3 > MoO_3 > NiMo és β -zeolit > HZSM-5 > Y-zeolit > NiMo > AlOH_3 > MoO_3 MSW és MPW esetében (4.23. ábra). A HZSM-5 és β -zeolit esetében az aromás és nafténes szénhidrogénekre nézve nagyobb szelektivitással rendelkezett, mint a többi katalizátor. A többi katalizátornál az aromáshozam az alakszelektivitás hiányához és a kisebb savassághoz köthető. A legnagyobb aromáshozamot (55,0 m/m%) MSW esetén a HZSM-5 katalizátor mutatott ($\text{Si}/\text{Al}=12,6$), de a β -zeolit ($\text{Si}/\text{Al}=17,1$) hatása sem maradt el sokkal, mely 48,2 m/m%-os aromáshozamot eredményezett MPW esetében. A HZSM-5 katalizátor az MSW kiindulási anyag aromástartalmának alifásokból történő képződésében bizonyult hatékornak, míg a β -zeolit inkább az MPW esetében mutatott jelentősebb aktivitást, mert a $300 \text{ m}^2/\text{g}$ -nál nagyobb pórusfelület kedvezett az aromások képződésének.

Ha összehasonlítjuk a zeolitok és a többi katalizátorok működését, azt látjuk, hogy a zeolitok savas centrumai nagyon fontos szerepet játszanak az aromások és naftének képződésében. A MoO_3 és $\text{Al}(\text{OH})_3$ nem rendelkezik savas centrumokkal, ezért az azokon végzett krakkolásokból származó olajokban aromás és nafténes vegyületek csak nagyon kis mennyiségben voltak jelen. A zeolitok katalitikus tulajdonságai szorosan összefüggenek a savas centrumok és a pórusok tulajdonságaival is [189]. A krakkolás során β -hasadási reakciókban keletkezett olefinekből ciklizációs reakciók révén naftének, míg aromatizációs reakciók révén aromás vegyületek keletkeznek [190]. Katalizátorok alkalmazásával az etil-benzol mennyisége növekedett (XI b. Melléklet), ezzel párhuzamosan az etilén mennyisége csökkent (4.7. Táblázat). A toluol mennyisége szintén növekedett katalizátorok alkalmazásával. A HZSM-5 és β -zeolit jelentősen megnövelte a benzolszármazékok mennyiségét is. A sztirol és származékai (naftalin és származékai valamint az 1H-indén) és a dl-limonén kis mennyiségben jelentek meg az MSW krakkolásából származó olajokban. Ezzel szemben az MPW folyadéktermékeiben sem dl-limonén sem pedig 1H-indén nem volt kimutatható.

Mivel a szennyezőanyag tartalom kiemelten fontos a további hasznosítás során, ezért a termékek szennyezőanyag tartalmát EDXRFS módszerrel vizsgáltam. Az eredményeket a 4.8. Táblázat tartalmazza.

4.8. Táblázat– A gáz- és folyadéktermékek szennyezőanyag tartalma, mg/kg

MSW													MPW										
		K	S	P	Cl	Ca	Zn	Fe	Cr	Br	Sb	Pb	K	S	P	Cl	Ca	Zn	Fe	Cr	Br	Sb	Pb
Gáz	Termikus	-	139	-	5246	-	-	-	-	1528	-	-	-	<10	-	926	-	-	-	-	520	-	-
	Y-zeolit	-	156	-	6315	-	-	-	-	1993	-	-	-	<10	-	1355	-	-	-	-	594	-	-
	β-zeolit	-	173	-	5991	-	-	-	-	1752	-	-	-	<10	-	1291	-	-	-	-	601	-	-
	MoO ₃	-	192	-	6318	-	-	-	-	1945	-	-	-	<10	-	1352	-	-	-	-	596	-	-
	Ni-Mo	-	199	-	6422	-	-	-	-	1973	-	-	-	<10	-	1403	-	-	-	-	591	-	-
	HZSM-5	-	150	-	5906	-	-	-	-	1764	-	-	-	<10	-	1210	-	-	-	-	555	-	-
	Al(OH) ₃	-	103	-	4144	-	-	-	-	1288	-	-	-	<10	-	594	-	-	-	-	407	-	-
Vizes fázis	Termikus	420	77	1150	7937	422	135	2522	415	2128	1192	114	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Y-zeolit	717	149	1121	8299	406	128	3038	736	2830	1324	110	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	β-zeolit	693	117	1257	8932	439	117	2907	731	2739	1205	142	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MoO ₃	625	142	1348	8936	399	141	3203	742	3123	1237	127	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ni-Mo	603	134	1253	9444	420	133	3185	715	2937	1301	115	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HZSM-5	729	151	1305	9069	416	124	3149	706	2895	1193	107	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Al(OH) ₃	581	119	1472	9134	381	152	3010	699	3106	1284	132	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Olaj (szervres fázis)	Termikus	184	239	542	3041	628	234	827	231	913	517	-	-	51	-	618	297	124	-	-	253	105	-
	Y-zeolit	142	184	402	2637	649	238	718	215	792	549	-	-	34	-	457	282	146	-	-	194	99	-
	β-zeolit	153	173	359	2644	614	230	783	207	809	504	-	-	37	-	399	273	128	-	-	201	114	-
	MoO ₃	140	162	415	2648	607	194	827	219	721	499	-	-	42	-	451	299	140	-	-	185	91	-
	Ni-Mo	138	191	391	2436	618	207	779	221	768	527	-	-	39	-	416	281	129	-	-	219	113	-
	HZSM-5	142	164	374	2492	607	216	782	195	770	538	-	-	42	-	487	304	132	-	-	266	104	-
	Al(OH) ₃	115	170	371	1954	599	199	807	243	711	510	-	-	29	-	372	295	127	-	-	201	97	-

A táblázat adatai szerint a gáztermékek szennyeződésként csak kenet, klórt és brómot tartalmaztak. Az olajokban azonban már K, S, P, Cl, Ca, Zn, Fe, Cr, Br, Pb és Sb is kimutatható volt. Hasonló eredményeket írtak le más kutatók is. Zenhoven és Onderwater biomassa krakkolását vizsgálták és kimutatták, hogy a kiindulási anyagban Al, S, K, Ca, Fe, Mg, Na, Si, P, és Cl volt jelen oxidos formában. Ezek a szennyeződések megjelentek a termékekben is [182]. Az MSW kiindulási anyagból keletkezett termékek sokkal magasabb szennyezőanyag tartalommal rendelkeztek, mint a másik esetben kapott frakciók. Klór és bróm a legnagyobb koncentrációban az MSW kiindulási anyagból keletkezett vizes fázisokban volt mérhető (7937-9444 mg/kg és 2128-3123 mg/kg), mely arra utal, hogy a halogének inkább a könnyebb frakciókban és vizes fázisban dúsultak fel. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a halogéntartalmú kiindulási anyagból hő hatására HCl, HBr lép ki a C-Cl vagy C-Br kémiai kötések hasadása révén, és a halogénekből keletkező vegyületek nagy része a vizes fázisba oldódik át. Ezt mutatja az is, hogy a vizes fázis klórtartalma 4144-6315 mg/kg, brómtartalma pedig 1288-2003 mg/kg tartományba esett, míg a szerves fázisok (olajok) 1954-3041 mg/kg klórt és 711-913 mg/kg brómot tartalmaztak. Más kutatók azt tapasztalták, hogy műanyagok krakkolásakor a halogének legnagyobb része a gázfázisban dúsul fel [191]. Mivel azonban az általam használt kiindulási anyag papírt és egyéb szervesanyagot is tartalmazott, melyből többek között CO, CO₂ és víz is keletkezett, ezért itt már a hőbomlási folyamatok másként játszódtak le. A C-Cl és C-Br kötés hasadásához viszonylag kis energia szükséges, így elsőként ezek a reakciók mennek végbe (pl. PVC tartalmú kiindulási anyag esetén) és HCl valamint HBr keletkezett. Emellett a halogének kilépésével párhuzamosan a cellulóztartalomról víz is keletkezett, aminek egy része a vízgáz reakcióban tovább bomlott. A gőzfázisban tehát víz és hidrogén-halogenidek együttesen voltak jelen, így érthető, hogy a vizes fázis miért rendelkezett olyan magas halogéntartalommal. Ugyanennek a kiindulási anyagnak az krakkolásakor az olajokban a K, S, P, Cl és Br koncentrációja katalizátorok alkalmazásával csökkenthető volt, azonban ekkor a vizes fázisban ugyanezen elemek koncentrációjában növekedés volt megfigyelhető.

A műanyag hulladék krakkolása esetén a katalizátorok szintén képesek voltak a folyadéktermékekben a klór- és a brómtartalmat csökkenteni, míg ugyanezeknek az elemeknek a koncentrációja a gáztermékekben kismértékben nőtt. Az alkalmazott katalizátorok szennyezőanyag tartalom csökkentő hatékonysága az MPW kiindulási anyagnál nagyobb volt, mint MSW kiindulási anyag esetében. A katalizátorok ugyanis hatással voltak a K, S, P, Cl, Ca, Zn, Fe, Cr, Sb, Pd és Br koncentrációjára; MSW kiindulási anyagból nyert olajok esetében - 6,19% (növekedés) – 37,5% (csökkenés) volt tapasztalható a termikus kísérletekhez viszonyítva. Ezek az értékek az MPW kiindulási anyag esetében 21,9% - 43,1% voltak. A szennyezőanyag tartalomban a leglátványosabb változás a vizes fázisokban volt, mivel akár 96,1%-kal is növekedett bizonyos elemek koncentrációja, így pl. a kéné Y-zeolit katalizátoron. Az olajok esetében azonban a szennyeződések legnagyobb csökkenése Al(OH)₃ katalizátor alkalmazásával volt elérhető, mely bázikus karakterével függ össze. A képződő savas komponenseket ugyanis ez a katalizátor semlegesíteni tudta. A többi elem koncentrációja viszont nem változott jelen-

tős mértékben. Amennyiben megvizsgáljuk a 4.8. Táblázatot, láthatjuk, hogy érdekes módon a vizes fázis fémtartalma (Ca, Zn, Fe, Cr, Pb, Sb) meglehetősen nagy. Mint az ismeretes, a Ca, Zn és Sb a műanyagokban elterjedten alkalmazott adalékokból származhatnak, azonban a Fe, Cr és Pb nem igazán használatosak műanyag adalékokban. Ezek az elemek inkább nyomdafestékekben fordulnak elő, így leginkább papírok, textíliák tartalmazzák őket, de nyomnyi mennyiségben műtrágyákban, növényvédőszerekben is előfordulhatnak. A fent említett anyagok inkább vízdoldhatóak, így polaritásuknak köszönhetően inkább a vizes fázisba kerülnek.

A keletkezett maradékok morfológiáját és felületi tulajdonságait nitrogén adszorpciós vizsgálatokkal és pásztázó elektronmikroszkóp segítségével követtem nyomon. Az eredményeket a XII Melléklet, valamint a 4.9. Táblázat szemléltetik.

4.9. Táblázat– A maradékok morfológiai adatai

Katalizátor	Kiindulási anyag	Illóanyag m/m%	BET, m ² /g	Mikropórusos felület, m ² /g	Pórusok (1,7-300 nm), cm ³ /g	D _{átlagos} , nm
Termikus	MSW	10,2	0,71	0,1205	0,0020	8,85
	MPW	2,42	0,41	0,1151	0,0016	12,3
Y-zeolit	MSW	3,69	0,75	0,0000	0,0015	7,53
	MPW	1,66	5,96	0,0000	0,0588	7,53
β-zeolit	MSW	3,19	3,82	0,0000	0,0160	13,00
	MPW	2,09	6,82	0,0000	0,0700	9,05
MoO ₃	MSW	3,01	0,69	0,0092	0,0021	10,20
	MPW	1,42	31,88	0,0410	2,9600	10,50
Ni-Mo	MSW	0,02	17,42	0,0253	0,0040	0,98
	MPW	0,6	39,10	0,0463	3,2300	0,60
HZSM-5	MSW	3,15	1,11	0,0000	0,0049	15,42
	MPW	1,93	4,45	0,0000	0,0414	10,60
Al(OH) ₃	MSW	1,87	0,31	0,0000	0,0005	8,68
	MPW	2,05	0,38	0,0000	0,0013	8,40

A mikroszkópos felvételeken jól látszik, hogy a katalizátorok felülete jelentős különbségeket mutatott. Ahogy már a termékhozamoknál is ismertettem, a cellulóztartalmú hulladék esetében jóval nagyobb volt a maradékhozam, mely a papír és egyéb szerves komponensek összetételével és bomlási sajátásaival hozható összefüggésbe. A katalizátorok mindegyike, a Ni-Mo katalizátor kivételével, por alakú volt. A legtöbb katalizátor meglehetősen kicsi átlagos szemcsemérettel rendelkezett (pl. a β-zeolit és HZSM-5 katalizátor 22,2 μm és 14,8 μm). Fontos megjegyezni, hogy az extrudált Ni-Mo katalizátoron keletkezett kokszszerű maradék rendelkezett a legnagyobb BET felülettel és a legkisebb átlagos szemcsemérettel. Ez azt jelenti, hogy a nagyobb katalizátorszemcséken finomabb pórusszerkezet tudott kialakulni. Általában véve kijelenthető, hogy minél kisebb volt a katalizátor átlagos szemcsemérete, annál kisebb volt a keletkezett kokszszerű maradék BET felülete. A finom katalizátor porok esetében a kokszt feltehetőleg a katalizátorok pórusaiba rakódott és eltömte azokat. Éppen ezért a fajlagos felület mérések során ezek a pórusok már nem voltak elérhetőek. A papír és egyéb szervesanyag tartalmú hulladékból keletkezett maradékokról készített mikroszkópos felvételeken jól kivehetőek a szálak, melyek a szálal anyagok bomlásából maradtak vissza, míg a műanyag kiindulási anyag esetén ilyen szálak nem láthatóak (XII Melléklet).

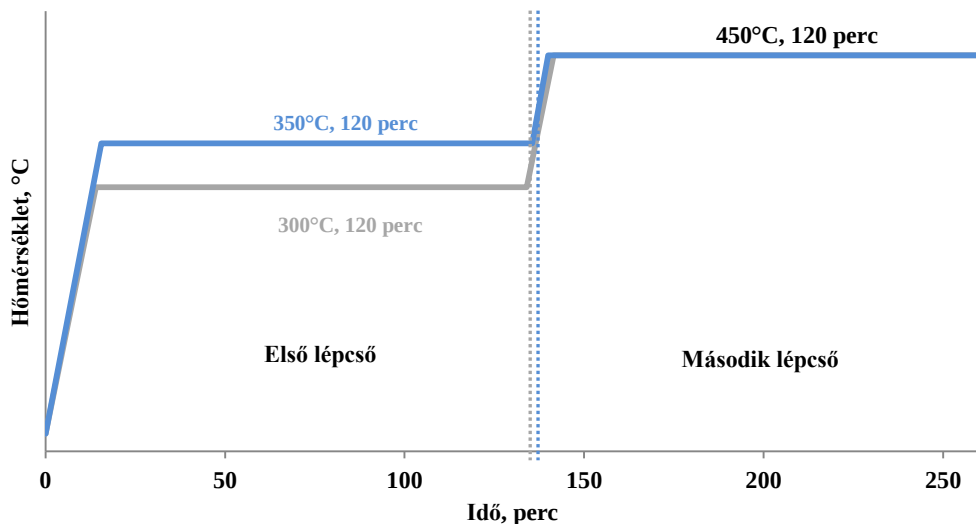
4.1.2.4 Kétlépcsős krakkolás

Mint azt már a fentiekben is említettem, a két vagy többlépcsős krakkolást elterjedten használják PVC tartalmú hulladékok klórtartalmának csökkentésére. Habár a kétlépcsős krakkolás egy előzetes hőmérsékleti lépcső beiktatását jelenti a krakkoláskor, én mégis a közbelső kezelési eljárások közé sorolom, mivel az a kiindulási anyag reaktorba adagolása után történik.

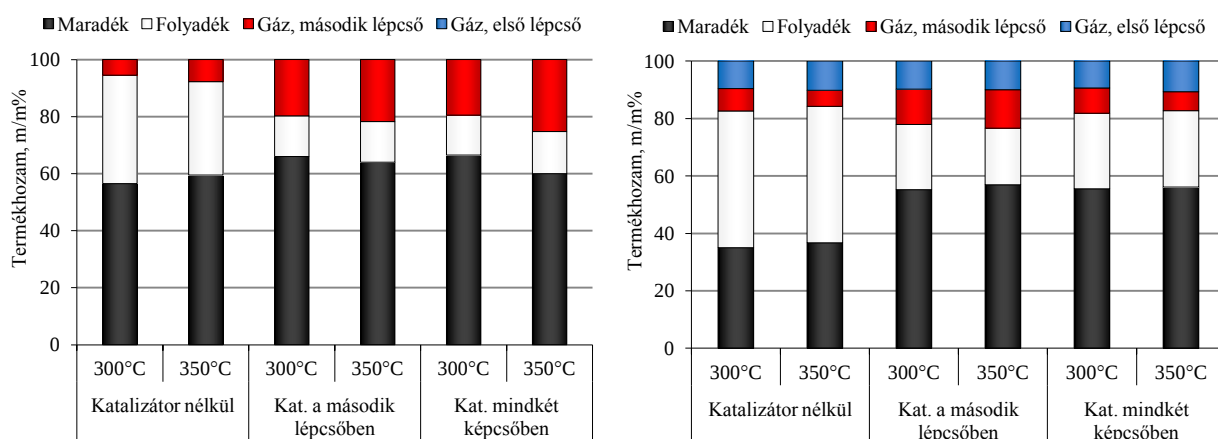
Irodalmi adatok szerint a kétlépcsős krakkolást beváltan alkalmazzák a C-Cl kötések alacsonyabb hőmérsékleten végbemenő felszakítására, más típusú szennyeződések ily módon történő csökkentésével azonban csak nagyon kevés munka foglalkozik [45]. Ezért vizsgáltam azt, hogy a kétlépcsős krakkolás milyen hatással van az illékony (nem csak klórtartalmú) felületi szennyeződések mennyiségére. Kísérleteimhez hulladék motorolajos flakon kiindulási anyagot (MOF2) használtam. Mivel a kiindulási anyag FTIR elemzése során azt tapasztaltam, hogy annak fő komponense a HDPE, ezért kísérleteimet gyári HDPE kiindulási anyaggal is elvégeztem, valamint 1% PVC-t tartalmazó HDPE modellvegyülettel is. Az alkalmazott modellvegyület komponenseit úgy választottam meg, hogy azok MFI értékei közel azonosak voltak, mint a MOF2 kiindulási anyagé. A hozamokban tapasztalt eltéréseket tehát nem a műanyagok összetételének, vagy átlagos molekuletömegeinek különbsége okozta. A kísérletek során azt vizsgáltam, hogy az első lépcső hőmérsékletének változtatása milyen hatással van a szennyezőanyagok mennyiségére. Emellett arra is választ kerestem, hogy amennyiben a reaktorból távozó gőzfázisú illékonyterméket egy fix katalizátorágyon vezetem át, elérhető-e további javulás az illékonytermékek összetételében, illetve szennyezőanyag tartalmában.

Kísérleteimet 2000 cm^3 térfogatú reaktorban végeztem, katalizátortartó feltét alkalmazásával, melybe minden termo-katalitikus esetben 120 g Raschig-gyűrűre 50 g Y-zeolit katalizátort tettem. A katalizátort előzetesen 4 órán keresztül 500°C -on nitrogén atmoszférában tartottam. Az Y-zeolit katalizátor alkalmazásának célja elsősorban a keletkező illékony termékek szénhidrogén-összetételének kedvező irányba történő befolyásolása volt. Az Y-zeolit katalizátor széles körben és számos kutatásban alkalmazott krakkoló katalizátor, melynek a termékhozamokra és a termékek szénhidrogén-összetételre gyakorolt hatását számos munkában leírták, azonban a termékek szennyezőanyag-tartalmára gyakorolt hatásáról kevés adat áll rendelkezésre. A kísérleteim során vizsgálni kívántam a katalizátor a szennyezőanyag tartalmakra gyakorolt esetleges hatását is. Az első lépcső hőmérséklete 300°C , ill. 350°C , a krakkolás hőmérséklete 450°C , a katalizátorágy hőmérséklete pedig 300°C volt. Az első lépcső hőmérsékletét szakirodalmi adatokra támaszkodva, valamint a PVC bomlásmechanizmusát figyelembe véve választottam meg. Mivel az enyhe krakkolási kísérletek nagy része gazdasági megfontolások alapján viszonylag alacsony hőmérsékleten zajlott, hiszen a kapott maradék termék is számos finomító konverziós technológia számára kiváló alapanyagot szolgáltat, így az eredmények összehasonlíthatósága érdekében döntöttem a 450°C -os reakcióhőmérséklet mellett. A reaktor felfűtése után az első lépcső 120 perc volt, majd a hőmérséklet 450°C -ra történő emelése után a krakkolást is 120 percre végeztem. A hőmérsékletprofilokat a 4.24. ábra szemlélteti. A termo-katalitikus esetekben

a katalizátort kétféle módon alkalmaztam: mindkét lépcsőben, valamint csak a második lépcsőben. Ezzel azt szerettem volna vizsgálni, hogy milyen mértékben csökkenti az első lépcsőben keletkező erősen szennyezett illékonytermék a katalizátor aktivitását. A krakkolás termékhozamai a 4.25.-4.27. ábrákon láthatók.

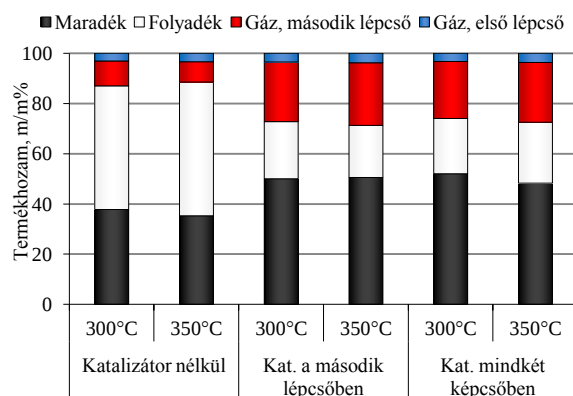


4.24. ábra – Hőmérsékletprofil, kétlépcsős krakkolás



4.25. ábra – Termékhozamok, gyári HDPE kiindulási anyag (300°C és 350°C-os első lépcső, 450°C-os második lépcső)

4.26. ábra – Termékhozamok, PVC/HDPE kiindulási anyag (300°C és 350°C-os első lépcső, 450°C-os második lépcső)



4.27. ábra – Termékhozamok, motorolajos flakon kiindulási anyag (300°C és 350°C-os első lépcső, 450°C-os második lépcső)

A 2.1. ábrán szemléltetett kísérleti berendezésben végzett krakkolás során a kísérletek első lépcsőjében csak gázterméket, míg a második lépcsőjében gáz, folyadék és maradék termékeket kaptam. Amint a 4.25. ábrán is látszik, a gyári HDPE krakkolásakor az első lépcsőben nem kaptam gázterméket, hiszen a HDPE hőbomlása 400°C alatt általában nem eredményez gáz és folyadék terméket [26]. A másik két kiindulási anyagnál már az első lépcsőben is fejlődött gáztermék. Ennek mennyisége az 1 m/m% PVC-t tartalmazó HDPE kiindulási anyag esetében volt nagyobb (9,4 m/m%-10,7 m/m%). Az illékonytermék hozamot a (2) összefüggés alapján számítottam, ahol i a lépcsők száma.

$$Y, \% = y_{\text{folyadéktermék}} + \sum_{i=1}^2 y_{\text{gáz}_i}, \quad (2)$$

ahol y a termékhozamot jelenti tömegszázalékban. Az eredményekből kiderült, hogy mind a kiindulási anyag összetétele, mind pedig az alkalmazott paraméterek jelentős hatással voltak a termékhozamokra. A legkevesebb illékonyterméket (gáz és folyadéktermék) a gyári HDPE kiindulási anyag termikus krakkolásakor kaptam, melynek első lépcsője 300°C volt. Ekkor az első lépésben nem keletkezett gáztermék, a második lépcsőben pedig 5,5% gáztermék és 39,0% folyadéktermék keletkezett. Ezzel szemben a PVC tartalmú HDPE kiindulási anyagnál ugyanilyen körülmények között az első lépcsőben 9,6 m/m% gázhozam, a második lépcsőben pedig 7,8 m/m%, gáz- és 47,6 m/m% folyadékhozam adódott. A motorolajos flakonok hasonló körülmények között végzett krakkolásakor a teljes gázhozam 13,0 m/m% (3,1 m/m% első lépcső + 9,9 m/m% második lépcső), a folyadékhozam pedig 49,3 m/m% volt. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a szén-heteroatom kötések alacsonyabb hőmérsékleten végbemenő bomlásakor keletkező szabadgyökök iniciálhatták a polimerláncok C-C kötéseinek bomlását. Ezt a magyarázatot több szakirodalmi adat is alátámasztja [47]. Murata és munkatársai például a PVC hatását vizsgálták különböző műanyagkeverékek termikus és termo-katalitikus krakkolása során. Azt tapasztalták, hogy a PVC krakkolódásakor keletkező primer gyökök elősegítették a polietilén kisebb molekulákká történő töredezését. Ennek következtében azonban a folyadéktermék hozama is lecsökkent.

A PVC tartalmú HDPE kiindulási anyaggal végzett kísérletek során a tiszta HDPE krakkolásához viszonyított gázhozam növekmény a hidrogén-klorid kilépéséhez köthető, mely jellemzően 300-330°C körüli hőmérsékleten a kiindulási anyag PVC tartalmából adódik [192]. Az eredményekből látható, hogy az első lépcső hőmérsékletének változtatása jelentősen nem befolyásolta a termékhozamokat sem a tiszta HDPE, sem pedig a szennyezett kiindulási anyagok esetén. Amint az ismeretes, a polietilén szénláncának bomlása csak kismértékű és nem eredményez illékonytermékeket 350°C alatt. Ezzel szemben PVC jelenlétében a keletkező szabadgyököknek köszönhetően a szennyezett kiindulási anyagesetében az alacsonyabb hőmérséklet is elegendőnek bizonyult. Ez az oka annak, hogy az első lépcső hőmérsékletének 300°C-ról 350°C-ra történő emelése csak elhanyagolható mértékben befolyásolta a termékhozamokat. A katalizátor jelenléte azonban nagy hatással volt az illékonytermékek mennyiségére. A 4.25.-4.27. ábrákon ugyanis egyértelműen látszik, hogy a gázhozamban mintegy 15,1 % növekedés adódott Y-zeolit katalizátor alkalmazásával, ugyanakkor a folyadékhozam jelentő-

sen kisebb volt, mint a tisztán termikus esetekben. Schirmer és munkatársai [193] polietilén katalitikus degradációját vizsgálták HZSM-5 és Y-zeolit katalizátorokon egy mozgógyas („cycled-spheres”) reaktorban. Azt tapasztalták, hogy az Y-zeolit katalizátor alkalmazásával a C₁-C₄ frakció hozam mintegy 10,3 %-kal növekedett a termikus esethez képest.

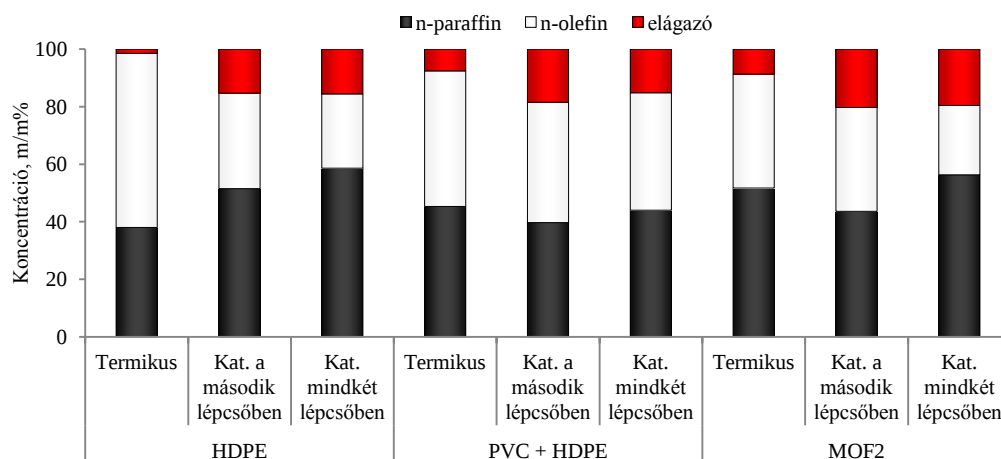
Fontos megjegyezni, hogy a termo-katalitikus kísérleteknél mért maradékhozam nagyobbak adódtak, mint a termikus krakkolásokor. Ez a jelenség szintén a reaktorrendszer katalizátorágy következtében megnövekedett ellenállásával magyarázható. HDPE kiindulási anyag esetében a katalizátor elhelyezésének módja (azaz hogy melyik lépcsőben alkalmaztam katalizátort) nem volt jelentős hatással a termékhozamokra. A PVC tartalmú modellvegyület krakkolásokor azonban már mintegy 5,2 m/m% csökkenést figyeltem meg a gázhozamban, amennyiben a katalizátort nem csak a második, hanem mindkét lépcsőben használtam. A hulladék motorolajos flakon kiindulási anyagnál a gázhozam csökkenése csak kisebb mértékű (1-2 m/m%) volt, de ez esetben az első lépcsőben kevesebb gáztermék is keletkezett, mint a HDPE/PVC kiindulási anyag esetében.

A termékek összetételét gázkromatográfiás elemzéssel határoztam meg. A részletes eredményeket a *XIII. Melléklet* tartalmazza. A gáztermékek szénatomszám-eloszlását a *4.10. Táblázat*, szénhidrogén-csoportösszetételüket pedig a *4.28. ábra* tartalmazza.

A krakkolás gáztermékei minden esetben a C₁-C₆ szénatomszám tartományba estek, de azok legnagyobb mennyiségben C₃ és C₄ szénhidrogéneket tartalmaztak. Az egyes komponensek koncentrációját sem a kiindulási anyag összetétele, sem az első lépcső hőmérsékletének változtatása nem befolyásolta jelentősen, ezért a táblázat csak a 300°C-os első lépcsővel végzett kísérletekben keletkezett gáztermék adatait tartalmazza.

4.10. Táblázat– A gáztermékek szénatomszám-eloszlása, 300°C-os első lépcső hőmérséklet, m/m%

			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
HDPE	Tisztán termikus	Első lépcső	-	-	-	-	-	-
		Második lépcső	2,5	10,6	35,8	26,2	14,4	10,5
	Katalizátor a második lépcsőben	Első lépcső	-	-	-	-	-	-
		Második lépcső	2,2	8,4	34,4	35,6	10,3	9,1
	Katalizátor mindkét lépcsőben	Első lépcső	-	-	-	-	-	-
		Második lépcső	2,1	7,7	41,6	27,7	12,3	8,6
1% PVC + 99% HDPE	Tisztán termikus	Első lépcső	0,4	2,0	7,7	26,6	30,8	32,5
		Második lépcső	3,1	14,2	35,4	25,7	13,0	8,6
	Katalizátor a második lépcsőben	Első lépcső	0,4	1,2	11,2	31,2	27,4	28,6
		Második lépcső	1,2	9,3	37,1	30,1	16,4	5,9
	Katalizátor mindkét lépcsőben	Első lépcső	0,6	2,6	7,9	30,0	30,3	28,6
		Második lépcső	1,5	7,3	30,5	31,0	18,3	11,4
Motorolajos flakon	Tisztán termikus	Első lépcső	0,8	0,9	7,6	28,9	30,3	31,5
		Második lépcső	3,4	15,7	33,6	28,3	9,5	9,5
	Katalizátor a második lépcsőben	Első lépcső	0,7	1,1	8,3	28,8	30,0	31,1
		Második lépcső	1,5	8,2	31,5	34,4	20,8	3,6
	Katalizátor mindkét lépcsőben	Első lépcső	0,8	2,6	8,8	26,8	29,7	31,3
		Második lépcső	1,0	7,1	28,7	37,9	22,4	2,9



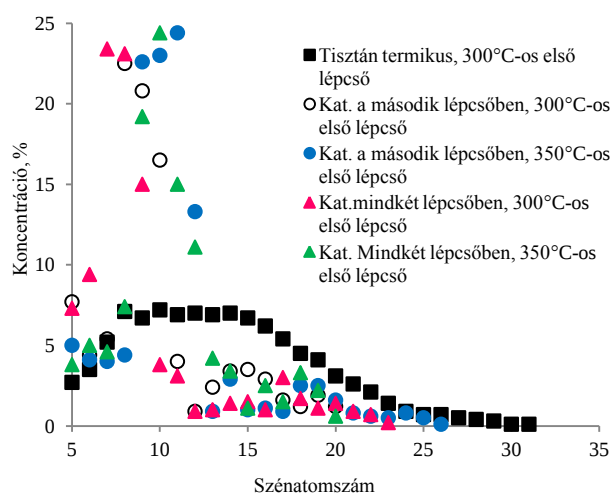
4.28. ábra –Gáztermék szénhidrogén csoportösszetétel, 300°C-os első lépcső hőmérséklet

Az első lépcsőben keletkezett gázok összetételükben már jelentősen különböztek a második lépcsőben kapott gáztermékektől, ugyanis azok nagyobb mennyiségben tartalmaztak C_4 - C_6 szénhidrogéneket. Ez a másodlagos reakciókkal hozható összefüggésbe, melyek a második lépcsőben a magasabb hőmérsékletnek köszönhetően nagyobb mértékben játszódtak le. Az első lépcsőből származó gáztermékek a PVC/HDPE modellvegyület, és a motorolajos flakon kiindulási anyag esetében hasonló szénhidrogén csoportösszetétellel rendelkeztek (4.28. ábra). Mivel az első lépcső hőmérséklete nem volt jelentős hatással a gázok szénhidrogén-csoportösszetételére, ezért az ábra csak a 300°C-os kísérletek eredményeit tartalmazza. A tisztán termikus kísérletekben képződött gáztermékek főként (több mint 90 m/m%) n-paraffin és n-olefin szénhidrogénekből álltak és csak igen kevés elágazó (alifás) szénhidrogéneket tartalmaztak (4.28. ábra). A termo-katalitikus esetekben azonban már sokkal nagyobb volt az elágazó (alifás) szénhidrogének koncentrációja, ami a nagy mikropórusos felülettel rendelkező Y-zeolit katalizátor izomerizáló hatásával magyarázható. Ez összhangban van korábban ismertetett más munkákkal is. Lin és munkatársai HDPE katalitikus degradációját vizsgálták és arra a megállapításra jutottak, hogy a keletkezett gáztermékek összetétele nagyban függ az alkalmazott katalizátortól [195]. Kutatásaikban MCM-41, SAHA, ZSM-5 katalizátorokat és ezek keverékeit (SAHA/ZSM-5 és MCM-41/ZSM-5) használták. Amennyiben nagy mikropórusos felülettel rendelkező ZSM-5 katalizátort alkalmaztak, nagyobb i-bután és i-pentán hozamot tapasztaltak. Ezzel szemben a kisebb mikropórusos és nagyobb mezopórusos felülettel rendelkező MCM-41 katalizátor csak sokkal kisebb mértékben volt hatással a termékek szénhidrogén-összetételére. MCM-41 katalizátor alkalmazása esetén a gáztermék olefintartalma nagy volt és sokkal szélesebb szénatomszám-eloszlást is mutatott. Megállapították azt is, hogy a szelektivitás növelhető az alkalmazott katalizátorok keverékével [133].

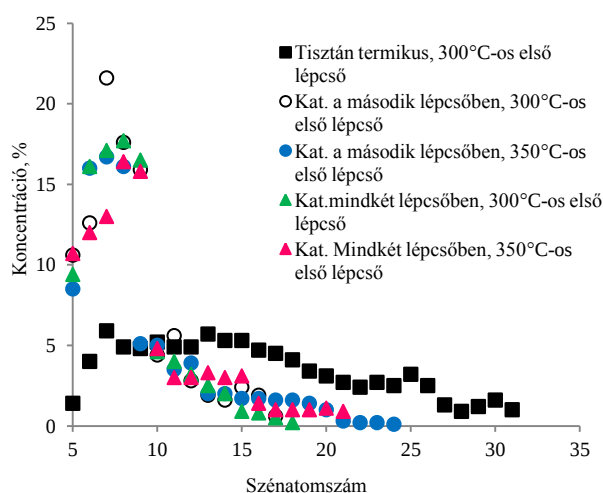
Esetemben az elágazó szénhidrogének koncentrációja a gyári HDPE krakkolásakor volt a legkisebb (1,5 m/m% (300°C-os első lépcső)) a tisztán termikus kísérleteknél, míg 10,8-15,6 m/m% a termo-katalitikus kísérleteknél). A legnagyobb mennyiségű elágazó szénhidrogén a motorolajos flakon krakkolása során keletkezett (8,7 m/m% (300°C-os első lépcső)) termikus esetekben, és 18,6-20,3

m/m% a termo-katalitikus esetekben. Az első lépcső hőmérséklete és a gáztermékek szénhidrogén-összetétele között nem volt semmilyen összefüggés, azonban az elmondható, hogy alacsonyabb hőmérséklet alkalmazásakor a termo-katalitikus kísérleteknél minden kiindulási anyag degradációja nagyobb mennyiségű elágazó szénhidrogéneket adott. A katalizátor alkalmazásának módja (azaz, hogy melyik lépésben alkalmaztam a katalizátort) már sokkal meghatározóbb volt a gáztermékek elágazó szénhidrogénjeinek koncentrációjára. Ha a katalizátort mindkét lépcsőben (300°C + 450°C és 350°C + 450°C) alkalmaztam, a gáztermék kevesebb elágazó vegyületet tartalmazott a szennyezett kiindulási anyagok esetében, mint azokban a kísérletekben, amikor a katalizátort csak a második lépcsőben alkalmaztam. Feltehetőleg ennek az volt az oka, hogy az első lépcsőben keletkező gázok, melyek nagy mennyiségű szervesen szennyeződést (pl. HCl, NH₃, stb.) tartalmaztak, csökkentették a katalizátor aktivitását. Ezért ezekben a kísérletekben az Y-zeolit katalizátornak már kisebb volt az izomerizáló aktivitása azokhoz a kísérletekhez képest, ahol csak a második lépcsőben alkalmaztam katalizátort.

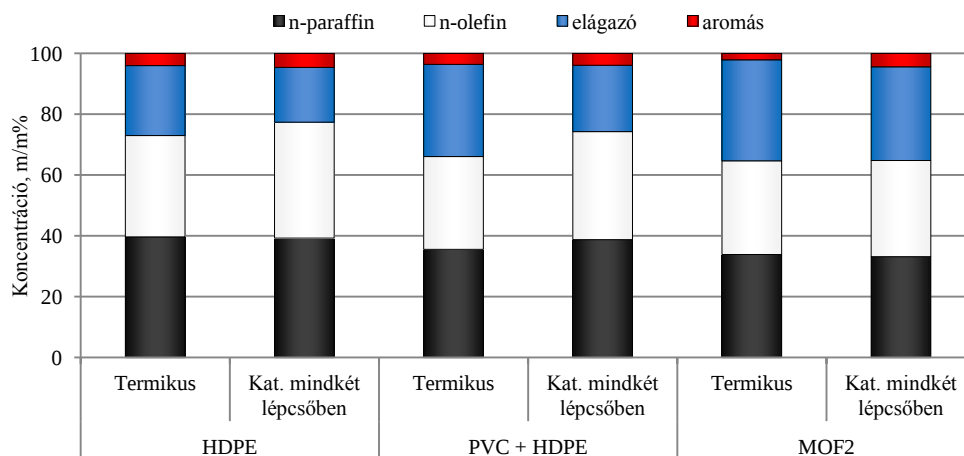
A folyadéktermékek szénatomszám-eloszlását a 4.29.-4.30. ábrák, csoportösszetételét pedig a 4.31. ábra mutatja be.



4.29. ábra –Folyadéktermékek szénatomszám eloszlása, gyári HDPE kiindulási anyag



4.30. ábra –Folyadéktermékek szénatomszám eloszlása, motorolajos flakon 2



4.31. ábra –Folyadéktermékek csoportösszetétele, 300°C első lépcső hőmérséklet

Az ábrákon jól látszik, hogy a folyadéktermékek a C_5 - C_{32} szénatomszám tartományba estek. Termikus esetben azonban a szénatomszám-eloszlás sokkal szélesebb volt, mint a termo-katalitikus krakkoláskor, hiszen ekkor a folyadékok legnagyobb része a C_5 - C_{15} tartományba esett. A folyadéktermékek átlagos móltömegében tapasztalt csökkenés az alkalmazott katalizátor C-C kötéseket hasító tulajdonságával hozható összefüggésbe. A katalizátor erőteljes krakkoló hatása leginkább a gyári HDPE kiindulási anyag esetében nyilvánult meg. A folyadéktermékek ekkor ugyanis több, mint 60%-ban tartalmaztak C_5 - C_{10} szénhidrogéneket, míg a tisztán termikus krakkoláskor a folyadékok mindössze 35 m/m%-a esett ebbe a szénatomszám tartományba. Hasonló eredményeket közöltek más kutatók is. Elordi és munkatársai polietilén krakkolását végezték HZSM-5, H β , és HY katalizátorokon [195]. A leghatékonyabbnak a HY katalizátor bizonyult, mely az aromásmentes C_5 - C_{11} frakció hozamát 41%-ra növelte. Kaishma és munkatársai is hasonlókat tapasztaltak [196]. Ők szintén polietilén bomlását vizsgálták különböző katalizátorokon, mely során a folyadéktermék legnagyobb részét a C_6 - C_{10} szénatomszám tartományba esett, amennyiben ultrastabil Y-zeolitot alkalmaztak katalizátorként.

Mivel az első lépcső hőmérséklete nem befolyásolta jelentős mértékben a folyadéktermékek szénatomszám-eloszlását a tisztán termikus kísérleteknél, ezért a termikus esetekben az ábrákon csak a 300°C első lépcső hőmérséklettel kapott eredményeket tüntettem fel. Amennyiben Y-zeolit katalizátort alkalmaztam, nagy különbségek látszottak a 300°C-os és a 350°C-os első lépcsővel krakkolt folyadéktermékek szénatomszám-eloszlásában. Magasabb hőmérsékletű (350°C-os) első lépcső alkalmazásával jóval nehezebb folyadékterméket kaptam. A gyári HDPE kiindulási anyagnál 300°C-os első lépcső alkalmazásakor a folyadéktermékekben a C_5 - C_{10} szénatomszám-tartományba eső szénhidrogének koncentrációja 80 m/m% körüli volt, míg ez az érték a 350°C-os első lépcsőt alkalmazó kísérleteknél mindössze 60 m/m% körüli volt. Ugyanez a jelenség volt megfigyelhető a többi kiindulási anyagnál is, bár a hozamokban tapasztalt különbség valamivel kisebb volt. Fontos megjegyezni, hogy a kiindulási anyag összetétele nem befolyásolta jelentősen a folyadéktermékek szénatomszám-eloszlását, azonos reakcióparaméterek mellett, ezért a PVC-tartalmú alapanyag esetén kapott eredményeket külön nem tüntettem fel. Ezzel szemben az alkalmazott katalizátor jelentős hatással volt arra. Ezen felül mind az Y-zeolit katalizátor, mind pedig az első lépcső alkalmazásának hatása sokkal kisebb mértékű volt a valódi hulladék kiindulási anyag esetében, mint a két másik (gyári HDPE, PVC/HDPE) esetében. A C_5 - C_{10} komponensek mennyisége sorrendben 29,2 és 30,1 m/m% volt a motorolajos flakon hulladék termikus krakkolásakor 300°C és 350°C-os első lépcső hőmérséklet esetén. Y-zeolit katalizátor alkalmazásával a második lépcsőben, ezek az értékek 79,7 m/m%-ra (300°C-os első lépcső) és 74,2 m/m%-ra (350°C-os első lépcső) növekedtek. Ugyanennek a frakciónak a koncentrációja a folyadéktermékekben 75,5 m/m% (300°C első lépcső hőmérséklet) és 69,1 m/m% (350°C első lépcső hőmérséklet) volt, amennyiben a katalizátor mindkét lépcsőben jelen volt. Nishino és munkatársai két különböző műanyag hulladék termo-katalitikus degradációját vizsgálták: egy ipari műanyag hulladék 300 ppm klórtartalommal és egy lakossági begyűjtésből származó műanyag hullá-

dék, 1300 ppm klórtartalommal [197]. A krakkolás Ga-ZSM-5 katalizátoron folyt. A kisebb klórtartalmú ipari hulladékból nagyobb mennyiségű illékonyterméket nyertek a másik kiindulási anyaghoz képest. Ezt a jelenséget azzal magyarázták, hogy a katalizátort a magasabb klórtartalommal rendelkező kiindulási anyagból keletkező savas gázok dezaktiválták.

Ezután gázkromatográfiás vizsgálatok segítségével határoztam meg a n-paraffin, n-olefin, elágazó és aromás vegyületek koncentrációját a folyadéktermékekben. Az aromás vegyületek benzol, toluol, etil-benzol, xilolok, sztirol, kumol, n-propilbenzol, mezitilén és p-cimol voltak, mert a folyadéktermék más aromás komponenseket csak elhanyagolható mennyiségben ($<0,1$ m/m%) tartalmazott. Az eredmények azt mutatták, hogy a folyadéktermékek meglehetősen hasonló összetétellel rendelkeztek, és főként n-paraffinokat és n-olefineket tartalmaztak. Ezért csak a 300°C-os első lépcső hőmérséklettel és csak a mindkét lépcsőben alkalmazott katalizátoron végzett kísérletek eredményeit tüntettem fel. E szénhidrogének teljes mennyisége (n-paraffinok + n-olefinek) 73,0 m/m% és 83,3 m/m% között változott gyári HDPE krakkolása során, míg a PVC/HDPE kiindulási anyagnál ez a koncentráció 64,7-73,2 m/m% közötti volt. Motorolajos flakon hulladék esetében pedig 66,1-78,4 m/m%. Az elágazó szénhidrogének mennyisége gyári HDPE alkalmazásakor volt a legkisebb (14,6-25,4 m/m%). A másik két kiindulási anyagnál az elágazó vegyületek koncentrációja valamivel nagyobb volt (18,9-30,3 m/m% és 24,5-33,2 m/m%). Az Y-zeolit katalizátor jelenléte tehát nem volt lényeges hatással sem az elágazó, sem pedig az aromás szénhidrogének mennyiségére, mely sztérikus okokra vezethető vissza.

A krakktermékek szennyezőanyag tartalma fontos információ a későbbi hasznosíthatóságuk szempontjából. A gyári HDPE kiindulási anyag nem tartalmazott heteroatomokat és szennyeződéseket, így ebből a kiindulási anyagokból szennyezőanyagmentes termékeket nyertem. A PVC tartalmú HDPE kiindulási anyag krakkterméke szennyezőként csak klórt tartalmazott, míg a motorolajos flakon hulladék kenet, klórt, nitrogént, kalciumot, cinket, titánt, foszfort, kobaltot és molibdént is tartalmazott. A termékek szennyezőanyag tartalmát részletesen a 4.11. *Táblázat* tartalmazza. A termékek klórtartalmára sem az első lépcső hőmérséklete, sem pedig a katalizátor nem volt hatással, ezért a táblázat csak a 300°C első lépcső hőmérséklettel kapott eredményeket mutatja be. Átlagosan a kiindulási anyag klórtartalmának 87%-a távozott az első lépcsőben a keletkezett gázokkal (melynek klórtartalma 29540 mg/kg volt). A klórmentesítés hatásfoka alacsonyabb volt más munkákkal összevetve, mivel egyéb szakirodalmak szerint a klórtartalom akár 99%-a is eltávolítható az első lépcsőben [120, 133, 136]. A kiindulási anyag maradék klórtartalma (13%) a következőképpen oszlott meg a második lépcső termékei között: a gáztermék a teljes klórtartalom 0,25 m/m%-át tartalmazta (mely 110 ppm-es koncentrációt jelent a termikus krakkolás esetén), míg a folyadéktermék 5 m/m%-a (a tisztán termikus esetekben ez 340 mg/kg) és a fennmaradó 7,75 m/m% a maradékban koncentrált (ami 720 mg/kg-ot jelent). A motorolajos flakon hulladék esetében a szennyeződések (heteroatomok) legnagyobb része (pl. S, N, Zn, P, Mo, Co) a motorolaj szennyeződésből eredt, a másik része pedig a műanyagok és fóliák adalékaiból.

Az eredmények alapján a fémek a maradékban gyűltek össze, a folyadéktermékek azonban jelentős kén, nitrogén foszfor és klórtartalommal rendelkeztek. Az is jól látszik, hogy a krakkolás körülményei nagyban befolyásolták a szennyezőanyag tartalom csökkentés hatásfokát. A gáztermékek klórtartalma az egylépcsős krakkolás esetében 800 és 1300 mg/kg között mozgott, míg a kétlépcsős krakkoláskor a második lépcsőben távozó gáztermékek klórtartalma 1640 és 2060 mg/kg volt 300°C és 350°C-os első lépcső alkalmazásakor. Fontos azonban megjegyezni, hogy az egylépcsős krakkolás ugyanezen motorolajos flakon kiindulási anyag esetében 1932 mg/kg klórtartalmú folyadékterméket és 1806 mg/kg klórtartalmú maradékot eredményezett. A folyadéktermékek klórtartalma tehát 60%-kal (300°C-os első lépcső) illetve 73%-kal (350°C-os első lépcső) volt csökkenthető az egylépcsős kísérletekhez képest. A maradékra nézve pedig 82% és 83% csökkenés volt tapasztalható a klórtartalomban. A motorolajos flakonból nyert termékek hasonlóan alakultak az egylépcsős krakkolás termékei esetében mért értékekhez. Ez azt jelenti, hogy a kétlépcsős krakkolás csak a termékek klórtartalmában volt képes csökkenést előidézni. Meg kell azonban jegyezni, hogy a csökkenés a klórtartalomban sokkal kisebb mértékű volt a valódi hulladék kiindulási anyag esetében, mint a PVC-tartalmú modellvegyületnél.

4.11. Táblázat– A termikus krakkolás során kapott folyadéktermékek szennyezőanyag tartalma, 300°C-os első lépcső, mg/kg

	1 m/m% PVC + 99 m/m% HDPE									Motorolajos flakon2								
	S	N	Cl	Ca	Zn	Ti	P	Co	Mo	S	N	Cl	Ca	Zn	Ti	P	Co	Mo
Kiindulási anyag	0	0	3260	0	0	0	0	0	0	847	499	898	143	457	77	291	209	53
Gáz (második lépcső)	0	0	101	0	0	0	0	0	0	1931	422	1639	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Folyadéktermék	0	0	339	0	0	0	0	0	0	524	127	769	16	33	0	110	105	27
Maradék	0	0	722	0	0	0	0	0	0	428	83	331	150	663	126	458	132	34

A termo-katalitikus kísérletek esetében nem tapasztaltam jelentős eltérést a termékek szennyezőanyag tartalmában a tisztán termikus kísérletekhez képest. A katalizátorok csupán az illékonytermékek szénhidrogén összetételében idéztek elő változást, de a szennyezőanyag-tartalom eloszlására nem voltak hatással.

4.1.3 Utólagos kezelés

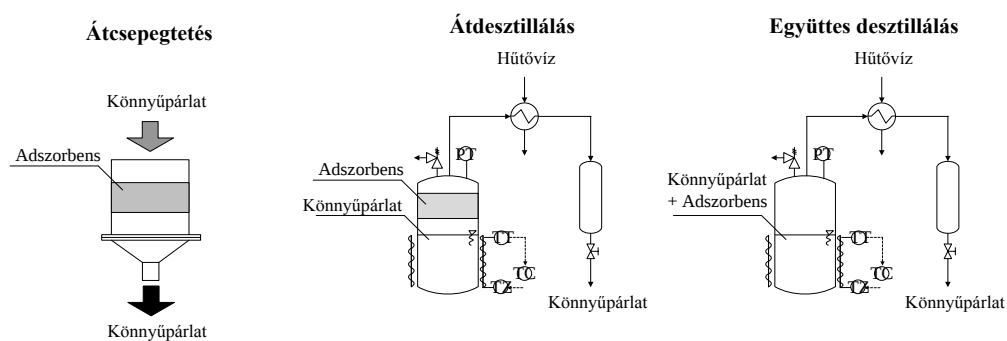
Az utólagos kezelés az irodalomban lényegesen kevésbé tárgyalt, mint a közbenső kezelés. Utólagos kezelés során leggyakrabban valamilyen hidrogénező eljárással, katalizátorok illetve adszorbensek alkalmazásával próbálják csökkenteni a termékek szennyezőanyag tartalmát.

Az utólagos minőségjavítás vizsgálatához szennyezett könnyűpárlatot használtam kiindulási anyagként, melyet motorolajos flakon hulladék (MOF4) krakkolásával állítottam elő. A könnyűpárlat frakciót azért választottam alapanyagként, mert egy utólagos minőségjavító eljárást követően a finomítói anyagáramokba való integrálása ennek a frakciónak a legvalószínűbb, a többi termékfrakció általában konverziós eljárások kiindulási anyagát képezi. A kísérleteket a folyamatos csőreaktor mértenövelt változatán végeztem, 550°C-os reaktor hőmérséklet és 10 kg/h betáplálás mellett. Az

extruder hőmérséklete 210°C, míg a kolonna fenékhőmérséklete 300°C volt. Az utólagos minőségjavítás vizsgálatához a könnyűpárlat frakciót (forráspont tartomány: 25-249°C; $M_{\text{atl}}=115$ g/mol) használtam fel, melyet EDXRFS módszerrel vizsgáltam.

Az energiadisziperzív Röntgen fluoreszcens spektrométer kalibrálását kereskedelmi forgalomban kapható standardok segítségével végeztem: olaj standarddel (Conostan 00033) hígítottam S (Conostan 1002112), Cl (Conostan 10K1912), P (Conostan 506217), Ca (Conostan 507121) és Zn (Conostan 507417) tartalmú olajokat. Minden elem kalibrációja 5 különböző koncentrációjú standarddel történt, és minden koncentrációnál 5 párhuzamos mérést végeztem.

A könnyűpárlat szennyezőanyag tartalmának csökkentésére 6 különböző anyagot alkalmaztam: Fe_2O_3 , vermikulit, aktív szén, MoO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ és CaCO_3 (2.4. Táblázat). Az alkalmazott anyagok kiválasztásánál szakirodalmi adatokra támaszkodtam. A legnagyobb fajlagos felülettel rendelkező anyag a vermikulit volt, ennek 947,1 m^2/g volt a BET felülete, a mikropórusos felülete pedig 482,5 m^2/g . Mivel a krakktermékekben talán a legnagyobb problémát a savas karakterű halogéntartalmú (leggyakrabban klórtartalmú) szennyeződések okozzák, ezért bázikus anyagok (pl. $\text{Al}(\text{OH})_3$) hatékonyságát is megvizsgáltam a szennyezőanyag tartalom csökkentésében. A kiválasztott anyagokat az érintkeztetés módja szerint három különböző módon alkalmaztam, melyet a 4.32. ábrán foglaltam össze. A kísérletekkel szerettem volna meghatározni, hogy mely adszorbens-érintkeztetési mód kombinációk képesek a legnagyobb csökkenést okozni a szennyezett könnyűpárlat szennyezőanyag tartalmában.



4.32. ábra –Az utólagos kezelés során alkalmazott módszerek

Elsőként a szennyezett könnyűpárlat frakció 20 g-ját egy adott vastagságú (2 cm) ágyon csepegtettem át. A második módszerben a könnyűpárlat frakciót 2 cm vastag ágyon keresztül desztilláltam (a termékgőzökkel érintkeztetve) és egy szedőedényben fogtam fel a desztillátumot. A harmadik esetben a könnyűpárlatot és a kezelőanyagot összekevertem, majd azokat együtt desztilláltam.

A különböző kezelések termékeinek EDXRFS módszerrel meghatározott szennyezőanyag (S, P, Cl, Ca és Zn) tartalmát a XIV. Melléklet mutatja. Elsőként a kezeletlen (kiindulási) könnyűpárlat szennyezőanyag tartalmát határoztam meg. A különböző elemek esetében mért koncentrációk viszonylag széles tartományba (1739 mg/kg és 4728 mg/kg) estek. Az eredmények szerint a szennyezett

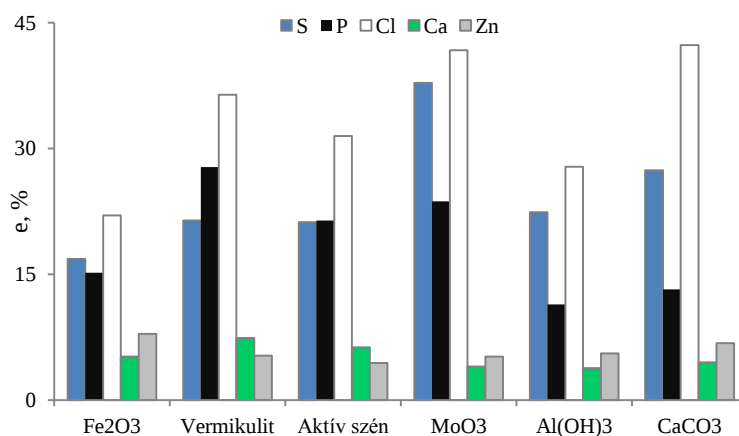
könnyűpárlat 3814 mg/kg kenet, 2271 mg/kg foszfort, 4728 mg/kg klórt, 2003 mg/kg kalciumot és 1739 mg/kg cinket tartalmazott az utólagos minőségjavító eljárás előtt (*XIV. Melléklet*). A heteroatomok kiindulási koncentrációja a könnyűpárlatban viszonylag magasnak mondható az előzőekben bemutatott eredményekhez képest is.

A *XIV. Melléklet* jól szemlélteti, hogy az utólagos kezelések következtében minden elem koncentrációja csökkent a könnyűpárlatban. A különböző módszerek hatékonyságát a (3) összefüggés alapján számítottam ki:

$$\varepsilon, \% = \frac{(c_{\text{kiind}} - c_{\text{végső}})}{c_{\text{kiind}}} \cdot 100 \quad (3)$$

Ahol c_{kiind} az adott elem kiindulási, azaz kezelés előtti koncentrációja, míg $c_{\text{végső}}$ az elem koncentrációja az utólagos kezelés után. A különböző módszerekkel nyert eredményeket a 4.33.-4.35. ábrák szemléltetik.

Az együttes desztilláció eredményeit a 4.33. ábra foglalja össze. E módszer során a könnyűpárlatot és az adszorbenst egymáshoz kevertem és így desztilláltam, tehát az anyagok folyadékfázisban érintkeztek egymással. Az eredmények alapján elmondható, hogy jelentős különbség volt az egyes adszorbensek hatékonysága és a különböző elemek esetén elért eredmények között. A legnagyobb javulás a klórtartalomban volt megfigyelhető, ugyanis a kezelt mintákban 22,0%-42,3%-kal kisebb koncentrációkat tudtam mérni.

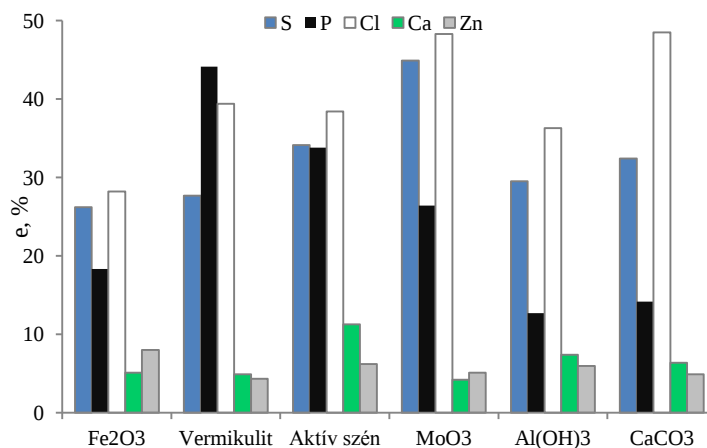


4.33. ábra –A szennyezőanyag tartalom csökkentés hatásfoka (ε%), együttes desztillálás esetén

Ezzel a módszerrel számottevő csökkenést csak a kén, foszfor és klórtartalomban lehetett elérni, mivel a kalcium és cink mennyisége maximálisan 7,4%-kal volt kevesebb a kezelés után. Az is egyértelműen megállapítható, hogy a CaCO₃, MoO₃, vermikulit és aktív szén adszorbensek mutatták a legjobb eredményeket a S, P és Cl-tartalom csökkentésében, míg a Fe₂O₃ és Al(OH)₃ hatékonysága az előbb említettektől jelentősen elmaradt. A klórtartalomban pl. 42,3%-kal, 41,7%-kal, 36,4%-kal és 31,5%-kal kisebb koncentrációt mértem CaCO₃, MoO₃, vermikulit és aktív szén alkalmazása után. Fontos

megjegyezni, hogy a kén tartalom csökkentésében MoO_3 , CaCO_3 és $\text{Al}(\text{OH})_3$ alkalmazásával (37,8%, 27,4% és 22,4% csökkenést) lehetett jelentős eredményeket elérni.

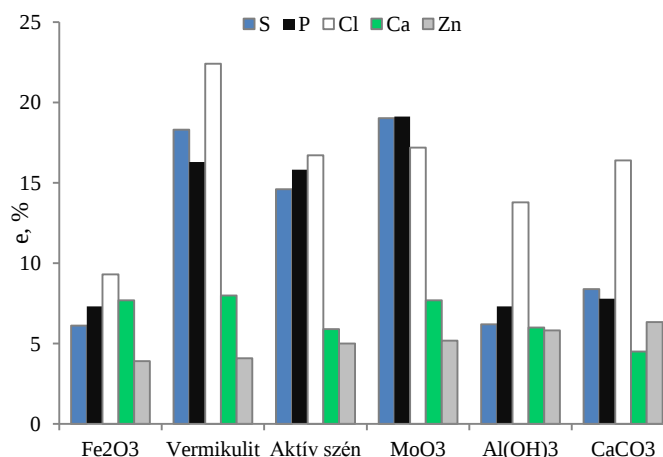
Az átdesztillációs módszerrel nyert eredményeket a 4.34. ábra szemlélteti.



4.34. ábra – A szennyezőanyag tartalom csökkentés hatásfoka (ε%), átdesztillálás esetén

Ezekben a kísérletekben a szennyezett könnyűpárlatot desztilláltam, és a termékfőzőket egy fix vastagságú ágyon vezettem keresztül. A különböző elemek termékekben mért koncentrációja e módszer alkalmazásakor sokkal alacsonyabbnak bizonyult, mint a másik két módszer esetén, főleg kénre, klórra és foszforra nézve. A kalcium mennyisége 11,3%-kal (aktiv szén, 1777 mg/kg), míg a cink koncentrációja 8,0%-kal (Fe_2O_3 , 1600 mg/kg) volt csökkenthető adszorbensek alkalmazásával a kiindulási könnyűpárlatban mért koncentrációkhoz képest. Ezen elemek esetében a csökkentés mértéke a 3,8% (MoO_3) - 8,0% (aktiv szén) és 2,5% (Fe_2O_3) - 6,3% (vermikulit) tartományokba esett az átdesztillációs kísérleteknél. Így elmondható, hogy ez a módszer valamivel hatékonyabbnak bizonyult, mint amikor az adszorbenseket a folyadékkal érintkeztettem. A S, Cl és P esetében már jelentősen jobb eredményeket kaptam. A kén tartalomban tapasztalt csökkenés 44,8% (MoO_3), 34,1% (aktiv szén), 32,4% (CaCO_3), 29,5% ($\text{Al}(\text{OH})_3$) és 26,2% (Fe_2O_3) volt. A foszfortartalom csökkentésében a legjobb eredményt azonban a vermikulit adta, hiszen itt 44,12% csökkenést volt tapasztalható. A klórtartalmat a legnagyobb mértékben a CaCO_3 (48,5%), MoO_3 (48,3%), vermikulit (39,4%) és aktiv szén (38,4%) voltak képesek megkötni.

A 4.35. ábra az egyes elemek koncentrációjának csökkenését mutatja az átcspegettetési módszerrel kezelt könnyűpárlatok esetén. Ebben az esetben a szennyezett könnyűpárlatot egy fix vastagságú ágyon csepegtettem át.



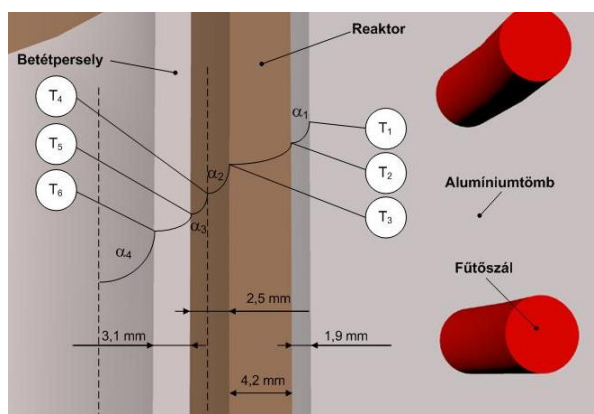
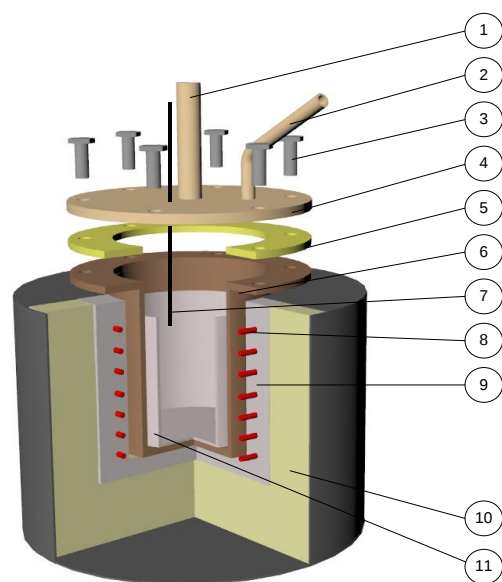
4.35. ábra –A szennyezőanyag tartalom csökkentés hatásfoka (ε%), átcsepegtetés esetén

A legnagyobb csökkenés itt is a S, Cl és P tartalomban volt megfigyelhető, a kén tartalom 6,1% (Fe₂O₃) – 19,0%-kal (MoO₃) volt csökkenthető, míg a klór- és foszfortartalom 9,3% (Fe₂O₃) – 19,1% (MoO₃) és 7,3% (Fe₂O₃) – 22,4%-kal (vermikulit). A klórtartalom csökkentésében a legnagyobb hatékonysággal a vermikulit bírt, míg a kén- és foszfortartalomra nézve a leghatékonyabb a MoO₃ volt az átcsepegtetési módszer esetében. A kalcium és cink koncentrációja mindössze 4,5% (CaCO₃) – 8,0% (MoO₃) és 3,9% (Fe₂O₃) – 6,3%-kal (CaCO₃) volt csökkenthető. Fontos megjegyezni, hogy az Al(OH)₃ és a CaCO₃ a klórtartalom csökkentésében egyaránt hatékonyak bizonyultak és sokkal jobb eredményt adtak a klór, mint az összes többi elem esetében.

Összefoglalva tehát elmondható, hogy a szennyezőanyag tartalom csökkentés szempontjából a gőzfázisú érintkeztetés (átdestillálás) mutatta a legnagyobb hatékonyságot, míg a legkevésbé kedvező eredményeket a folyadékfázisú érintkeztetés (átcsöpögtetés) hozta. Különbségek a szennyezőanyag tartalom csökkentésben azonban nemcsak az eltérő kezelési módok, hanem a különböző adszorbensek alkalmazásakor is adódtak. Általában a kén, klór és foszfortartalmak változtak a legnagyobb mértékben (6,1-48,5% csökkenés), míg a kalcium és a cinktartalomnak csak töredékrésze volt eltávolítható (3,8-11,3% csökkenés). Az alkalmazott adszorbensek (Fe₂O₃, vermikulit, aktív szén, MoO₃, Al(OH)₃, CaCO₃) közül a vermikulit (947 m²/g és 482 m²/g) és aktív szén (750 m²/g és 430 m²/g) rendelkezett a legnagyobb BET és mikropórusos felülettel. A szennyezőanyag tartalom csökkentésében a Fe₂O₃ (3,9-28,2%), a vermikulit (4,1-44,1%), az aktív szén (4,4-38,1%), a MoO₃ (3,5-48,5%), az Al(OH)₃ (3,8-36,3%), és a CaCO₃ (4,5-48,5%) is meglehetősen nagy hatékonysággal rendelkeztek. Az alkalmazott adszorbensek szennyezőanyag tartalom csökkentésében mutatott eltérő hatékonysága valószínűleg elsősorban kémiai összetételükkel, másodsorban pedig eltérő pórusméret-eloszlása és fajlagos felületével hozható összefüggésbe. Általánosságban véve elmondható, hogy a nagy fajlagos felülettel rendelkező adszorbensek nagyobb csökkenést okoztak a szennyezett könnyűpárlat kén, klór és foszfortartalmában.

4.2 Hőmérséklet-eloszlás modellezése

A BLH, MPW és MSW hulladékok krakkolása egyaránt a 450 cm^3 hasznos térfogatú szakaszos reaktorban történt. Ha azonban összehasonlítjuk a teljes krakkoláshoz szükséges időket és az alkalmazott hőmérsékleteket, meglehetősen nagy eltéréseket tapasztalunk a két kísérletsorozatban. Az MPW és MSW krakkolásakor jóval magasabb hőmérséklet és hosszabb reakcióidő volt szükséges, mint a BLH esetében. Ezeket a nagy eltéréseket a kiindulási anyagok összetételbeli különbözősége nem indokolja, oka tehát másban keresendő. A két kísérletsorozatban a fő különbség az volt, hogy míg a BLH kiindulási anyag krakkolásakor a reaktorban nem volt betét persely, az MPW és MSW kiindulási anyagok krakkolásakor a reaktor szerkezeti anyagának védelme céljából egy perselyt helyeztem el abban. Emiatt hőtani szempontból romló hőátbocsátással kellett számolni, mert a persely és a reaktor belső fala között egy légréteg adódott. Ez volt az oka annak, hogy ebben az esetben magasabb hőmérséklet és hosszabb reakcióidő volt szükséges hasonló termékhozamok eléréséhez. Az alkalmazott kísérleti berendezést a 4.36. ábra mutatja.



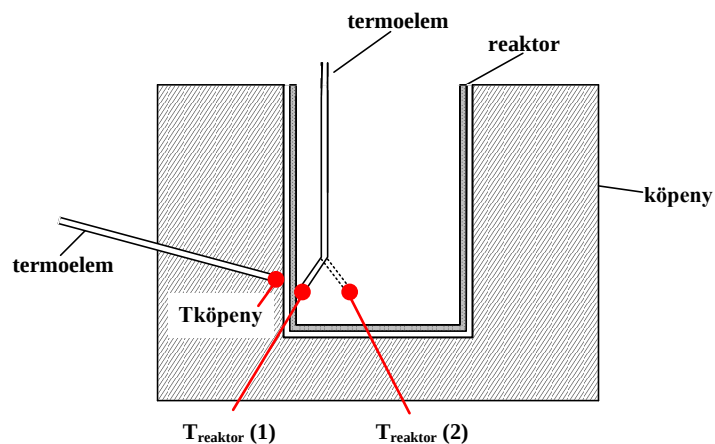
4.36. ábra – A 450 cm^3 -es reaktor belső geometriája és főbb méretei (1. Ilékonytermék elvétel, 2. Nitrogén bevezetés, 3. Rögzítő csavarok, 4. Reaktor fedél, 5. Tömítés, 6. Reaktortest, 7. Termoelem, 8. Fűtőszál, 9. Alumínium köpeny, 10. Szigetelés, 11. Persely)

A kísérletek tervezésekor fontos tudni, hogy adott rendszerben milyen kísérleti paramétereket kell választani adott cél elérése érdekében. Ezért különböző mérések, számítások és szimulációs modell segítségével jellemeztem a persely nélküli és a persellyel történő krakkolási kísérletek során a rendszer hőmérsékleti viszonyait. Méréseket végeztem annak érdekében, hogy a romló hőtranszportot matematikailag is számítani tudjam. A mért hőmérsékleteket a 4.13. Táblázat foglalja össze. A kísérletek során a köpeny és reaktor hőmérsékletek valamint a felvett energia (teljesítmény) adatokat percenként regisztráltam.

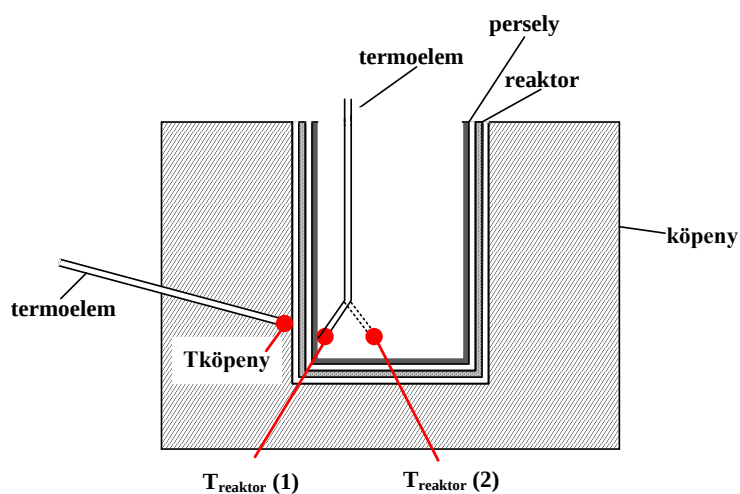
4.13. Táblázat– Az alkalmazott kísérleti körülmények és a számolt hőátbocsátási tényezők

Mérés száma	kiindulási anyag	Persely	Köpeny hőmérséklet, °C	Számolt hőátbocsátási tényező
HT-1/12	-	nincs	500	$T_{\text{reaktor}}(1), \alpha_1$
HT-2/12	-	van	500	$T_{\text{reaktor}}(1), \alpha_3$
HT-3/12	-	nincs	520	$T_{\text{reaktor}}(1), \alpha_1$
HT-4/12	-	van	520	$T_{\text{reaktor}}(1), \alpha_3$
HT-5/12	-	nincs	540	$T_{\text{reaktor}}(1), \alpha_1$
HT-6/12	-	van	540	$T_{\text{reaktor}}(1), \alpha_3$
HT-7/12	-	nincs	560	$T_{\text{reaktor}}(1), \alpha_1$
HT-8/12	-	van	560	$T_{\text{reaktor}}(1), \alpha_3$
HT-9/12	-	nincs	500	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_2$
HT-10/12	-	van	500	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_4$
HT-11/12	-	nincs	520	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_2$
HT-12/12	-	van	520	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_4$
HT-13/12	-	nincs	540	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_2$
HT-14/12	-	van	540	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_4$
HT-15/12	-	nincs	560	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_2$
HT-16/12	-	van	560	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_4$
HT-17/12	HDPE	nincs	500	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_2'$
HT-18/12	HDPE	van	500	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_4'$
HT-19/12	HDPE	nincs	520	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_2'$
HT-20/12	HDPE	van	520	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_4'$
HT-21/12	HDPE	nincs	540	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_2'$
HT-22/12	HDPE	van	540	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_4'$
HT-23/12	HDPE	nincs	560	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_2'$
HT-24/12	HDPE	van	560	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_4'$
HT-25/12	1% PVC + 99% HDPE	nincs	500	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_2''$
HT-26/12	1% PVC + 99% HDPE	van	500	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_4''$
HT-27/12	1% PVC + 99% HDPE	nincs	520	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_2''$
HT-28/12	1% PVC + 99% HDPE	van	520	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_4''$
HT-29/12	1% PVC + 99% HDPE	nincs	540	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_2''$
HT-30/12	1% PVC + 99% HDPE	van	540	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_4''$
HT-31/12	1% PVC + 99% HDPE	nincs	560	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_2''$
HT-32/12	1% PVC + 99% HDPE	van	560	$T_{\text{reaktor}}(2), \alpha_4''$

A táblázatban látszik, hogy a hőmérséklet mérése a reaktor különböző pontjain történt. A két hőmérsékletmérési mód közötti különbséget a 4.37. és 4.38. ábra szemlélteti.

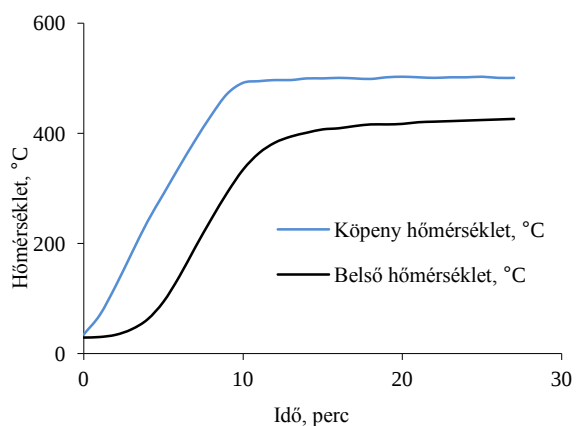


4.37. ábra –Hőmérséklet mérési módok persely alkalmazása nélkül

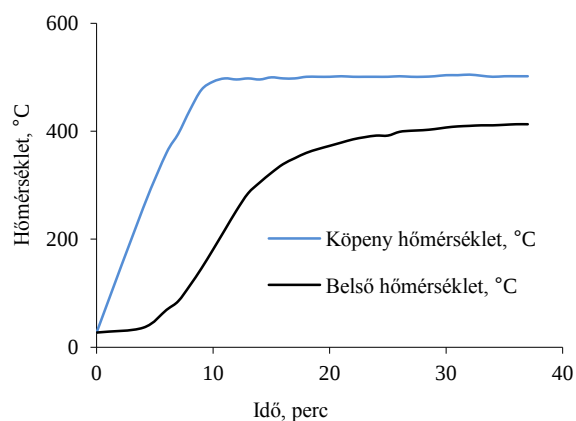


4.38. ábra –Hőmérséklet mérési módok persely alkalmazásával

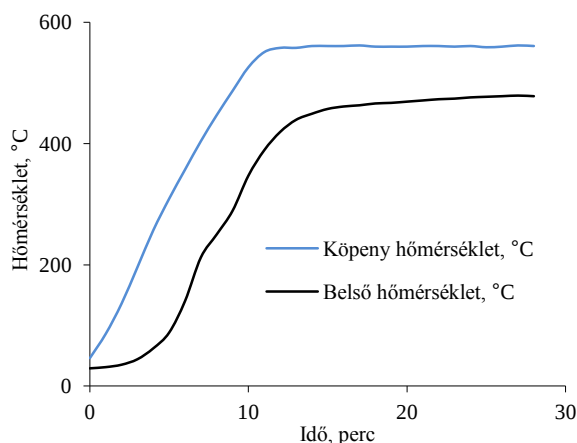
A HT-1/12, HT-2/12 és HT-7/12, HT-8/12 mérések esetében kapott hőmérséklet adatokat a 4.39.-4.42. ábrák mutatják.



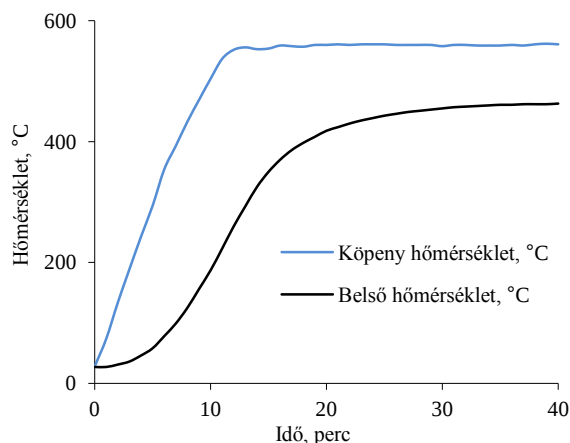
4.39. ábra –Belső és köpeny hőmérsékletek, üres felfűtés, persely nélkül, 500°C, külső hőmérséklet mérése



4.40. ábra –Belső és köpeny hőmérsékletek, üres felfűtés, persellyel 500°C, külső hőmérséklet mérése



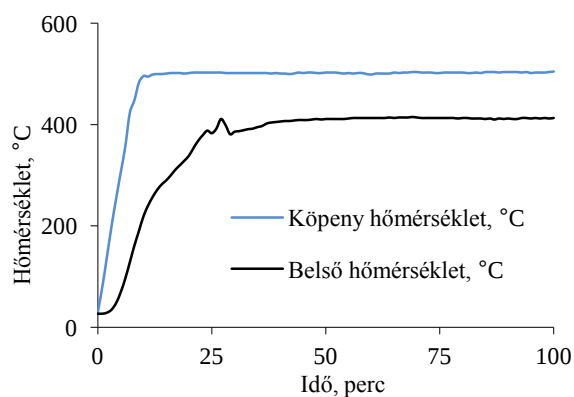
4.41. ábra –Belső és köpeny hőmérsékletek, üres felfűtés, persely nélkül, 560°C, külső hőmérséklet mérése



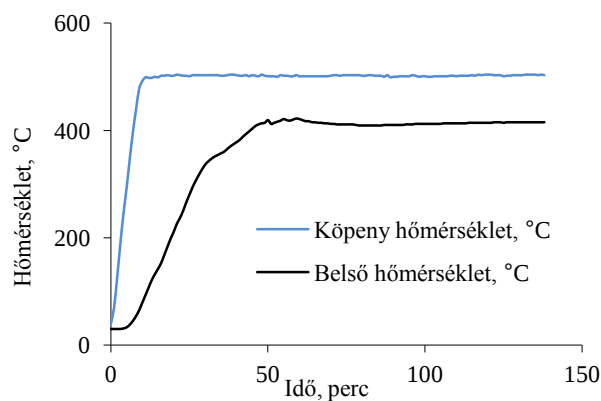
4.42. ábra –Belső és köpeny hőmérsékletek, üres felfűtés, persellyel, 560°C, külső hőmérséklet mérése

Az ábrákon látszik, hogy a persellyel és anélkül végzett kísérletek esetében jelentős különbségek mutatkoztak már az üresen történő felfűtés hőmérsékleteiben is. A hőmérséklet nehezebben állt be adott értékre, ha persely is volt a reaktorban, és ekkor a végső hőmérsékletek is alacsonyabbak voltak, mint amikor nem alkalmaztam azt. Ez a tendencia az 520 és 540°C-on végzett kísérletek esetében is megfigyelhető volt. A már állandósult köpeny és falhőmérsékletek között persely nélküli kísérletekben 75, 72, 75 és 83°C különbség 500, 520, 540 és 560°C-os köpenyhőmérséklettel végzett kísérletek esetében, míg persely alkalmazásával ugyanezek az értékek 89, 93, 95 és 98°C-nak adódtak. A hőmérséklet állandó értékre történő beállításához minden esetben kb. 10 perccel több idő volt szükséges akkor, ha a kísérletek persellyel folytak. A $T_{\text{reaktor}}(2)$ hőmérsékletek mérésénél is hasonló tendenciák mutatkoztak, de akkor nagyobb különbségek adódtak. Persely alkalmazása nélkül 92, 102, 100 és 99°C különbség adódott a köpeny és a belső reaktorhőmérsékletek között, míg persellyel ugyanez 100, 103, 109 és 115°C volt 500, 520, 540 és 560°C köpenyhőmérsékletek esetén. Emellett a hőmérséklet állandó értékre történő beállításához is több idő volt szükséges.

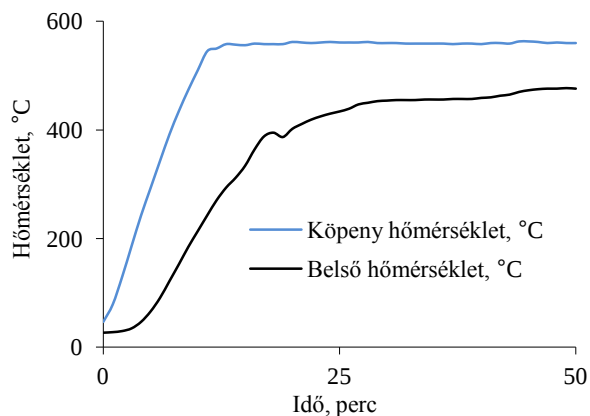
Mivel a polimerek hővezető képessége eltér a levegőtől, a belső hőmérsékletet gyári HDPE és 1% PVC-t tartalmazó HDPE krakkolásakor is mértem. Az 500 és 560°C-os kísérletek eredményeit a 4.43.-4.46. ábrák szemléltetik.



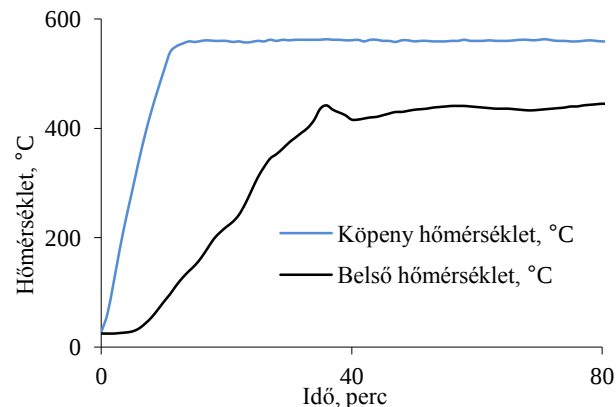
4.43. ábra –Belső és köpeny hőmérsékletek, HDPE krakkolása, persely nélkül, 500°C, belső hőmérséklet mérése



4.44. ábra –Belső és köpeny hőmérsékletek, HDPE krakkolása, persellyel, 500°C, belső hőmérséklet mérése



4.45. ábra –Belső és köpeny hőmérsékletek, HDPE krakkolása, persely nélkül, 560°C, belső hőmérséklet mérése

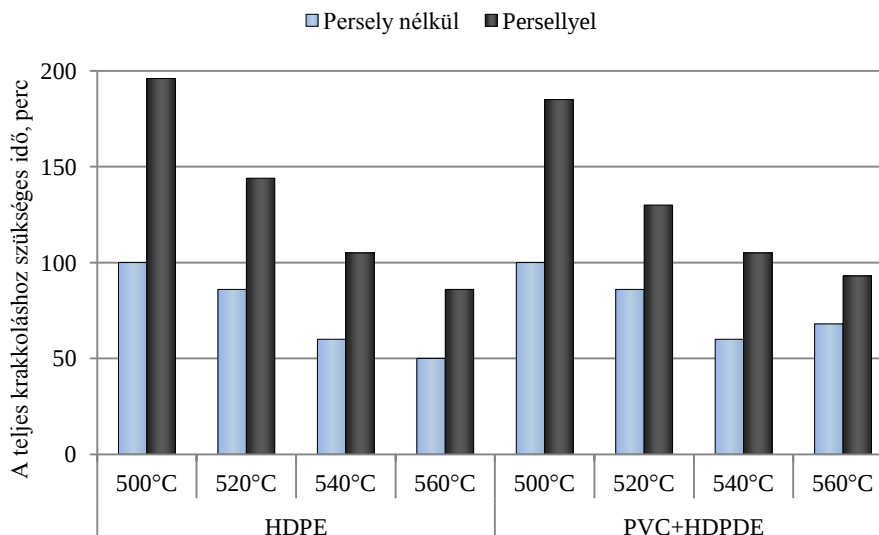


4.46. ábra –Belső és köpeny hőmérsékletek, HDPE krakkolása, persellyel, 560°C, belső hőmérséklet mérése

A két különböző kiindulási anyaggal végzett kísérletek hőmérséklet adatai között nem voltak jelentős eltérések, ezért az ábrákon csak a HDPE kiindulási anyaggal végzett kísérletek eredményeit mutattam be. A diagramokon jól látszik, hogy a krakkolási kísérleteknél a persely alkalmazása már sokkal nagyobb mértékben befolyásolja a rendszer hőmérsékleti viszonyait, mint az üres felfűtések esetén. Persely alkalmazása esetén a krakkoláskor a belső hőmérséklet sokkal lassabban követte a köpeny hőmérsékletét. Ezen kívül az állandósult hőmérsékletek között is jelentősebb különbségek voltak megfigyelhetők. Az állandósult belső hőmérséklet és a köpenyhőmérséklet közötti különbségek ugyanakkor nem tértek el jelentős mértékben az üres felfűtési kísérletek esetében tapasztaltaktól, mert azok 84 és 118°C közé estek.

Amennyiben a belső hőmérséklet görbéket vesszük szemügyre, azt tapasztaljuk, hogy nem olyan szabályos alakúak, mint az üresen történő felfűtés esetén. A hőmérséklet kezdeti növekedését egy kismértékű visszaesés követi, majd ezt követően áll be a hőmérséklet a végső, állandósult értékre. Ez a visszaesés a hőmérsékletekben a krakkolási reakciók iniciálásához szükséges energiával van összefüggésben. A leadott teljesítmény ekkor ugyanis nem a további fűtésre fordítódik, hanem a hőbomlási folyamatokat fedezi. Az iniciáló lépést követően a felvett hőenergia egy része már ismét a hőmérséklet további emelésére fordítódik.

A krakkolási kísérletek a teljes krakkolásig folytak, azaz addig, míg már nem keletkezett további folyadéktermék. Mint az ábrákon is látszik, a krakkolás időtartamában is jelentős különbségek mutatkoznak a persellyel és anélkül végzett kísérletek között (4.47. ábra). Az ábrán látszik, hogy a persellyel végzett kísérletek esetében a teljes krakkolódáshoz több időre volt szükség. A krakkolás időtartama a hőmérséklet növekedésével mindkét kiindulási anyag esetében csökkent. A persellyel és persely nélkül végzett kísérletek időtartama közti különbségek azonban a két kiindulási anyag esetében eltérő módon változtak.

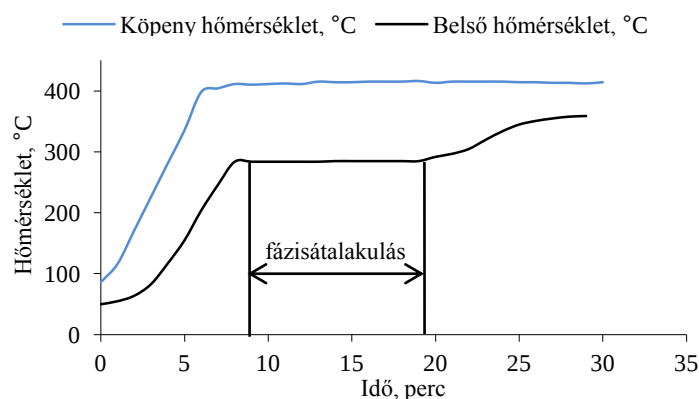


4.47. ábra –A teljes krakkoláshoz szükséges időtartam persellyel és anélkül végzett kísérletek esetében

Az ábrán jól látszik, hogy a hőmérséklet növekedésével csökkent a krakkolás idejében megfigyelhető különbség: 500°C-on ugyanis a persellyel és anélkül végzett kísérletek időtartalmában 96 (HDPE) és 85 (HDPE+PVC) perc különbség volt, mely az 560°C-os kísérlet esetében ez már lecsökkent 36 (HDPE) és 25 (HDPE+PVC) percre.

Annak érdekében, hogy a kísérleti körülmények könnyen tervezhetők és meghatározhatók legyenek, egy szimulációs modellt készítettünk a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézetének Folyamatmérnöki Intézeti Tanszékével közös munka keretében, mely a rendszer hőmérséklet-eloszlását becsli meg az idő függvényében. A modell elkészítéséhez szükség volt olyan adatokra is, amelyek csak az adott rendszerre jellemzőek, és nem találhatók meg különböző adatbázisokban. Ilyenek voltak például a rendszer hővesztesége és a hőátadási tényezők a határfelületeken. Ezeket mérésekkel és számításokkal kellett meghatározni.

A rendszer hőveszteségének becslése n-hexadékan elgőzölögtetésével történt. A kísérletekben az alkalmazott műanyaggal egyenlő tömegű (40 g) n-hexadékant használtunk persely alkalmazásával és anélkül. A persely nélkül végzett kísérlet eredményeit a 4.48. ábra mutatja.



4.48. ábra –A hőveszteség meghatározása (persely nélkül végzett kísérlet)

A n-hexadekán fázisátalakulását a görbe vízszintes szakasza szemlélteti. Az ezen a szakaszon felvett energia és a 40 g n-hexadekán folyadék-gőz fázisátalakulásához a párolgáshő alapján számított szükséges energia különbsége alapján megkapjuk a rendszer hőveszteségét, mely mind a persellyel, mind pedig a persely nélkül végzett kísérletek esetében 63%-nak adódott. A n-hexadekán forráspontja 287°C. A krakkolási kísérletek azonban 500°C-on zajlottak. A hőveszteség természetesen függ a hőmérséklettől, és általában a hőmérséklet növekedésével növekszik. Tekintettel azonban arra, hogy olyan anyagot, melynek fázisátalakulása a krakkolás hőmérséklettartományában történik és ebben a hőmérséklettartományban nem szenved maga is krakkolódnak, nehéz lett volna találni, ezért a hőveszteség hőmérsékletfüggését a továbbiakban elhanyagoltam és a hőveszteséget a krakkolás hőmérsékletén is 63%-nak vettem.

A rendszer határfelületein a hőátadási tényezőket is számításokkal határoztam meg. Négy különböző határfelülettel kellett számolni a rendszerben. Ezt a 4.36. ábra szemlélteti. Az első határréteg a reaktor köpeny és a reaktor fala között értendő, melynek hőátadási tényezője α_1 . A második határréteg a reaktor belső fala és a reaktor és a persely közötti vékony levegőréteg között értendő (α_2). Persely nélküli kísérletek alkalmával a reaktor belső fala és a polimer között is kialakult egy határréteg, mely hőátadási tényezője α_2' volt gyári HDPE kiindulási anyag esetében és α_2'' PVC-vel szennyezett HDPE esetében. A harmadik és negyedik határréteg már csak a persellyel végzett kísérletekre jellemző. A harmadik határréteg a reaktor belső fala és a persely külső fala között lévő vékony levegőréteg és a persely külső fala között értendő (α_3). A negyedik határréteg pedig a persely belső fala és a perselyben lévő levegő (üres felfűtés) vagy polimer között értendő, a hőátadási tényező jele α_4 üres felfűtéskor, α_4' HDPE krakkolásakor, α_4'' PVC/HDPE kiindulási anyag krakkolásakor. A 4.13. Táblázat szemlélteti, hogy mely kísérletek eredményei alapján mely hőátadási tényezők kiszámítására volt lehetőség.

Az α_1 - α_4 (és α_2' , α_2'' valamint α_4' , α_4'') hőátadási tényezőket minden hőmérséklet esetében két különböző módszer segítségével is kiszámoltam. A számítás menete a következő volt:

Elsőként a villanyóráról leolvasott adatokból kiszámítottam a bevitt hőmennyiséget:

$$Q_{be} = \frac{\Delta Q \cdot 1000 \cdot 60}{t \cdot \Delta t}, \quad (4)$$

ahol Q_{be} a bevitt hőmennyiség, ΔQ a villanyóráról percenként leolvasott teljesítményértékek különbsége, Δt a leolvasások között eltelt idő (1 perc), t pedig az idő.

A hőveszteség, mint a fentiekből kiderült, a mért adatok alapján a bevitt hőmennyiség 63%-a.

$$Q_{veszt.} = Q_{be} \cdot 0,63, \quad (5)$$

ahol $Q_{veszt.}$ a hőveszteség.

A hasznos hőmennyiség tehát a bevitt hő és a hőveszteség különbsége:

$$Q_{haszn.} = Q_{be} - Q_{veszt.}, \quad (6)$$

ahol $Q_{haszn.}$ a hasznos hőmennyiség. Mindkét módszer a hasznos hőmennyiségből indult ki.

Az I. módszer szerint elsőként a hőátbocsátási tényezőt határoztam meg:

$$\kappa = \frac{Q_{\text{haszn.}}}{(r_{\text{átl.}}^2 + 2 \cdot r_{\text{átl.}} \cdot \pi \cdot H) \cdot \Delta T} \quad , \quad (7)$$

ahol κ a hőátbocsátási tényező, $r_{\text{átl.}}$ a külső és belső átmérők átlaga, H a reaktor magassága, ΔT pedig a köpeny és belső hőmérsékletek különbsége.

A hőátbocsátási tényezőből a hőátadási tényezők az alábbi összefüggések alapján számíthatók:

$$\alpha_1 = \frac{1}{\frac{1}{\kappa} \cdot \frac{r_{\text{fk.b.}} \cdot r_{\text{r.b.}}}{\lambda_{\text{acél}}}} \quad (8)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{\frac{1}{\kappa} \cdot \left(\frac{r_{\text{fk.b.}} \cdot r_{\text{r.b.}}}{\lambda_{\text{acél}}} + \frac{1}{\alpha_1} \right)} \quad (9)$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{\frac{1}{\kappa} \cdot \left(\frac{r_{\text{fk.b.}} \cdot r_{\text{r.b.}}}{\lambda_{\text{acél}}} + \frac{1}{\alpha_1} + \frac{r_{\text{r.b.}} \cdot r_{\text{p.k.}}}{\lambda_{\text{levegő}}} + \frac{1}{\alpha_2} \right)} \quad (10)$$

$$\alpha_4 = \frac{1}{\frac{1}{\kappa} \cdot \left(\frac{r_{\text{fk.b.}} \cdot r_{\text{r.b.}}}{\lambda_{\text{acél}}} + \frac{1}{\alpha_1} + \frac{r_{\text{r.b.}} \cdot r_{\text{p.k.}}}{\lambda_{\text{levegő}}} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{r_{\text{p.k.}} \cdot r_{\text{p.b.}}}{\lambda_{\text{acél}}} + \frac{1}{\alpha_3} \right)} \quad , \quad (11)$$

ahol α_1 - α_4 a hőátadási tényezők (α_2 ' és α_2 '' valamint α_4 ' és α_4 '' számítása α_2 -vel és α_4 -gyel azonos módon történik), $r_{\text{fk.b.}}$ a fűtőköpeny belső sugara, $r_{\text{r.b.}}$ a reaktor belső sugara, $\lambda_{\text{acél}}$ a reaktor és persely szerkezeti anyagának (s235jr jelű acél) hővezetési tényezője, $r_{\text{p.k.}}$ a persely külső átmérője, $\lambda_{\text{levegő}}$ a levegő hővezetési tényezője, $r_{\text{p.b.}}$ a persely belső átmérője.

A hővezetési tényezők függnek a hőmérséklettől. A számítások során azonban a hővezetési tényezők hőmérsékletfüggését elhanyagoltam. A levegő 500°C-on, 1 baron mért hővezetési tényezőjét és a reaktor és a persely szerkezeti anyagának az s235jr jelű acélnek 400°C-on mért hővezetési tényezőjét használtam a számítások során. Mivel a felfűtés viszonylag rövid időt vett igénybe, így a felfűtési periódusban is ezekkel a hővezetési tényezőkkel számoltam.

A II. módszer szerint a hőátadási tényezőket közvetlenül a hasznos hőmennyiségből számoltam:

$$\alpha_i = \frac{Q_{\text{haszn.}}}{\Delta T \cdot \left(2 \cdot \pi \cdot \frac{r_{\text{r.k.}} \cdot r_{\text{fk.b.}}}{2} \cdot H + r_{\text{r.k.}}^2 \cdot \pi \right)} \quad , \quad (12)$$

ahol α_i a hőátadási tényező ($i=1-4$ illetve 2', 2'', 4', 4''), ΔT pedig a köpenyhőmérséklet és a belső hőmérséklet korrigált értékének különbsége.

A hőmérséklet-korrektúra számítása:

$$T_{\text{r.b.korr.}} = \frac{T_{\text{r.b.}} + Q_{\text{haszn.}}}{\lambda_{\text{levegő/polimer}} \cdot \left(\frac{2 \cdot H \cdot \pi}{\ln \frac{r_{\text{r.k.}}}{r_{\text{r.b.}}}} \right) + \frac{r_{\text{r.k.}}^2 \cdot \pi}{r_{\text{r.k.}} - r_{\text{r.b.}}}} \quad , \quad (13)$$

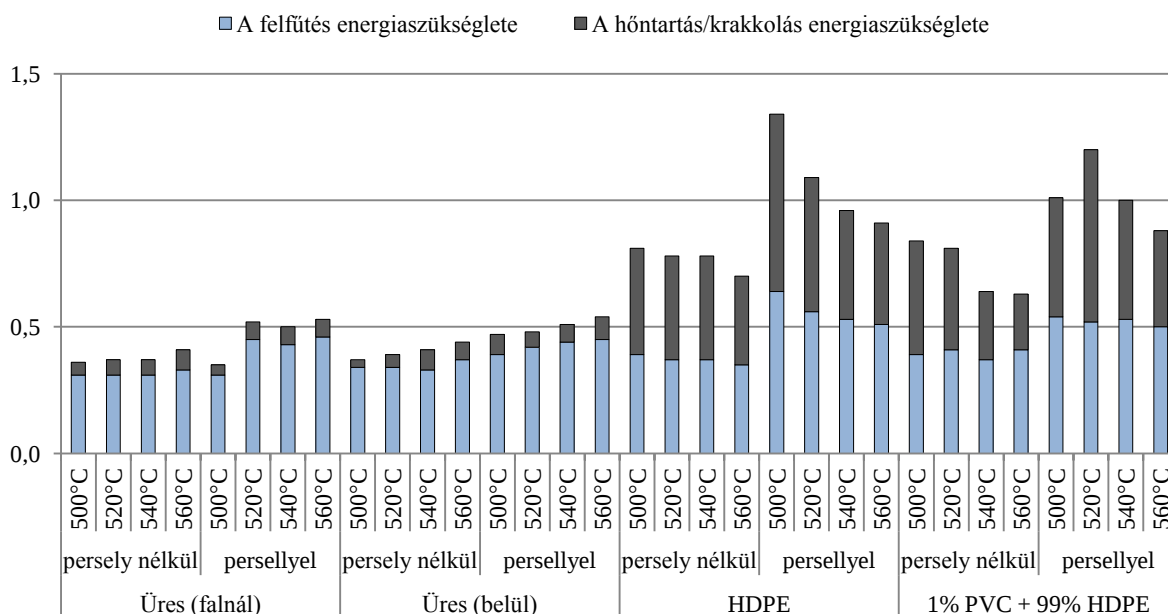
ahol $T_{r,b,korr.}$ a belső hőmérséklet korrigált értéke, $\lambda_{levegő/polimer}$ a levegő vagy polimer hővezetési tényezője attól függően, hogy üres felfűtés vagy krakkolás történt. Mivel az 1%-ban a HDPE-hez kevert PVC nem befolyásolta jelentősen a hővezetési tényezőt, ezért mindkét kiindulási anyag esetében a gyári HDPE hővezetési tényezőjével számoltam.

A számításnál felhasznált adatokat a 4.14. Táblázat, a két különböző módszerrel számolt hőátadási tényezőket az idő és hőmérséklet függvényében a XV. Melléklet tartalmazza.

4.14. Táblázat– A hőátbocsátási tényező számolása során felhasznált adatok

A	0,02388	m ²
d	0,007	m
$\lambda(\text{acél}) 400^{\circ}\text{C},$	42,7	W/mK
A(külső)	0,0325	m ²
r (reaktor külső)	0,045	m
r (reaktor belső)	0,038	m
r (fűtőköpeny belső)	0,055	m
H	0,115	m
r (persely belső)	0,025	m
r (persely külső)	0,03	m
$\lambda(\text{lev}), 500^{\circ}\text{C}, 1 \text{ bar}$	0,05848	W/mK
$\lambda(\text{HDPE})$	0,35	W/mK

A diagramokon látszik, hogy a hőátadási tényező a felfűtési szakaszban, azaz az első pár percben viszonylag magas. Ennek az az oka, hogy a felfűtési szakaszban a rendszer sokkal nagyobb mennyiségű energiát vesz fel, mint a hőtartási (üres felfűtés esetén) vagy krakkolási szakaszban (4.49. ábra)



4.49. ábra –A felfűtési és hőtartási/krakkolási periódusokban felvett energia

A felfűtési szakaszban az eltérő számítási mód miatt a két módszerrel kapott eredményekben viszonylag nagyobb eltérések adódtak. Ez az eltérés az $\alpha 1$ esetén a legnagyobb, de az üres felfűtési ki-

sérletek esetén is elég jelentős. A krakkolási kísérletek esetében (α_2 , α_2'' , α_4 és α_4'') a két módszerrel egymáshoz sokkal közelebbi értékek adódtak már a felfűtésekor is.

A hőntartási/krakkolási szakaszban a hőátadási tényezők értéke már sokkal kisebb és a hőmérséklet és az energia felvétel állandósulásával értékük állandósul. A két módszerrel ebben a szakaszban már sokkal kisebb eltérés (csupán néhány század) mutatkozik a hőátadási tényezők között.

Napjainkban egyre inkább teret nyernek a matematikai modell alapú megközelítések a technológiák tervezése, üzemeltetése, vagy éppen fejlesztése területén. A részletes és kidolgozott modellek segítségével veszélytelen körülmények között végezhetőek el a technológián végzett vizsgálatok, valamint jelentős költségek takaríthatók meg.

A matematikai modellek közül a numerikus áramlástan (Computational Fluid Dynamics – CFD) modellek segítségével a teljes berendezés leképezhető akár háromdimenzióban is. A kapcsolódó fizikai folyamatok is leképezhetőek, és a modell implementálása után akár együtt is megoldhatóak. A CFD modellek alkalmazása széleskörű, legyen szó akár háromfázisú reaktorokról [198], biotechnológiáról [199]; kristályosításról [200-201] vagy egyéb technológiákról. A CFD modellek jól használhatóak hőtechnikai modellek megoldásában is, a megfelelően kidolgozott és validált CFD modell használható hőcserélő kiválasztásra [202]. Emellett szabályozástechnika területén is segítséget nyújthat a CFD modellek alkalmazása [203].

A vizsgálataink során a krakkoló reaktort vizsgáltuk. Kétféle mérleget képeztünk le a részletes modell megalkotása során hőmérleget a szilárd (14), valamint hőmérleget a folyadék, illetve gáz halmazállapotú anyagokra (15). Mindkét modellben megtalálhatóak a lokális megváltozást leíró tag, konvektív változásokat leíró tag, valamint a vezetékes transzportot és a forrás jellegű változásokat leíró tag. A 15. egyenlet az elsőhöz képest kiegészül a viszkózus taggal, valamint a nyomásból fakadó munka hatásával.

$$\rho_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_k \cdot c_p \cdot u_{trans} \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (14)$$

$$\rho_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_p \cdot u \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q + Q_{vh} + W_p \quad (15)$$

Az egyes fázisok közötti hőmérséklettranszportot hőátadási tényezők segítségével számítottuk, amit mérési adatok segítségével határoztunk meg. Mivel a modellezett berendezés hengerszimmetrikus, ezért axiális szimmetriájú kétdimenziós modell leképezése elegendő. A XVI. Melléklet a modellezett geometriát mutatja az összes geometriailag különböző esetben. A hőmérőt minden egyes esetben egy pontszerű mérőegységként képeztük le, és egy dinamikus vizsgálatban számítottuk a hőmérséklet változását.

Hőmérő pozíció szerint itt is két különböző esetet különböztetünk meg, mérések történtek a reaktor belsejében, valamint a fal mellett is (4.37 és 4.38. ábrák). Ezután a mért hőmérsékletet ezt hasonlítottuk a mért eredményekhez. A modell paramétereit több eseten alapulva határoztuk meg, majd ezután a modellt validáltuk a többi mérési eredmény alapján. Az első két esetben a falnál helyezkedik el a hőmérő, a többi esetben pedig belül. Ezen kívül alapvető különbséget jelent a modellekben, hogy az utolsó két esetben műanyagot is tartalmaz a reaktor, itt még komplexebb modellel kell számolnunk.

A következő peremfeltételeket definiáltuk:

1. Fal – azokban az esetekben kerül definiálásra, amikor hőszigeteléssel számolunk.

$$-n \cdot (-k \nabla T_i) = 0 \quad (16)$$

2. Fluxus – minden esetben, ha fázishatárról beszélünk, így például a fém-levegő, fém-nitrogén, fém-műanyag, műanyag-nitrogén esetekben. A hőátadási tényezőket minden esetben mérés alapján definiáltuk. A mérési eredményeket függvényösszefüggésekkel építettük be a modellbe.

$$-n \cdot (-k \nabla T_f) = -\alpha \cdot (T_f - T_s) \quad (17)$$

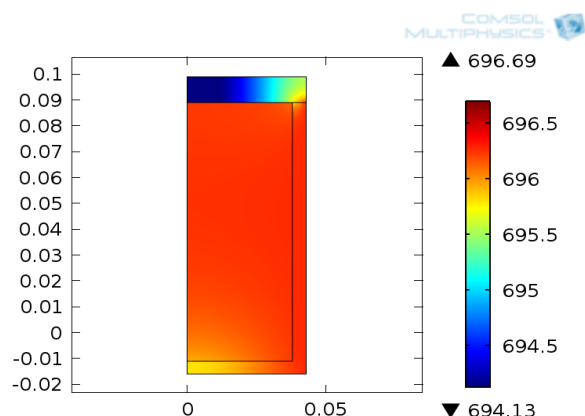
3. Hőmérséklet – A fűtőhenger hőmérséklete alapján definiáltuk szintén mérési adatok alapján. Ennél a peremnél lehet definiálni a veszteségeket.

$$T = T_0$$

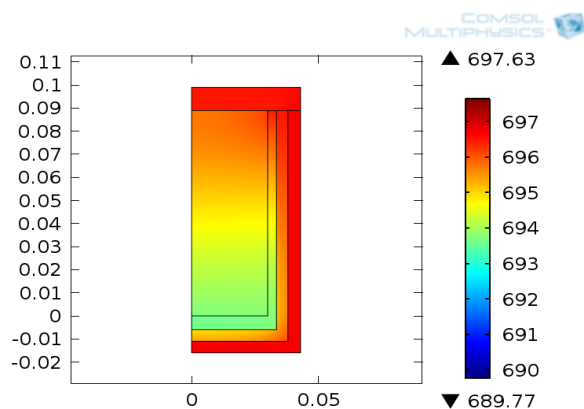
Az anyagi tulajdonságokat az általunk használt program a COMSOL Multiphysics beépített tulajdonságtárát felhasználva, valamint mérési adatok felhasználásával definiáltuk. Dinamikus vizsgálatra volt szükség, ahhoz, hogy megállapítsuk a hőmérséklet időbeli változását. A mérésekhez definiáltuk a megfelelő szimulátorokat, majd a mérési adatok beépítésével megoldottuk a modelleket.

Miután a modellt implementáltuk és a modell paramétereit meghatároztuk a validált modell felhasználható lehet további tervezési feladatokra. A fő feladat ebben az esetben annak a meghatározása volt, hogy mennyiben befolyásolja a hőmérsékleti teret a behelyezett persely.

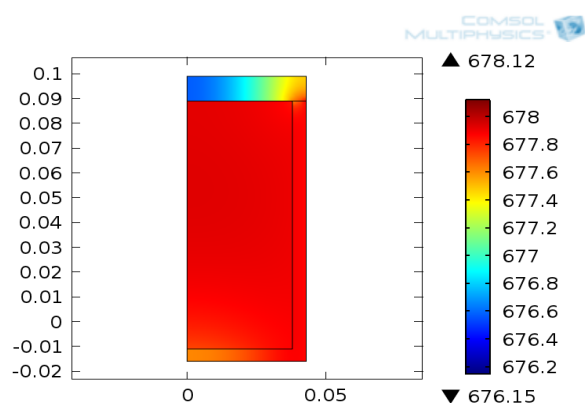
A 4.50 – 4.55 ábrák a hőmérséklet eloszlást mutatják a reaktorban. Amennyiben nem tartalmazott a reaktor műanyagot, akkor jóval gyorsabban átmelegedett a rendszer. Persely alkalmazása esetén hasonló hőmérsékleti tér érhető el, azonban ebben az esetben kiemelt fontossággal bír az a tény, hogy a persely alkalmazása nagyban növeli a reaktor élettartamát.



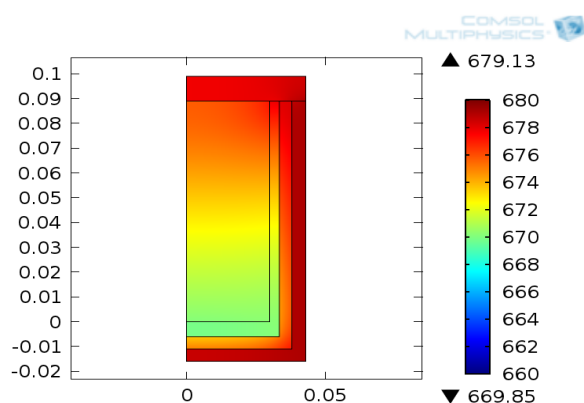
4.50. ábra - A hőmérsékleteloszlások a reaktorban – Üres felfűtés, persely nélkül, T(1)



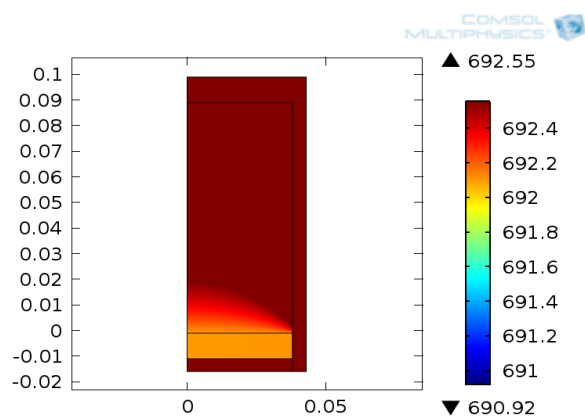
4.51. - A hőmérsékleteloszlások a reaktorban – Üres felfűtés, persellyel, T(1)



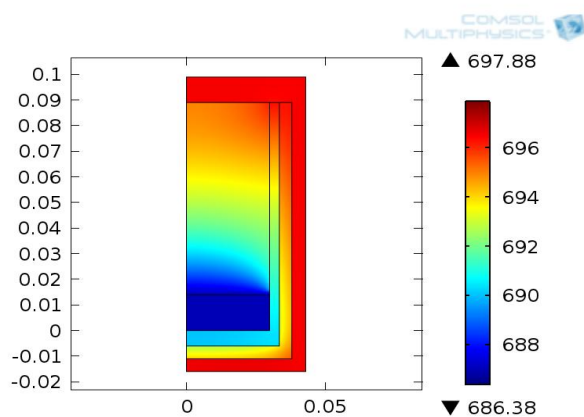
4.52. ábra - A hőmérsékleteloszlások a reaktorban – Üres felfűtés, persely nélkül, T(2)



4.53. ábra - A hőmérsékleteloszlások a reaktorban – Üres felfűtés, persellyel, T(2)

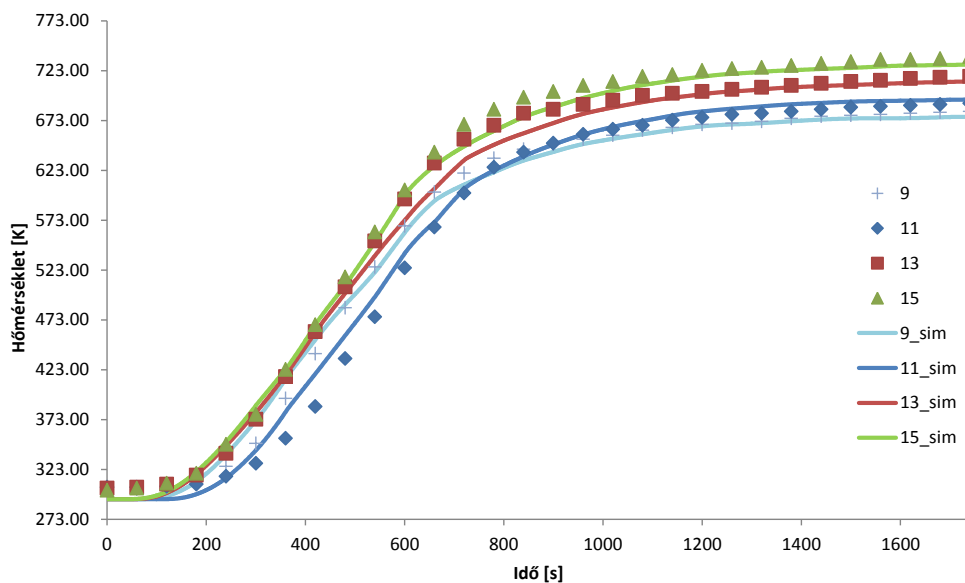


4.54. ábra - A hőmérsékleteloszlások a reaktorban – Krakko-lás, persely nélkül, T(2)



4.55. ábra - A hőmérsékleteloszlások a reaktorban – Krakko-lás, persellyel, T(2)

A modellek esetében korrigálnunk kellett a modell paramétereket (N_2 és Acél hővezetési tényezője, valamint műanyag hővezetése). A kapott eredményeket a 4.56 ábra szemlélteti.



4.56. ábra - Mért és szimulációs adatok összevetése

Ahogy a 4.56 ábra is mutatja, ebben az esetben (belül mért persely és műanyag nélkül) jól közelítik a mért adatok a szimulált adatokat. Mivel viszonylag nagyszámú mérésről van szó (32 db), ezért egy statisztikai analízist végeztünk, hogy sokaságként értékeljük ki az egyes méréseket.

Először két különböző eltérés értéket definiáltunk:

- Stacioner eltérés

$$d_s = T_{sim,S} - T_{m,S} \quad (18)$$

- Dinamikus eltérés

$$q_s = \sum_{i=1}^N |T_{sim} - T_m| \quad (19)$$

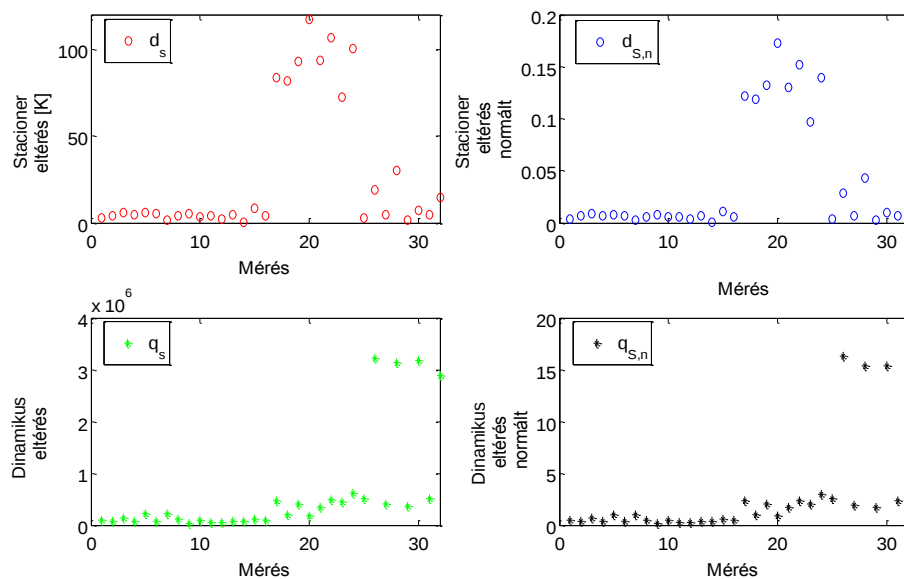
Mivel azonban a fűtési hőmérsékletek (500, 520, 540, 560 °C), valamint a különböző reaktorkialakításból fakadóan a mérési és szimulációs idők is változtak, ezért ahhoz, hogy az egyes adatok összehasonlíthatóak legyenek normáltuk a stacioner eltéréseket a mért stacioner hőmérséklettel (20. egyenlet).

$$d_{s,n} = (T_{sim,S} - T_{m,S}) / T_{m,S} \quad (20)$$

A dinamikus eltérés esetében pedig a mérési pontok számával, valamint a mért stacioner hőmérséklet esetében végeztük el a normálást.

$$q_{s,n} = \left(\sum_{i=1}^N |T_{sim} - T_m| \right) / (T_{m,S} \cdot N) \quad (21)$$

A 4.57. ábra a statisztikai analízist mutatja a mérési adatok alapján.



4.57. ábra - Statisztikai analízis a mérési eredmények alapján

Ahogy a 4.57. ábra is mutatja, az első 16 szimuláció esetén mind a stacioner, mind a dinamikus eltérések viszonylag kis értékűek. Ebben az esetben a modell is egyszerűbb, hiszen nem tartalmaz műanyagot. A 17-24-es jelű esetekben a stacioner, míg a 26, 28, 30, 32 esetekben a dinamikus eltérések jeleznek nagy hibát. A 17-24 esetben a HDPE-s mérések, míg a 26, 28, 30, 32 esetek a PVC (1%) – HDPE (99%) keverék persely nélküli esetei. A megoldások azt mutatják, hogy a szimulációk közel kétharmada megfelelő viselkedést mutat, azonban bizonyos esetekben nem teljesít jól. Megoldást jelenthet a modell paraméterek felülvizsgálata, esetlegesen a modell paraméterek újrachangolása az összetettebb esetekben.

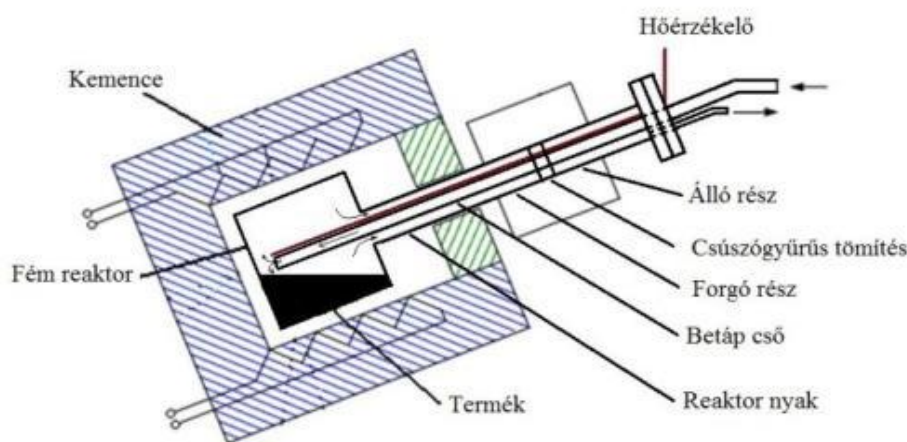
A kutatás ezen részében leképeztük a krakkoló reaktor CFD modelljét. Minden mérés esetére leképeztük a hőmérlegeket a fluid és a szilárd fázisra. A peremfeltételek és az anyagi jellemzők mérés alapú megadása után megoldottuk a modelleket. A kapott eredmények a szimulációk többségében kielégítőek, viszont a műanyagot tartalmazó esetek miatt szükséges lehet a modell paraméterek felülvizsgálata.

4.3 Szén-nanocső előállítása krakkgázokból

A krakkgázok egy manapság igen intenzíven kutatott felhasználási területe a szén-nanocső (MWCNT) előállítása [165-167]. Az irodalomban azonban az ilyen irányú kutatások mind modellvegyületekből indulnak ki. Ezek a modellvegyületek szennyezőanyagtól mentesek. Arra vonatkozóan tehát, hogy szennyezőanyag tartalmú, vagy akár valódi hulladék kiindulási anyag esetén milyen eredmények érhetők el, nem áll rendelkezésre adat. Kísérleteim során ezért szennyezett és valódi hulladékok krakkolását végeztem el és arra kerestem a választ, hogy az esetleges szennyeződések milyen hatással vannak az eredményekre: sikerül-e ilyen kiindulási anyagból is szén-nanocsövet előállítani, és ha igen, a heteroatom tartalmú komponensek befolyásolják-e a szén-nanocső hozamokat és milyen

irányba. Azt is vizsgálni kívántam, hogy az eltérő kiindulási anyagokból nyert termék-gázok eltérő összetétele befolyásolja-e a konverziót; mely kiindulási anyagokból nyerhető szén-nanocső a legkedvezőbb konverzióval. A Pannon Egyetem Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézetének Művel-tan Tanszékével közös munka keretében a keletkezett, különböző összetételű gázokból állítottunk elő szén-nanocsövet, vizsgáltuk a szén-nanocső hozamát és minőségét.

Kiindulási anyagként gyári műanyagokat, azok keverékét és valódi műanyag hulladékokat alkalmaztunk: HDPE, PP, 20%PS+80%HDPE (a továbbiakban PS/HDPE), 1%PVC+99%HDPE (PVC/HDPE), 1%PA6+99%HDPE (PA/HDPE), hulladék polietilén (Hull PE), hulladék polipropilén (Hull PP) és motorolajos flakon hulladék (MOF3). A kísérleteket az 1 kg/h kapacitású folyamatos csőreaktorban végeztük 550°C-on. A termék-gázokat 30 percen keresztül vezettük a szén-nanocső előállítására alkalmas reaktorba, melyben minden esetben 5 g katalizátort helyeztünk el és 700°C reakcióhőmérsékletet alkalmaztunk. Az alkalmazott berendezés a 4.58. ábrán látszik.



4.58. ábra - A nanocső előállítására alkalmas reaktor

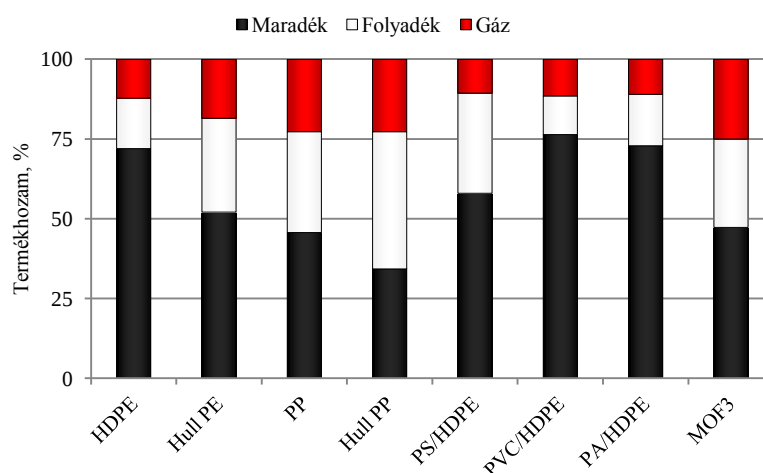
A szén-nanocső előállítása egy félfolyamatos reaktorban történt. A forgó reaktorrészbe történt a katalizátor betöltése a betáp csövön keresztül. A reaktort a kemencerész a reakció hőmérsékletére történő felfűtését követően csúsztattuk abba. A reaktorcső a reakció időtartama alatt forgó mozgást végzett. A reakciók (14 egyenlet) megtörténte után a reaktort ismét kihúzza a kemencerészből, a keletkezett termék eltávolítható volt.



Az alkalmazott katalizátor kétfémes, Fe-Co/talkum katalizátor volt, melyet a Szegedi Egyetem Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszékén állítottak elő oly módon, hogy talkumot impregnáltak 2-5 m/m%-nyi kobalt- és vas-acéttal. Az alkalmazott katalizátor aktivitása az idő előrehaladtával csökken, mely a termék-gázok gázkromatográfiás elemzésével követhető nyomon. Amikor ugyanis a termék-gázokban a hidrogénen kívül szénhidrogének is megjelennek, az azt jelenti, hogy azok széntartalma már nem alakult szén-nanocsővé, hanem a gázokkal együtt távozott a rendszerből. A különböző

kiindulási anyagokból különböző gázhozamot nyertünk és a különböző összetételű és mennyiségű termék-gázok esetében a katalizátor különböző reakcióidők után merült ki (mely a kilépő gázok hidrogéntartalma alapján volt megállapítható), ezen kívül a különböző formájú (granulátum, apríték) műanyagokat az extruder más és más sebességgel volt képes bevinni a reaktorba (így a motor fordulatszáma sem volt állandó a kísérletek során), ezért az 5 g katalizátoron 30 perc alatt képződött szénanocső mennyiséget vettük viszonyítási alapnak.

A krakkolás termékhozamait a 4.59 ábra szemlélteti. Az ábrán jól látszik, hogy a különböző kiindulási anyagok eltérő termékhozamokat szolgáltattak. A gázhozam a gyári kiindulási anyagok esetében a 10,6 m/m% (PS/HDPE) és 22,7 m/m% (PP) tartományba esett, míg a hulladékok krakkolásakor 18,5 m/m% (Hull PE) és 22,7 m/m% (Hull PP) közé. Ha összehasonlítjuk a gyári és hulladék műanyagok krakkolásakor kapott eredményeket, azt látjuk, hogy a hulladékokból nagyobb gázhozam volt nyerhető azonos műanyagtípusok esetében. Nem csak a gázhozam, hanem a folyadékhozam is nagyobb volt a hulladékok esetében.



4.59. ábra - A krakkolás termékhozamai

A folyadékhozam ugyanis a legnagyobb (43,0 m/m%) a Hull PP, míg a legkisebb (12,1 m/m%) a PVC/HDPE kiindulási anyag krakkolásakor volt. A PP kiindulási anyag esetében kapott legnagyobb illékonytermék hozam a PP-ben nagyobb mennyiségben előforduló tercier szénatomok az alacsonyabb rendű (szekunder) szénatomokénál kisebb termikus stabilitásával magyarázható. A PS esetében a szénlánc elektronfelhőjében a benzolgyűrű jelenléte következtében létrejövő torzulás a fő oka a kisebb aktiválási energiának, azaz a nagyobb illékonytermék hozamnak.

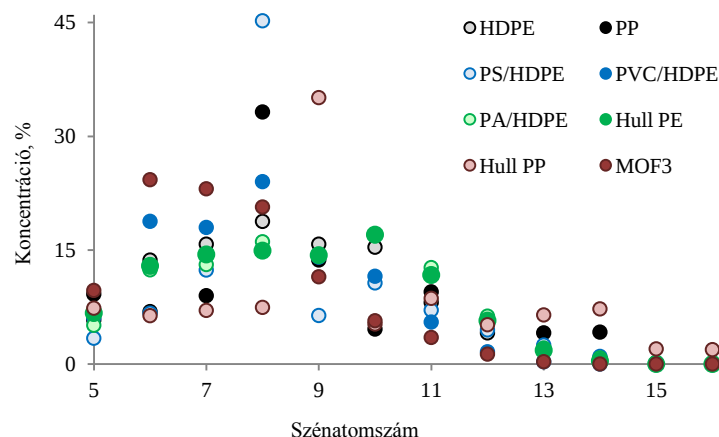
A nanocső képződés szempontjából döntő fontosságú a kiindulási anyag (gáztermék) összetételének ismerete. A termékek összetételét a XVII. Melléklet tartalmazza, míg a gáztermékek összetételét és tulajdonságait a 4.15. Táblázat mutatja be.

4.15. Táblázat – A termék-gázok összetétele

Komponens, m/m%	HDPE	PP	PS/HDPE	PVC/HDPE	PA/HDPE	Hull PE	Hull PP	MOF3
Metán	4,5	4,3	4,7	3,7	4,2	3,0	4,1	3,3
Etén	16,1	5,8	13,0	14,0	16,4	12,7	14,5	16,0
Etán	10,6	7,7	8,8	10,1	8,2	8,6	11,6	10,5
Propén	15,2	44,8	13,4	16,2	16,9	19,6	13,4	16,5
Propán	10,4	18,7	9,8	11,3	11,3	14,1	11,5	11,4
Butén	17,2	4,9	18,6	16,9	18,2	12,8	17,6	17,9
Bután	11,1	4,2	15,6	13,1	12,9	11,3	14,0	11,2
i-bután	3,6	1,1	2,4	3,2	3,3	4,5	2,5	3,4
Pentén	5,0	3,4	5,0	5,1	3,4	3,9	4,7	3,2
Pentán	3,2	2,1	4,9	3,4	1,9	2,8	3,0	3,0
i-pentén	1,5	1,3	2,1	0,7	0,9	2,5	1,0	2,1
Hexén	0,9	0,9	1,1	1,6	1,6	2,2	1,3	1,0
Hexán	0,7	1,0	0,7	0,9	0,7	2,1	0,9	0,5
Cl, mg/kg	-	-	-	1482	-	42	-	1525
N, mg/kg	-	-	-	-	684	32	152	1241
S, mg/kg	-	-	-	-	-	331	89	784
P, mg/kg	-	-	-	-	-	-	-	693

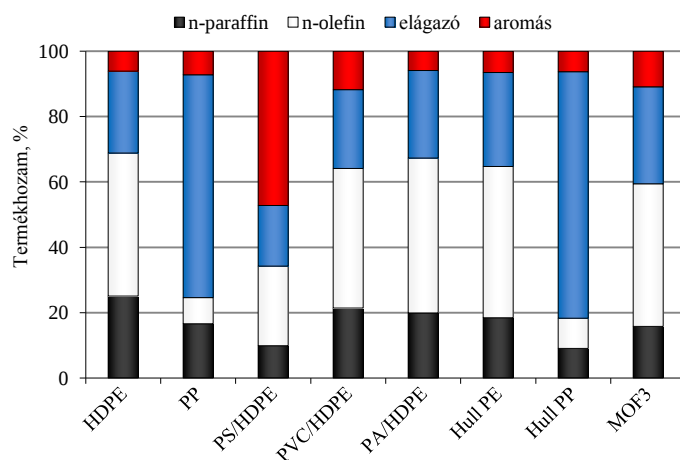
A táblázat adataiból látszik, hogy a keletkezett gázokban minden esetben a C₂, C₃ és C₄ szénhidrogének voltak jelen a legnagyobb mennyiségben, a PP-ből kapott krakk-gázok pedig ezek közül is a legnagyobb mennyiségben C₃ szénhidrogéneket (propén és propán) tartalmaztak (PP: 63,5 m/m%; Hull PP: 24,9 m/m%). A HDPE, PS/HDPE, PVC/HDPE, PA/HDPE, Hull PE és MOF3 kiindulási anyagok esetében a C₂-C₄ frakció koncentrációja a gáztermékben 84,0 m/m%, 81,6 m/m%, 84,8 m/m%, 87,3 m/m%, 83,5 m/m% és 86,9 m/m% volt. Az adatokból az is látszik, hogy a n-olefinek minden esetben nagyobb mennyiséget képviseltek a termék-gázokban, mint a n-paraffinok. A n-paraffinok mennyisége 38,0 és 45,1 m/m% között változott, míg az olefineké 51,1 és 59,7 m/m% között mozgott. A gázösszetételt az 1%-nyi PVC vagy PA kiindulási anyagba keverése nem változtatta meg jelentősen, de még 20%-nyi PS bekeverésével sem lehetett számottevő változást tapasztalni az összetételben. A PVC, valamint PA kiindulási anyagba keverése inkább a termék-gázok szennyezőanyag tartalmán látszott meg, hiszen mindössze 1%-nyi PVC, valamint PA kiindulási anyagba keverésével a gázokban a klór és nitrogén koncentrációja 1482 mg/kg és 684 mg/kg volt. Hulladék kiindulási anyagok krakkolásakor a gáztermékek szintén jelentős szennyezőanyag tartalommal rendelkeztek. A Hull PE kiindulási anyagból keletkezett gázok kenet és nitrogént tartalmaztak, míg a Hull PP-ből nyert gázok kenet, nitrogént és klórt is. A legmagasabb szennyezőanyag tartalommal rendelkező gáztermék a MOF3 kiindulási anyag krakkolása során keletkezett (1525 mg/kg Cl, 1241 mg/kg N, 784 mg/kg S, 693 mg/kg P).

A folyadéktermékek szénatomszám-eloszlását és szénhidrogén csoportösszetételét a 4.60. és 4.61 ábrák mutatják.



4.60. ábra - A folyadéktermékek szénatomszám-eloszlása

A 4.60. ábrán jól látszik, hogy a folyadéktermékek a C_5 - C_{15} szénatomszám tartományba esetek. Ez alól csak a Hull PP kiindulási anyagból képződött folyadéktermék képezett kivételt, mely 1,9 m/m%-ban C_{16} komponenseket is tartalmazott. A folyadéktermékek azonban minden esetben legnagyobb részben C_5 - C_{10} (azaz a benzin forrásponttartományba eső) szénhidrogéneket tartalmaztak. E frakciót a legnagyobb koncentrációban (94,9 m/m%) az MOF3, legkisebb koncentrációban (68,6 m/m%) pedig a Hull PP kiindulási anyag krakkolásakor kapott folyadéktermékek tartalmazták.



4.61. ábra - A folyadéktermékek szénhidrogén csoportösszetétele

A polipropilénből kapott folyadéktermékek C_5 - C_{10} szénhidrogén tartalma kisebb (68,6-76,6 m/m%) volt, mint a HDPE tartalmú kiindulási anyagoké (77,9-94,9 m/m%). Az adatokból az is kitűnik, hogy a halogénnel jelentős mértékben szennyezett kiindulási anyagokból (PVC/HDPE és MOF3) könnyebb folyadéktermékek keletkeztek. Szembetűnő, hogy a PS/HDPE kiindulási anyag krakkolásakor kapott folyadéktermék 45,2 m/m%-ban tartalmaz C_8 szénhidrogéneket, amely azzal magyarázható, hogy a polisztirol monomeregységei is nyolc szénatomból állnak.

A kiindulási anyag termékösszetételre gyakorolt hatását mutatja a 4.61. ábra is. Jól látszik, hogy a nagyrészt HDPE-ből álló kiindulási anyagokból keletkezett folyadékok főként egyenes láncú alifás szénhidrogénekből álltak (68,9-59,5 m/m%), míg polipropilénből leginkább elágazó szénhidrogének

keletkeztek (68,2 és 75,4 m/m%), a PS/HDPE kiindulási anyagból keletkezett folyadékterméket pedig 47,2 m/m%-ban aromás komponensek építették fel. A HDPE-hez kevert PA nem befolyásolta a szén-hidrogén-csoportösszetételt sem. A klórtartalmú kiindulási anyagokból képződött folyadéktermékek aromástartalma kismértékben nagyobb, míg n-paraffin tartalma kisebb volt a szennyeződésektől mentes gyári HDPE-ből nyert folyadéktermékhez képest.

A gázkomponensek minősége és mennyisége alapján a gázfázis átlagos szénhányada 80m/m%. ez azt jelenti, hogy a képződő szén nanocsövek tömege (CNT_{elm}) a pirolízis során keletkezett gáz tömegének elméletileg 80%-a lehet. A 4.16. Táblázat bemutatja, hogy a polimer hány százalékából képződhet elvileg szén-nanocső ($CNT_{elm}/polimer$, m/m%) és ehhez képest a polimer hány százalékából képződött a kísérletek során szén-nanocső ($CNT_{gyak}/polimer$, m/m%). Ebből a konverzió a (23) egyenlet alapján számítható:

$$\text{konverzió (\%)} = 100 * CNT_{gyak} / CNT_{elm} = 100 * (CNT_{gyak} / polimer) / (CNT_{elm} / polimer) \quad (23)$$

Az eredményekből is látszik, hogy a kapott konverzió értékek nem alkalmasak az összehasonlításra, hiszen, mint azt a fentiekben már említettem, a különböző kiindulási anyagokból más mennyiségű és más összetételű gáztermék képződött, ezen kívül a reakcióidő is változott, hiszen a katalizátor más-más idők után merült ki.

4.16. Táblázat – Az elméleti és gyakorlati szén-nanocső hozamok, konverzió

	$CNT_{elm}/polimer$ (m/m%)	$CNT_{gyak}/polimer$ (m/m%)	Konverzió (%)	5g katalizátoron képződött nanocső, g	Reakcióidő (katalizátor kimerülési ideje), perc
HDPE	9,75	2,80	28,7	14,38	20
PP	18,18	8,93	49,1	33,40	20
PS/HDPE	8,51	2,94	34,6	14,65	26
PVC/HDPE	9,21	2,69	29,2	14,00	20
PA/HDPE	8,76	4,44	50,7	24,48	20
Hull PP	18,16	6,72	37,0	25,63	22
Hull PE	14,78	5,36	36,3	15,32	33
MOF3	20,02	9,35	46,7	16,22	22

Látszik tehát, hogy az 5 g katalizátoron képződött szén-nanocső tömege és a konverzió között nem állapítható meg korreláció. Ezért az eredmények akkor összehasonlíthatóak, ha az 5 g katalizátoron 30 perc reakcióidő után (ami nem azonos a katalizátor kimerülésének idejével) keletkezett szén-nanocső mennyiségeket hasonlítjuk össze. Az eredményekből elsőként az tűnik ki, hogy HDPE kiindulási anyagból 14,38 g szén-nanocső keletkezett, míg polipropilénből ennek több mint kétszerese, 33,40 g a katalizátor azonos aktív működési ideje alatt. Ez, ha figyelembe vesszük a gázhozamokat a gyári HDPE és PP esetében, azt jelenti, hogy PP kiindulási anyag esetében azonos idő alatt több gáz jutott a katalizátorra. Meg kell azonban jegyezni, hogy a növekmény a szén-nanocső hozamban nagyobb mértékű, ami a nagyobb gázhozamból adódhatna, így feltételezhető, hogy a PP-ből keletkezett gázok összetétele is kedvezőbb lehetett a szén-nanocső képződésre nézve. PS és PVC hozzáadásával a HDPE-ből keletkező szén-nanocső mennyisége nem változott jelentős mértékben. A Hull PE és MOF3

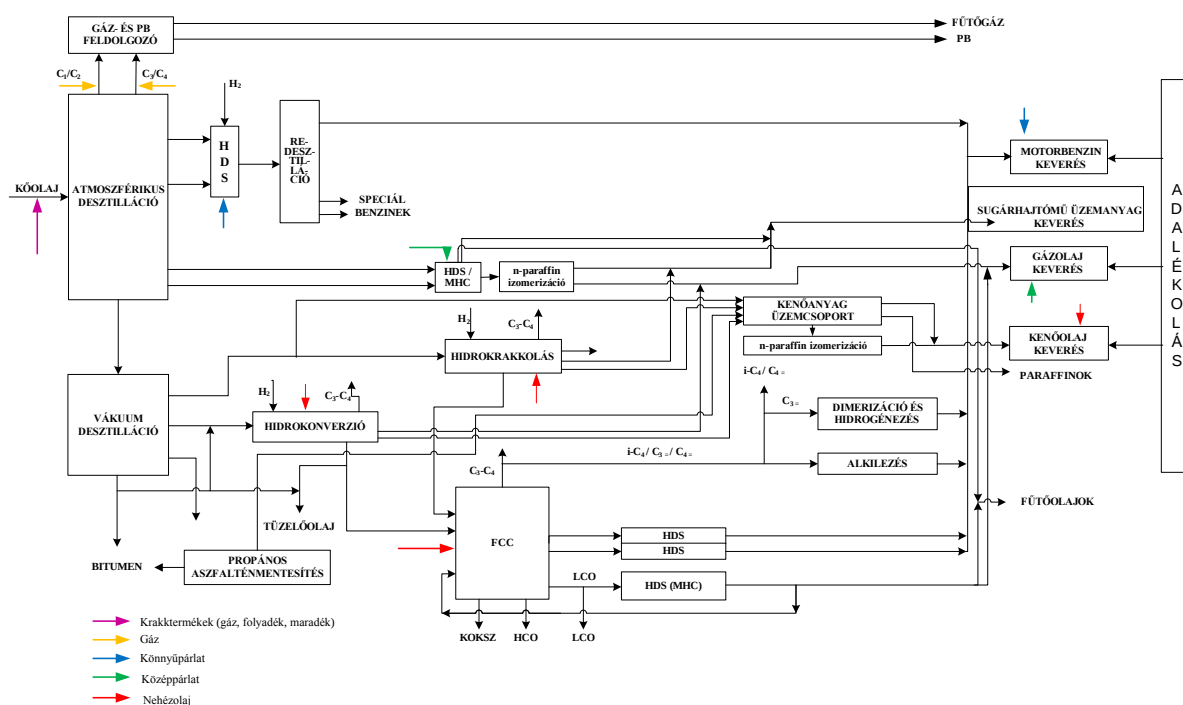
kiindulási anyagokból keletkezett szén-nanocső mennyisége sem mutatott jelentős növekedést a gyári HDPE-hez képest. A hulladék és gyári polipropilénből keletkezett szén-nanocső mennyisége már nagyobb eltérést mutatott, mely a két polipropilén eltérő szerkezetéből következő eltérő gázösszetételből adódhatott (4.15. Táblázat).

Meglepő eredményt kaptunk azonban a PA/HDPE kiindulási anyag alkalmazásakor. 1%-nyi PA a kiindulási anyagba keverésével a keletkezett szén-nanocső mennyisége 24,48 g-ra nőtt. Ennek oka nem a kiindulási anyag nitrogéntartalmával, hanem inkább oxigéntartalmával lehet összefüggésben, amiből CO₂ keletkezhetett, ami oxidáló közeget biztosított, mely kedvez a szén-nanocső képződésének [203-207].

A keletkezett szén-nanocső termék minőségének ellenőrzését pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokkal végeztük el. A felvételeket a *XVIII a és b Mellékletek* mutatják be. A felvételeken egyértelműen látszik, hogy minden kiindulási anyag esetében kimutathatóan szén-nanocsővek keletkeztek több száz nm-es hosszal, és 5-10 nm-es átmérővel. A TEM felvételeken jól kivehető a csövek fala és a csatornák is. Ezek mind azt bizonyítják, hogy nem csak a tiszta, gyári kiindulási anyagokból, hanem a szennyezett és hulladék műanyagokból is jó minőségű MWCNT, nem pedig amorf szén keletkezett. Az így előállított termék nagy valószínűleg alkalmas lehet műanyag kompozitok szálerősítésére. A mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatásukat azonban további kísérletekkel meg kell határozni. A hulladékokból előállított szén-nanocső alkalmazásának azonban mindenképpen nagy előnye a hagyományos szálerősítő anyagokkal szemben sokkal kisebb előállítási költség.

5 A TERMÉKEK IPARI ALKALMAZHATÓSÁGA

Dolgozatom fő célkitűzése szennyezett kiindulási anyagok enyhe krakkolásával nyert termékeinek minőségjavítása volt. A termékek tulajdonságai – legfőképpen szennyezőanyag tartalma – ugyanis korlátot szabhat azok felhasználásának. Ezért fontos, hogy a nagy mennyiségben előforduló szennyezett kiindulási anyagok krakkolása után minél kisebb szennyezőanyag tartalommal, és a kőolajipari felhasználás tekintetében minél kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkező termékeket lehessen előállítani. A termékek legkézenfekvőbb felhasználási területe a kőolajfinomítói alkalmazás. A lakossági műanyag hulladékok krakkolásának termékei ugyanis a legnagyobb hasonlóságot a kőolajfinomítói anyagáramokkal mutatják. A legtöbb irodalom és létező technológia is a kőolajipari hasznosítást jelöli meg első helyen a termékek alkalmazásának tárgyalásánál. Fontos tudni azonban, hogy a kőolajipari alkalmazáskor a termékeknek meglehetősen szigorú, a kőolajfinomító által előírt, belső szabványoknak kell megfelelniük. Ebben a fejezetben az általam, különböző szennyezett kiindulási anyagokból előállított termékfrakciók legfontosabb tulajdonságait vettem össze azon üzemek alapanyagára vonatkozó követelményekkel, ahol az enyhe krakkolás során nyert különböző termékfrakciók esetlegesen feldolozásra kerülhetnének. Az egyes termékek esetleges felhasználási területeit az 5.1 ábra szemlélteti.



5.1. ábra - A termékek hőolajfinomítói hasznosításának lehetőségei

Az általam választott termékek a felületi szennyeződést tartalmazó Motorolajos flakon2 és Mosószeres flakon hulladékok, a biológiai lebonthatóságot segítő adalékot tartalmazó és a papír és egyéb szervesanyag tartalmú műanyag hulladékok voltak. Azért ezeket a termékeket választottam, mert fontosnak tartottam, hogy a kiindulási anyagként nagy mennyiségben rendelkezésre álló lakossági és

egyéb szennyezett műanyag hulladékok főbb, szennyezőanyag-forrást képviselő komponenseiből nyerhető termékeket ilyen szempontból is megvizsgáljam. Kutatásaim célja ezeknek a termékeknek a minőségjavításával ugyanis az volt, hogy egy kőolajfinomító számára minél kedvezőbb összetételű alapanyagáramot szolgáltatassanak. Ennek megfelelően nem csak a szennyezett kiindulási anyagokból nyert termékeket vizsgáltam meg a további felhasználás szempontjából, hanem néhány, közbenső, katalitikus kezelés utáni terméket is, hogy információt kapjak arról, milyen mértékben sikerült az ipari alkalmazhatóság szempontjából javítani a termékminőségen. Mivel a HZSM-5 katalizátor mindegyik kiindulási anyag esetében kiemelkedő eredményeket hozott nem csak a termékek szénhidrogén-összetételére, de szennyezőanyag-tartalmára nézve is, így az ezzel a katalizátorral végzett kísérletekben nyert termékek tulajdonságait is megvizsgáltam.

A krakkolási kísérletekben három különböző termékfrakciót kaptam: gáz, folyadék és maradék termékeket. A folyadéktermék (mely a C_5 - C_{33} szénatomszám tartományba eső szélespárlat frakció volt) tulajdonságait azonban meglehetősen nehéz lett volna a kőolajfinomítói anyagáramok bármelyikével is párhuzamba állítani, ezért ezt a terméket a felhasználás vizsgálatánál további két frakcióra bontottam: könnyűpárlat (C_5 - C_{17}) és középpárlat (C_9 - C_{33}) frakciókra. A két frakció a tökéletlen szétválasztás következtében átfed egymással, azonban a továbbiakban mégis könnyebb összehasonlítani a benzin és gázolaj frakciókkal e termékek tulajdonságait.

5.1 Gáztermék

A lakossági műanyag hulladék termikus enyhe krakkolásakor gáztermékek hozama egyik esetben sem haladta meg a 20 m/m%-ot. A termo-katalitikus kísérletekben azonban a gázhozam már akár meg is haladta a 35 m/m%-ot.

A kiválasztott kiindulási anyagokból képződött termék-gázok főbb tulajdonságait az *5.1. Táblázat* mutatja be.

Látható, hogy a gázok a C_1 - C_5 , néhány esetben a C_1 - C_6 szénatomszám tartományba estek a tökéletlen kondenzáció miatt. A papír és egyéb szervesanyag tartalmú műanyag hulladékból kapott gázok a szénhidrogének kivételével azonban még hidrogént, szén-monoxidot és széndioxidot is tartalmaztak. Ennek következtében e két gáztermék fűtőértéke jelentősen el is maradt a többi, szénhidrogénekből álló gázokétól. A gázok szénhidrogén-termékösszetételüket tekintve n-paraffin, n-olefin és elágazó szénhidrogénekből álltak. A zömében polietilént tartalmazó motorolajos flakon hulladék kiindulási anyagból kapott gázok főként egyenes láncú molekulákból épültek fel. Ezen a katalizátor alkalmazása sem változtatott nagymértékben. A polipropilénben gazdag mosószeres flakon kiindulási anyagból nyert gáz már nagyobb arányban tartalmazott elágazó szénhidrogéneket. A másik két kiindulási anyag termikus krakkolása szintén nagy polietilén tartalmuk miatt nagy n-paraffin és n-olefintartalmú gázterméket eredményezett, HZSM-5 katalizátor használatakor azonban itt megnövekedett az elágazó komponensek koncentrációja a gázokban. A műanyag-hulladékokból nyert termék-gázok magas fűtőértékük

(46,2-46,4 MJ/kg) következtében felhasználhatók a reaktor fűtésére is, azonban a kőolajipari fűtőgáz áramba is bekeverhetők.

5.1. Táblázat – A termékgázok kőolajipari alkalmazhatóság szempontjából fontos tulajdonságai

Kiindulási anyag	MOF2	MOF2	MSZF	BLH	BLH	MSW	MSW
Katalizátor	-	HZSM-5	-	-	HZSM-5	-	HZSM-5
Hőmérséklet, °C	450	450	450	460	460	500	500
Reakcióidő, perc	150	150	120	30	30	50	50
Reaktor	2000 cm ³	2000 cm ³	2000 cm ³	450 cm ³	450 cm ³	450 cm ³	450 cm ³
Persely	-	-	-	nincs	nincs	van	van
Összetétel, m/m%							
H ₂	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	1,0	1,0
C ₁	1,9	2,8	3,9	3,0	4,9	5,4	6,2
C ₂	7,9	8,8	25,0	25,2	19,9	9,4	10,1
C ₃	26,5	24,1	38,2	25,4	18,4	8,7	7,2
C ₄	27,0	24,9	23,4	32,8	30,6	9,0	12,7
C ₅	30,4	32,3	9,5	13,5	26,1	5,4	3,4
C ₆	6,3	7,1	0,0	-	-	0,0	0,0
CO	-	-	-	-	-	20,4	16,9
CO ₂	-	-	-	-	-	41,5	42,8
n-paraffin, m/m%	53,9	51,2	28,8	47,9	40,4	20,3	17,2
n-olefin, m/m%	35,1	35,9	50,9	46,1	33,1	16,2	12,7
elágazó, m/m%	11,0	12,9	20,3	6,0	26,4	0,5	9,7
Fűtőérték, MJ/kg	46,2	46,3	46,4	46,3	46,4	18,4	20,5
Kéntartalom, mg/kg	2068	1877	<10	25	34	139	150
Klórtartalom, mg/kg	2021	2208	26	182	211	5246	5906
Brómtartalom, mg/kg	-	-	-	-	-	1528	1764
Nitrogéntartalom, mg/kg	596	511	87	77	83	n.a.	n.a.

A termékgázok alkalmazhatóságának elsősorban szennyezőanyag tartalmuk szabhat gátat. Látható, hogy minden esetben jelentős kén, klór, nirtogén, sőt akár brómtartalommal is rendelkeztek. A mosószeres flakonból és biológiailag lebomló kiindulási anyagokból kapott gázok szennyezőanyag tartalma azonban jóval (egy nagyságrenddel) alacsonyabb volt a másik két alapanyagból kapottakénál. Sajnos még ezek az értékek is viszonylag magasnak mondhatók, ezért szükséges lehet a termékgázokba korróziógátló vagy égésjavító adalékok bekeverése.

5.2 Könnyűpárlat frakció

A könnyűpárlat frakciók a C₅-C₁₇ frakcióba eső szénhidrogénekből épültek fel. A könnyűpárlat frakció hozama az alkalmazott paraméterektől (hőmérséklet, reakcióidő, reaktortípus, katalizátor, stb.) függően igen eltérő lehet. Esetemben 9 m/m% és 26 m/m% közé esett. A papír és egyéb szervesanyag tartalmú kiindulási anyagból kapott folyadéktermékek a kiindulási anyag oxigéntartalmából keletkező egyéb, oxigéntartalmú komponenseket (pl. ketonok, alkoholok, stb.) is tartalmaztak. A könnyűpárlatok főbb tulajdonságait az 5.2. Táblázat összegzi.

A táblázat adataiból látszik, hogy a könnyűpárlatok sűrűségük, átlagos móltömegük és desztillációs adataik alapján hasonlóak a benzin forrásponttartományba eső frakciókhoz.

5.2. Táblázat – A könnyűpárlat frakció kőolajipari alkalmazhatóság szempontjából fontos tulajdonságai

Alapanyag	MOF2	MOF2	MSZF	BLH	BLH	MSW	MSW
Katalizátor	-	HZSM-5	-	-	HZSM-5	-	HZSM-5
Hőmérséklet, °C	450	450	450	460	460	500	500
Reakcióidő, perc	150	150	120	30	30	50	50
Reaktor	2000 cm ³	2000 cm ³	2000 cm ³	450 cm ³	450 cm ³	450 cm ³	450 cm ³
Persely	-	-	-	nincs	nincs	van	van
Sűrűség 20°C-on, g/cm ³	0,753	0,741	0,749	0,751	0,743	0,752	0,748
Olefintartalom, m/m%	36,2	28,4	29,3	47,5	18,1	14,8	6,9
KOSZ	79	75	77	75	79	58	59
Mátl, g/mol	46	42	46	45	40	47	41
Desztillációs jellemzők, °C							
Kfp	35	34	36	36	34	34	35
10 tf%	63	54	57	60	56	61	57
30 tf%	110	92	104	94	88	107	102
50 tf%	146	125	144	136	122	149	139
70 tf%	179	168	181	175	173	190	186
90tf%	225	219	230	225	226	227	219
Vfp	247	249	245	247	247	249	246
Kéntartalom, mg/kg	353	179	57	<10	<10	200	149
Klórtartalom, mg/kg	551	240	46	36	11	2926	2273
Brómtartalom, mg/kg	-	-	-	-	-	862	754
Nitrogéntartalom, mg/kg	144	87	932	50	49	n.a.	n.a.

Az is látszik, hogy katalizátorok alkalmazásával minden kiindulási anyag esetében sikerült könnyebb (nagyobb kis szénatomszámú szénhidrogén tartalmú) termékeket kapni. A krakktermékek oktánszáma közepesnek tekinthető, 75-79. Kivételt képeznek ez alól az alacsonyabb KOSZ-al rendelkező, magasabb oxigéntartalmú könnyűpárlatok, melyeket az MSW kiindulási anyag krakkolásával állítottam elő. A krakkoás során kapott könnyűpárlat frakció egy kőolajfinomítói struktúrába több ponton is integrálható: az AV-benzinbe, valamint más konverziós technológiák: pl. a kénmentesítő üzemek alapanyagaihoz történő keverése is lehetséges. A krakktermékek olefintartalma meglehetősen magas, így a kénmentesítő üzemben történő további feldolgozása jó megoldást jelenthet. Ezzel a magas kén- és nitrogéntartalom is csökkenne. A BEK alapanyagára vonatkozó előírások a *XIX a. Mellékletben* láthatók. Gondot jelenthet azonban a könnyűpárlatok magas klór- és brómtartalma. A termékek halogéntartalma problémát okozhat a finomítói anyagáramokba történő integráláskor. Figyelembe kell ugyanis venni, hogy adott technológia szerkezeti anyaga és katalizátora milyen mértékben érzékeny a klórszennyezésekre. Egy előzetes (pl. lúgal történő) kezeléssel csökkenthető lehet a könnyűpárlatok halogéntartalma.

5.3 Középpárlat frakció

A vizsgált középpárlat frakciók a C₉-C₃₃ szénatomszám tartományba eső szénhidrogén-elegyek és az adott körülmények között 12-32 m/m%-os hozammal keletkeztek. A középpárlatok hasonlóságot mutatnak a kőolajfinomítói, gázolaj szénatomszám-tartományba eső anyagáramokkal. Sűrűségük, kinematikai viszkozitásuk, desztillációs jellemzőik, zárt téri lobbaspontjuk, cetánszámuk és átlagos móltömegük az erre a frakciókra jellemző tartományokba esik. Ez alól kivételt képeznek a papír és

egyéb szervesanyag tartalmú kiindulási anyagból kapott középpárlatok, hiszen azok az alapanyag oxigéntartalmából képződött oxigéntartalmú komponenseket is tartalmaztak. A vizsgált középpárlatok felhasználás szempontjából legfontosabb tulajdonságait az 5.3. Táblázat tartalmazza.

5.3. Táblázat – A középpárlat frakció kőolajipari alkalmazhatóság szempontjából fontos tulajdonságai

Alapanyag	MOF2	MOF2	MSZF	BLH	BLH	MSW	MSW
Katalizátor	-	HZSM-5	-	-	HZSM-5	-	HZSM-5
Hőmérséklet, °C	450	450	450	460	460	500	500
Reakcióidő, perc	150	150	120	30	30	50	50
Reaktor	2000 cm ³	2000 cm ³	2000 cm ³	450 cm ³	450 cm ³	450 cm ³	450 cm ³
Persely	-	-	-	nincs	nincs	van	van
Sűrűség 15,6°C-on, g/cm ³	0,836	0,828	0,833	0,835	0,826	0,836	0,832
Zárt téri lobbanáspont, °C	87	84	86	87	82	109	105
Cetánszám	63	64	64	62	65	46	43
Viszkozitás, 40°C, mm ² /s	2,14	2,12	2,12	2,15	2,12	2,17	2,15
Mátl, g/mol	255	246	250	257	252	259	253
CFPP, °C	5	2	3	4	1	-4	-5
Desztillációs jellemzők, °C							
Kfp	51	48	50	48	48	49	48
10 tf%	125	114	119	124	115	130	126
30 tf%	174	160	166	172	158	176	170
50 tf%	222	215	221	219	219	228	219
70 tf%	275	283	278	281	285	279	272
90tf%	353	342	349	345	344	356	348
Vfp	357	358	359	357	357	358	357
Rézkorrózió	1/b	1/b	1/b	1/b	1/a	1/b	1/b
Kéntartalom, mg/kg	517	284	96	14	12	278	185
Klórtartalom, mg/kg	850	442	157	51	25	3311	2702
Brómtartalom, mg/kg	-	-	-	-	-	970	789
Nitrogéntartalom, mg/kg	219	203	491	73	69	n.a.	n.a.

A középpárlat frakciók összetételét és főbb tulajdonságait tekintve összehasonlíthatók az atmoszférikus desztilláció során nyert gázolaj-frakcióval. A termékek majdnem mindegyike az 1/b rézkorróziós osztályba sorolható, a biológiailag lebomló műanyag termo-katalitikus krakkolásakor még ennél is jobb eredményt sikerült elérni. A termékek szennyezőanyag tartalma még itt is problémát jelent, habár katalizátor alkalmazásával jelentősen sikerült csökkenteni a kén, klór, bróm és nitrogéntartalmakat is. Ezért mindenképpen előnyös lehet a középpárlatok valamilyen hidrogénező technológiával történő feldolgozása, mely a magas olefintartalmat is csökkentené. A GOK-3 alapanyagára vonatkozó specifikáció a XIX b. Mellékletben szerepel. A magas klór- és brómtartalom miatt itt is figyelembe kell venni, hogy az említett üzemek szerkezeti anyaga és katalizátorai milyen mértékben érzékenyek a halogénekre; megoldást jelenthet azonban a halogéntartalom csökkentésére irányuló előzetes kezelés.

5.4 Maradék

A maradékok a C₃₄⁺ szénhidrogénfrakciót képviselik. Enyhe krakkoláskor általában 50 m/m% feletti hozammal kapunk maradékot. Tulajdonságait tekintve (5.4. Táblázat) látszik, hogy ez az atmoszférikus maradékhoz hasonló termék. A táblázatban a biológiailag lebomló valamint a papír és egyéb

szervesanyag tartalmú kiindulási anyagokból kapott maradékok nem szerepelnek, mivel ezekben a kísérletekben az eltérő reaktorkonstrukciónak megfelelően kokszszerű maradékot kaptam.

5.4. Táblázat – A középpárlat frakció kőolajipari alkalmazhatóság szempontjából fontos tulajdonságai

Alapanyag	MOF2	MOF2	MSZF
Katalizátor	-	HZSM-5	-
Hőmérséklet, °C	450	450	450
Reakcióidő, perc	150	150	120
Reaktor	2000 cm ³	2000 cm ³	2000 cm ³
Persely	-	-	-
Folyáspont, °C	79	76	77
Nyílt téri lobbanáspont, °C	220	215	216
M_{átb}, g/mol	4323	4105	4186
Víztartalom, m/m%	-	-	-
Oxidhamutartalom, m/m%	2,15	2,32	1,96
Fűtőérték, MJ/kg	38,9	40,1	40,0
Kéntartalom, mg/kg	719	829	467
Klórtartalom, mg/kg	586	781	599
Nitrogéntartalom, mg/kg	612	384	501
Fémtartalmak, mg/kg			
Ni	-	-	-
V	-	-	-
Fe	-	-	-
Cu	-	-	-
Pb	-	-	<10
Hg	-	-	-

A maradék termék tulajdonságai alapján összehasonlítható a vákuumpárlatokkal, közvetlenül felhasználható lehet bunkerolaj-keverőkomponensként, illetve alapanyagot biztosíthat több finomítói konverziós technológia: az FCC és a késleltetett koksizoló számára (*XIX c Melléklet*). A kenőolajgyártásban történő alkalmazás is egy alternatíva a maradékok felhasználására, fontos azonban megjegyezni, hogy a maradék termék nem motorikus célra alkalmazott kenőolajokba történő bekeverésre alkalmas csak. A maradékok szennyezőanyag tartalmával kapcsolatban fontos megjegyezni, hogy mint az előzetes kísérletekben kiderült, szennyezőanyag tartalmának jelentős része (akár 75%-a) szűréssel, a kokszszerű maradékkal együtt eltávolítható [40].

ÖSSZEFOGLALÁS

Kísérleti munkám fő célkitűzése a különböző, a termékek szennyezőanyag-tartalmának csökkentésére irányuló módszerek vizsgálata volt. Munkám során különböző, a magyarországi lakossági műanyag hulladékban leggyakrabban előforduló, felületi és egyéb szennyeződések tartalmazó hulladékáramok krakkolását és a keletkező termékek összetételét is megvizsgáltam. A különböző (előzetes, közbenső és utólagos) módszerek és az eltérő segédanyagok (katalizátorok, adszorbensek) hatékonyságát vizsgáltam a termékek szennyezőanyag tartalmának csökkentésére nézve. A reaktor szerkezeti anyagának meegóvása érdekében alkalmazott betét persely okozta megváltozott hőtranszport-folyamatok számszerűsítésére és modellezésére a krakkolási kísérletek könnyebb tervezhetősége érdekében törekedtem. A szén-nanocső előállítását szennyezett és hulladék műanyagok krackgázaiból pedig a szálerősítő anyag meglehetősen magas előállítási költségeinek csökkentési lehetősége miatt vizsgáltam.

Különböző **felületi szennyeződést tartalmazó műanyag hulladékok előzetes mosásának** a termékek hozamára és összetételére gyakorolt hatásának vizsgálata során megállapítottam, hogy a gáz és folyadéktermékek hozama a mosás hatására csökkent, tehát a szennyezett kiindulási anyagokból nagyobb mennyiségű illékonyterméket kaptam, mint a mosott műanyagokból. Az eredményekből az is kitűnt, hogy az előzetes mosási lépés nem volt hatással a kracktermékek (gáz, könnyűpárlat, középpárlat és maradék) szénhidrogén összetételére, ugyanakkor a kiindulási anyag összetétele egyértelműen befolyásolta azt. A termékek szennyezőanyag tartalmának vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy a gáz- és folyadéktermékek kenet, nitrogént, klórt; a folyadéktermékek ezen kívül foszfort tartalmaztak szennyeződésként, míg az adalékokból, töltőanyagokból, színezékekből és főként a felületi szennyeződésekből származó fémek a maradékban dúsultak fel. A legnagyobb klór- és kéntartalommal a középpárlatok rendelkeztek, míg a legnagyobb nitrogéntartalom a könnyűpárlatok esetében volt megfigyelhető. A mosás a klórtartalmat mintegy 50%-kal, a kéntartalmat 40-75%-kal, a nitrogéntartalmat 50-75%-kal, a foszfortartalmat pedig 44-67%-kal csökkentette az illékonytermékek esetében. A maradékok klórtartalma 40-65 %-kal, kéntartalma 41-61 %-kal, nitrogéntartalma 43-66 %-kal, foszfortartalma pedig 37-70 m/m%-kal volt csökkenthető a kiindulási anyagok mosásával.

Y-zeolit, HZSM-5, Ni-Mo és Ni-W **katalizátorok gőz- és folyadékfázisú érintkeztetésének a szennyezőanyag tartalomra gyakorolt hatásának vizsgálata** során kimutattam, hogy a katalizátor érintkeztetési módja nemcsak a termékek szennyezőanyag tartalmára, de az illékonytermék hozamra és a szénhidrogén összetételre is komoly hatást gyakorolt. A különböző katalizátorok is igen eltérő hatékonyságot mutattak a krakkolásban és a szennyezőanyag tartalom csökkentésben. A leghatékonyabb mindkét kiindulási anyag esetében az Y-zeolit, a legkevésbé hatékony pedig a Ni-Mo katalizátor volt. A katalizátorok kevésbé voltak aktívak a szennyezett kiindulási anyag esetében. Amennyiben a katalizátor csupán a termékfázissal érintkezett, a tisztán termikus krakkolás kevesebb maradékot eredményezett, mint a termo-katalitikus kísérletek. Ennek oka a katalizátorágy használata következté-

ben megváltozott áramlási viszonyok voltak. A gázhozamban tapasztalt növekedés a gőzfázisú érintkeztetés esetében nagyobb volt. A termo-katalitikus esetekben az elágazó szénhidrogének mennyisége minden esetben jelentős növekedést mutatott az illékonytermékekben, mely a katalizátorok izomerizáló hatásával magyarázható. Különbség mutatkozott azonban a katalizátorok érintkeztetési módjai tekintetében, mert az elágazó szénhidrogének mennyisége kismértékben nagyobb volt, amennyiben a katalizátorok csak a termékfázissal érintkeztek, a folyadékfázisú érintkeztetéshez képest. A szennyezőanyag tartalmakat tekintve a katalizátorok elsősorban a folyadéktermékek kén, nitrogén, klór és foszfortartalmára voltak hatással és a katalizátorok alkalmazásának módja nem befolyásolta jelentősen a heteroatomok eloszlására gyakorolt hatásukat. A termékek kén, klór, nitrogén és foszfor tartalmában átlagosan 17-39 m/m%, 45-84 m/m%, 18-60 m/m% és 8-23 m/m% csökkenés volt megfigyelhető. A folyadéktermékek esetében a kéntartalom csökkentésében a leghatékonyabb mindkét érintkeztetési mód esetében a Ni-W és az Y-zeolit katalizátorok voltak, a klórtartalmat és a nitrogéntartalmat leginkább a HZSM-5, a foszfortartalmat pedig a Ni-Mo és Ni-W katalizátorok befolyásolták kedvező irányba. Az alkalmazott katalizátorok a termékekben a szennyeződések eloszlását is megváltoztatták. A folyadéktermékekben a heteroatom tartalom csökkent, a szennyeződések tehát minden esetben a gáz- és maradéktermékbe kerültek át, ezért ezekben a termékekben megnőtt a szennyezőanyagok mennyisége. A kétféle érintkeztetési mód szennyezőanyag tartalom csökkentésében gyakorolt hatékonysága azonban nem mutatott jelentős különbséget. A katalizátorok felületi összetételének vizsgálatából kiderült, hogy a szénlerakódáson kívül az egyéb szennyeződések mennyisége a katalizátorok felületén csak elenyésző mennyiségű, tehát azok főként nem adszorbeálták a kiindulási anyag szennyezőanyag tartalmát, hanem valóban katalitikus hatást fejtettek ki.

Biológiai lebomló műanyag hulladékok termikus és HZSM-5, β -zeolit, Y-zeolit valamint természetes zeolit katalizátorokkal elősegített krakkolásakor megfigyeltem, hogy a biológiai bomlást segítő adalék nagy hatással volt a termékek hozamára. A biológiai bomlást segítő adalékot tartalmazó műanyag krakkolásakor nagyobb illékonytermék hozam volt tapasztalható, mint hasonló összetételű és folyásindexszel rendelkező és a bomlást segítő adalékot nem tartalmazó kiindulási anyag esetében. A termikus és a termo-katalitikus kísérletek eredményeit összehasonlítva jól látszik, hogy azonos hőmérsékleten a katalizátorok illékonytermék növelő hatását a biolebomlást segítő adalék csak kismértékben rontotta. A termékhozamokat mindkét kiindulási anyag esetében a β -zeolit katalizátor befolyásolta a legnagyobb mértékben. Alkalmazásával az illékonytermék hozam gyári kiindulási anyag esetében 41,9 m/m%-kal, biolebomló kiindulási anyag esetében pedig 37,3 m/m%-kal volt nagyobb, mint termikus esetben. A legkisebb illékonytermék hozam növekedés a természetes zeolit alkalmazása során volt megfigyelhető: 7,2 m/m% és 10,0 m/m% a gyári kiindulási anyag és a biolebomló műanyagok esetében. Katalizátorok alkalmazásával mindkét kiindulási anyagnál jelentősen növekedett az elágazó szénhidrogének koncentrációja (leginkább a HZSM-5 és a β -zeolit katalizátorok voltak hatékonyak). A legkisebb izomerizáló hatékonysággal a természetes zeolit katalizátor

rendelkezett. Amennyiben a biolebomló kiindulási anyagot termikusan krakkoltam, nagyobb n-paraffin/n-olefin arányt mértem a gázokban. Az elágazó szénhidrogének koncentrációja (főként az i-butáné) is magasabbnak bizonyult a gázokban, ha a kiindulási anyag biológiailag lebomló volt. A folyadéktermékekben ez a jelenség szintén megfigyelhető volt: a biolebomló kiindulási anyagból származó folyadékokban kisebb mennyiségben voltak jelen egyenes láncú telítetlen szénhidrogének. A biológiai lebonthatóságot segítő adalékot tartalmazó kiindulási anyag krakktermékei S, N, Cl, P, Ca, K, Co, Ti, és Cr szennyeződések tartalmaztak. A katalizátorok alkalmazása előnyösnek bizonyult a folyadék és maradék termékek szennyezőanyag tartalmára nézve. A folyadéktermékek kén, nitrogén, klór és foszfortartalmában több mint 8,5%, 48,9, 75,0% és 71,1% csökkenést okoztak, ami azt jelentette, hogy a kén, klór és foszfortartalom 10 mg/kg alá csökkent. A termék-gázok szennyezőanyag tartalma ezzel egy időben növekedett. A folyadéktermékek szennyezőanyag tartalmának csökkentésében a leghatékonyabbak a β -zeolit és Y-zeolit katalizátorok voltak.

Papír és egyéb szennyezőanyag tartalmú műanyag hulladékok krakkolásakor a cellulóztartalmú komponensek és különböző katalizátorok (Y-zeolit, β -zeolit, MoO_3 , Ni-Mo katalizátor, HZSM-5 és $\text{Al}(\text{OH})_3$) a bomlási folyamatokra gyakorolt hatásának termékhozamokban és összetételekben történő megnyilvánulását vizsgáltam. Megállapítottam, hogy MSW krakkolásakor gáz, vizes és szerves fázisból álló folyadék, valamint nehézlajból és kokszból (illetve a termo-katalitikus esetekben a használt katalizátorból) álló maradék termékeket kaptam. Amennyiben csak a műanyag részt krakkoltam, a folyadéktermék nem tartalmazott vizes fázist. Az MPW teljes degradációjához a termikus esetekben több idő kellett, mint amikor az papírt és egyéb szerves komponenseket is tartalmazott. A papír és egyéb szerves anyag tartalmú hulladékok termo-katalitikus krakkolásakor azonban több idő kellett a teljes hőbomláshoz, mint a műanyag kiindulási anyag használatakor. A gáztermékek MSW kiindulási anyag krakkolásakor hidrogént, szén-monoxidot, szén-dioxidot és a C_1 - C_5 szénatomszám tartományba eső különböző szénhidrogéneket tartalmaztak, míg MPW degradációja során csak hidrogén és szénhidrogének alkották a gázterméket. A katalizátorok a CO-tartalmat csökkentették, míg a CO_2 mennyisége ezzel egyidejűleg növekedett. A CO és CO_2 képződéséért alapvetően a kiindulási anyag szerves komponensei voltak felelősek. A katalizátorok legfontosabb hatásai a következők voltak: a gázok hidrogén-tartalmának növelése és a szénlánc vázizomerizációja (azaz az i-bután hozam növelése). A folyadéktermékek összetételét tekintve a következő megállapításokra jutottam: mivel a műanyag kiindulási anyagot csak szintetikus polimerek (PE, PP, PS, PVC, stb.) alkották, a keletkezett paraffinok és olefinek szélesebb szénatomszám eloszlást mutattak, mint az MSW kiindulási anyag esetén. Ugyanezen oknál fogva MPW termikus krakkolásakor az alifás szénhidrogének teljes mennyisége nagyobb volt, mint MSW esetében. Az MSW krakkolása során a kiindulási anyag oxigéntartalma legnagyobb részben ketonná alakult. Katalizátorok alkalmazásával az aromások és ciklikus komponensek képződése került előtérbe. A katalizátorok különböző jellemzői (pl. pórusméret-eloszlás, savasság, stb.) miatt az aromatiszációs reakciókban mutatott szelektivitás a következőképpen alakult: $\text{HZSM-5} > \beta$ -

zeolit > Y-zeolit > $\text{Al}(\text{OH})_3$ > MoO_3 > NiMo és β -zeolit > HZSM-5 > Y-zeolit > NiMo > $\text{Al}(\text{OH})_3$ > MoO_3 MSW és MPW esetében. A szennyezőanyag tartalmak vizsgálata során megállapítottam, hogy a gáztermékek szennyeződésként csak kenet, klórt és brómot tartalmaztak. Az olajokban azonban már K, S, P, Cl, Ca, Zn, Fe, Cr, Br, Pb és Sb is kimutatható volt. Az MSW kiindulási anyagból keletkezett termékek sokkal magasabb szennyezőanyag tartalommal rendelkeztek, mint a másik esetben kapott frakciók. Klór és bróm a legnagyobb koncentrációban az MSW kiindulási anyagból keletkezett vizes fázisokban volt mérhető. MSW krakkolásakor az olajokban a K, S, P, Cl és Br koncentrációja katalizátorok alkalmazásával csökkenthető volt, azonban ekkor a vizes fázisban ugyanezen elemek koncentrációjában növekedés volt megfigyelhető. A műanyag hulladék krakkolása esetén a katalizátorok szintén képesek voltak a folyadéktermékekben a klór és a brómtartalmat csökkenteni, míg ugyanezeknek az elemeknek a koncentrációja a gáztermékekben kismértékben nőtt. Az alkalmazott katalizátorok szennyezőanyag tartalom csökkentő hatékonysága az MPW kiindulási anyagnál nagyobb volt, mint MSW kiindulási anyag esetében. Az olajok esetében a szennyeződések legnagyobb csökkenése $\text{Al}(\text{OH})_3$ katalizátor alkalmazásával volt elérhető, mely bázikus karakterével függ össze.

A **kétlépcsős krakkolási kísérletekben** azt vizsgáltam, hogy az első, alacsonyabb hőmérsékletű (300°C ill. 350°C) lépcső beiktatása hatással van-e a halogéneken kívül más szennyezőanyagok (pl. N, S stb.) koncentrációjára is és a szennyeződések (heteroatomokat) csak anyagában tartalmazó műanyagok (pl. PVC) esetén működik vagy felületükön szennyezett kiindulási anyagokból nyert termékek heteroatomtartalmát is csökkenti. A kísérletek első lépcsőjében csak gázterméket, míg a második lépcsőjében gáz, folyadék és maradék termékeket kaptam. Gyári HDPE krakkolásakor az első lépcsőben nem kaptam gázterméket. A másik két kiindulási anyagnál már az első lépcsőben is fejlődött gáztermék. Ennek mennyisége az 1 m/m% PVC-t tartalmazó HDPE kiindulási anyag esetében volt nagyobb. Az első lépcső hőmérsékletének változtatása jelentősen nem befolyásolta a termékhozamokat sem a tiszta HDPE, sem pedig a szennyezett kiindulási anyagok esetén. Az első lépcsőben keletkezett gázok összetételükben jelentősen különböztek a második lépcsőben kapott gáztermékektől, ugyanis azok nagyobb mennyiségben tartalmaztak C_4 - C_6 szénhidrogéneket. A katalizátor alkalmazási módja hatással volt a gázösszetételre. Ha a katalizátort mindkét lépcsőben alkalmaztam, a gáztermék kevesebb elágazó vegyületet tartalmazott a szennyezett kiindulási anyagok esetében, mint azokban a kísérletekben, amikor a katalizátort csak a második lépcsőben alkalmaztam. A katalizátorok alkalmazási módja az izomerizáló és krakkoló aktivitást is befolyásolta, amennyiben mindkét lépcsőben jelen volt, a második lépcsőben kisebb aktivitással rendelkezett. A PVC tartalmú HDPE kiindulási anyag krakkterméke szennyezőként csak klórt tartalmazott, míg a motorolajos flakon hulladék kenet, klórt, nitrogént, kalciumot, cinket, titánt, foszfort, kobaltot és molibdént is tartalmazott. A termékek klórtartalmára sem az első lépcső hőmérséklete, sem pedig a katalizátor nem volt hatással. PVC/HDPE kiindulási anyag kétlépcsős krakkolásakor átlagosan a kiindulási anyag klórtartalmának 87%-a távozott az első lépcsőben a keletkezett gázokkal. A klórmentesítés hatásfoka alacsonyabb volt más munkákkal

összevetve. A krakkolás körülményei jelentős mértékben befolyásolták a szennyezőanyag tartalom csökkentés hatásfokát. A folyadéktermékek klórtartalma 60%-73%-kal volt csökkenthető az egylépcsős kísérletekhez képest. A kétlépcsős krakkolás csak a termékek klórtartalmában volt képes csökkentést előidézni, más szennyeződések koncentrációjára nem volt hatással. A csökkenés a klórtartalomban sokkal kisebb mértékű volt a valódi hulladék kiindulási anyag esetében, mint a PVC-tartalmú modellvegyületnél. A termo-katalitikus kísérletek esetében nem tapasztaltam jelentős eltérést a termékek szennyezőanyag tartalmában a tisztán termikus kísérletekhez képest.

A szennyezett könnyűiparlatok **különböző adszorbensekkel történő utólagos minőségjavítása** során hat adszorbenst (Fe_2O_3 , vermikulit, aktív szén, MoO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ és CaCO_3) és három különböző érintkeztetési módot alkalmaztam: átcepegtetés, átdesztillálás és együttes desztillálás. A szennyezőanyag tartalom csökkentés szempontjából a gőzfázisú érintkeztetés (átdesztillálás) mutatta a legnagyobb hatékonyságot, míg a legkevésbé kedvező eredményeket a folyadékfázisú érintkeztetés (átcepegtetés) hozta. Általában a kén, nitrogén, klór és foszfortartalmak változtak a legnagyobb mértékben (3,7-48,5% csökkenés), míg a kalcium és a cinktartalomnak csak töredékrésze volt eltávolítható (2,5-11,3% csökkenés). A szennyezőanyag tartalom csökkentésében a Fe_2O_3 (3,9-28,2%), a vermikulit (4,1-44,1%), az aktív szén (4,4-38,1%), a MoO_3 (3,5-48,5%), az $\text{Al}(\text{OH})_3$ (3,8-36,3%), és a CaCO_3 (4,5-48,5%) egyaránt nagy hatékonysággal rendelkeztek.

A 450 cm^3 térfogatú **szakaszos reaktor hőmérséklet-eloszlásának modellezése** során a reaktor szerkezeti anyagának védelmére alkalmazott betét persely okozta csökkenő hőátzármaztatás számszerűsítésére törekedtem. A persellyel és anélkül végzett kísérletek esetében jelentős különbségek mutatkoztak már az üresen történő felfűtés hőmérsékleteiben is. A hőmérséklet nehezebben állt be adott értékre, ha persely is volt a rendszerben, és ekkor a végső hőmérsékletek is alacsonyabbak voltak, mint amikor nem alkalmaztam perselyt. Mivel a polimerek hővezető képessége eltér a levegőétől, a belső hőmérsékletet gyári HDPE és 1% PVC-t tartalmazó HDPE krakkolásakor is mértem. A krakkolási kísérleteknél a persely alkalmazása már sokkal nagyobb mértékben befolyásolta a rendszer hőmérsékleti viszonyait, mint az üres felfűtések esetén. Persely alkalmazása esetén a krakkoláskor a belső hőmérséklet sokkal lassabban követte a köpeny hőmérsékletét. Ezen kívül az állandósult hőmérsékletek között is jelentős különbségek voltak megfigyelhetők. A krakkolás időtartamában is jelentős különbségek mutatkoztak a persellyel és anélkül végzett kísérletek között. A rendszer határfelületein a hőátadási tényezőket számításokkal határoztam meg. A hőátadási tényezőket minden hőmérséklet esetében két különböző módszer segítségével is kiszámoltam. A hőátadási tényező a felfűtési szakaszban, azaz az első pár percben viszonylag magas volt. A felfűtési szakaszban az eltérő számítási mód miatt a két módszerrel kapott eredményekben viszonylag nagyobb eltérések adódtak. A krakkolási kísérletek esetében a két módszerrel egymáshoz sokkal közelebbi értékek adódtak már a felfűtéskor is. A hőtartási/krakkolási szakaszban a hőátadási tényezők értéke sokkal kisebb volt és a hőmérséklet és az energia felvétel állandósulásával értékük állandósult. A két módszerrel ebben a szakaszban már sokkal

kisebbségi eltérés mutatkozott a hőátadási tényezők között. A hőmérséklet-eloszlás becslésére alkalmazott modell az üres felfűtési kísérletek esetén kielégítő pontossággal működött, mind a stacioner, mind a dinamikus eltérések viszonylag kis értékűek voltak. A krakkolási kísérletekben a szimulációk közel kétharmada megfelelő viselkedést mutatott, azonban bizonyos esetekben nem teljesített jól. Erre megoldást jelenthet a modell paraméterek felülvizsgálata, esetlegesen a modell paraméterek újrarahangolása az összetettebb esetekben.

A szén-nanocső különböző szennyezett műanyagok és műanyag hulladékok krakkgázaiból történő előállítása során azt vizsgáltam, hogy az esetleges szennyeződések befolyásolják-e a szén-nanocső hozamát, és ha igen, milyen irányba. A különböző kiindulási anyagok krakkgázaiból minden esetben sikerült kimutathatóan szén-nanocső terméket előállítani több száz nm-es hosszal, és 5-10 nm-es átmérővel. A kiindulási anyagokból eltérő összetételüknek köszönhetően különböző hozammal, szénhidrogén-összetétellel és szennyezőanyag tartalommal sikerült gázterméket előállítani. Polipropilénből közel kétszer annyi szén-nanocső keletkezett, mint HDPE kiindulási anyagból a katalizátor azonos aktív működési ideje alatt. A növekmény a szén-nanocső hozamban nagyobb mértékű, ami a nagyobb gázhozamból adódhatna, így feltételezhető, hogy a PP-ből keletkezett gázok összetétele is kedvezőbb lehetett a szén-nanocső képződésre nézve. A hulladék és gyári polipropilénből keletkezett szén-nanocső mennyisége azonban eltérést mutatott, mely a két polipropilén eltérő szerkezetéből következő eltérő gázösszetételből adódhatott. PA/HDPE kiindulási anyag alkalmazásakor. 1%-nyi PA a kiindulási anyagba keverésével a keletkezett szén-nanocső mennyisége több, mint másfélszeresére nőtt. Ennek oka nem a kiindulási anyag nitrogéntartalmával, hanem inkább oxigéntartalmával lehet összefüggésben. Ebből ugyanis CO₂ keletkezhetett, ami oxidáló közeget biztosított, mely kedvez a szén-nanocső képződésének [204-207].

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] <http://www.tankonyvtar.hu/konyvek/polimerteknika-alapjai/polimerteknika-alapjai-081028119> (letöltés ideje: 2012 szeptember)
- [2] <http://www.epa.gov/osw/conservation/materials/plastics.htm> (letöltés ideje: 2012 szeptember)
- [3] http://www.waste-management-world.com/index/display/article-display/8267238380/articles/waste-management-world/volume-11/issue-2/features/waste-management_2030.html (letöltés ideje: 2012 szeptember)
- [4] <http://www.tankonyvtar.hu/konyvek/kornyezettechnika/kornyezettechnika-5-12-1-081029-2> (letöltés ideje: 2012 szeptember)
- [5] <http://tudatosvasarlo.hu/cikk/muanyagbol-igazi-hulladek> (letöltés ideje: 2012 szeptember)
- [6] Green Paper on the management of bio-waste in the European Union, COM (2008) [7] Grassroots Recycling Network. (2006). Extended Facts on Why Garbage is Not Renewable Energy. Retrieved June 2010
- [8] Pilz, H., Brandt, B. and R. Fehrer: The impact of plastics on life cycle energy consumption and greenhouse gas emissions in Europe, Summary report (2010) Denkstatt
- [9] U.S. Environmental Protection Agency. (2007, December 28). Air Emissions. Retrieved June 2010
- [10] <http://www.ens-newswire.com/ens/jan2002/2002-01-23-03.asp> (letöltés ideje: 2012 szeptember)
- [11] European Commission (DG Environment) Plastic waste in the environment – Final Report April 2011.
- [12] <http://www.nyf.hu/others/html/kornyezettud/szelektiv/eredet1.htm> (letöltés ideje: 2012 szeptember)[13] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens: Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. Waste. Manage. (2009), 2625-2643.
- [14] J. Scheirs, W. Kaminsky: Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels, (2006) ISBN-13: 978-0-470-02152-1, ISBN-10: 0-470-02152-7.
- [15] S. Kumar, A.K. Panda, R.K. Singh: A review on tertiary recycling of high density polyethylene to fuel, Resour. Conserv. Recy. 55 (2011) 893-910.
- [16] M.N. Siddiqui, H.H. Redhwi: Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products, Fuel Process. Technol. 90 (2009) 545-532.
- [17] A.G. Buekens, H. Huang: Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes, Resour. Conserv. Recy. 23 (1998) 163–181.
- [18] http://app2.nea.gov.sg/topics_wastestats.aspx (letöltés ideje: 2012 szeptember)
- [19] Standard műanyagok ára Európában, Műanyagipari szemle (2010. 06 sz.).
- [20] Wollny V. and Schmied M. (2000) Assessment of Plastic Recovery Options.
- [21] WRAP (2010) Environmental benefits of recycling – 2010 update.
- [22] Global Alliance for Incinerator Alternatives. (2009, June 15). Despite Green Claims, Incinerator Industry Just Blowing Smoke. Retrieved June 2010.[23] www.eea.europa.eu (letöltés ideje: 2012 szeptember)
- [24] Webster, B. (2010, January 18). Boris Johnson sets an Olympic goal for London to be Britain's First Plastic Bag-Free City. The Times. Retrieved June 2010.
- [25] T. Faravelli, G. Bozzano, M. Colombo, E. Ranzi, M. Dente: Kinetic modeling of the thermal degradation of polyethylene and polystyrene mixtures, J. Anal. Appl. Pyrol. 70 (2003) 761-777.
- [26] A. Aboulkas, K. El harfi, A. El Bouadili: Thermal degradation behaviors of polyethylene and polystyrene Part I.: Pyrolysis kinetics and mechanisms, Energ. Convers. Manage. 51 (2010) 1363-1369.
- [27] I. Johannes, H. Tamvelius, L. Tiikma: A step-by-step pyrolysis kinetics of polyethylene in an autoclave under non-linear increase of temperature, J. Anal. Appl. Pyrol. 72 (2004) 113-119.
- [28] J.F. Mastral, C. Berruete, J. Ceamanos: Theoretical prediction of product distribution of the pyrolysis of high density polyethylene, J. Anal. Appl. Pyrol. 80 (2007) 427-438.
- [29] S. Kumar, A.K. Panda, R.K. Singh: A review on tertiary recycling of high density polyethylene to fuel, Resour. Conserv. Recy. 55 (2011) 893-910.

- [30] P.T. Williams, E.A. Williams: Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 51 (1999) 107-126.
- [31] D.S. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokonomos, A.A. Lappas, E.V. Antonakou: Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP), *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 536-542.
- [32] Y. Sakata, Md.A. Uddin, A. Muto: Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 51 (1999) 135-155.
- [33] N.K. Ciliz, E. Ekinici, C.E. Snape: Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene, *Waste Manage.* 24 (2004) 173-181.
- [34] T.M. Kruse, S.E. Levine, H.-W. Wong, E. Duoss, A.H. Lebovitz, J.M. Torkelson, L.J. Boadbelt: Binary mixture pyrolysis of polypropylene and polystyrene: A modeling and experimental study, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 73 (2005) 342-354.
- [35] Y.-H. Lin, M.-H. Yang: Catalytic conversion of commingled polymer waste into chemicals and fuels over spent FCC commercial catalyst in a fluidised bed reactor, *Appl. Catal. B-Environ.* 69 (2006) 145-153.
- [36] R. Aguado, M. Olazar, B. Gaisán, R. Prieto, J. Bilbao: Kinetics of polystyrene pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *Chem. Eng. J.* 92 (2003) 91-99.
- [37] N. Miskolczi, L. Bartha, G. Deák, B. Jóver, D. Kalló: Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 72 (2004) 235-242.
- [38] A. Angyal, N. Miskolczi, L. Bartha, I. Valkai: Catalytic cracking of polyethylene waste in a horizontal tube reactor, *Polym. Degrad. Stabil.* 94 (2009) 1678-1683.
- [39] N. Miskolczi, L. Bartha, Gy. Deák: Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks, *Polym. Degrad. Stabil.* 91 (2006) 517-526.
- [40] Miskolczi Norbert: Műanyagok termikus degradációjának és a termékek hasznosíthatóságának vizsgálata, Doktori (PhD) értekezés, 2005, Veszprémi Egyetem, Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék.
- [41] Habayeb Zoltán: Vegyes polimerhulladékok kémiai újrahasznosításának vizsgálata, Diplomadolgozat, 2004, Veszprémi Egyetem, Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék.
- [42] I. de Marco, B.M. Caballero, A. López, M.F. Laresgoiti, A. Torres, M.J. Chomón: Pyrolysis of the rejects of a waste packaging separation and classification plant, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 85 (2009) 384-391.
- [43] Bánhegyi Gy. Műanyag hulladék: Elégetni vagy újrafeldolgozni? Műanyagok és a környezet. (2004, szeptember)
- [44] J. Gersten, V. Fainberg, A. Garbar, G. Hetsroni, Y. Shindler :Utilization of waste polymers through one-stage low-temperature pyrolysis with oil shale, *Fuel* 78 (1999) 987-990.
- [45] A. López, I. de Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, A. Adrados, A. Torres: Pyrolysis of municipal plastic wastes II: Influence of raw material composition under catalytic conditions, *Waste. Manage.* 31 (2011) 1973-1983.
- [46] A. López, I. de Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, A. Adrados: Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition, *Waste. Manage.* 30 (2010) 620-627.
- [47] M. Brebu, T. Bhaskar, K. Murai, A. Muto, Y. Sakata, Md.A. Uddin: The effect of PVC and/or PET on thermal degradation of polymer mixtures containing brominated ABS, *Fuel* 83 (2004) 2021-2028.
- [48] T. Bhaskar, M. Tanabe, A., Yusaku Sakata: Pyrolysis study of a PVDC and HIPS-Br containing mixed waste plastic stream: Effect of the poly(ethylene terephthalate), *J. Anal. Appl. Pyrol.* 77 (2006) 68-74.
- [49] R. Miranda, H. Pakdel, C. Roy, C. Vasile: Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC II. Product analysis, *Polym. Degrad. Stabil.* 73 (2001) 47-67.
- [50] E. Furimsky: Effect of catalyst surface on decomposition of nitrogen heterorings during regeneration of hydroprocessing catalysts, *Catal. Today.* 46 (1998) 3-12.
- [51] F. Radtke, R. A. Koepfel, A. Baiker: Formation of hydrogen cyanide over Cu/HZSM-5 catalyst used for the removal of nitrogen oxides from exhausts of lean-burn engines, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1999) 2703-2705.

- [52] T. Bhaskar, K. Murai, T. Matsui, M. Brebu, Md.A. Uddin, A. Muto, Y. Sakata, K. Murata: Studies on thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS-Br) containing brominated flame retardant, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 70 (2003) 369-381.
- [53] M. Brebu, T. Bhaskar, K. Murai, A. Muto, Y. Sakata, Md.A. Uddin: The individual and cumulative effect of brominated flame retardant and polyvinylchloride (PVC) on thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) copolymer, *Chemosphere* 56 (2004) 433-440.
- [54] K. Murata, M. Brebu, Y. Sakata: The effect of PVC on thermal and catalytic degradation of polyethylene, polypropylene and polystyrene by a continuous flow reactor, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 86 (2009) 33-38.
- [55] H.-T. Lin, M.-S. Huang, J.-W. Luo, L.-H. Lin, C.-M. Lee, K.-L. Ou: Hydrocarbon fuels produced by catalytic pyrolysis of hospital plastic wastes in a fluidizing cracking process, *Fuel. Process. Technol.* 91 (2010) 1355-1363.
- [56] Y.-H. Lin: Production of valuable hydrocarbons by catalytic degradation of a mixture of post-consumer plastic waste in a fluidized-bed reactor, *Polym. Degrad. Stabil.* 94 (2009) 1924-1931.
- [57] M.F. Ali, M.N. Siddiqui: Thermal and catalytic decomposition behavior of PVC mixed plastic waste with petroleum residue, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 74 (2005) 282-289.
- [58] K. German: Influence of the presence of poly(oxymethylene) on the pyrolysis oil from poly(vinyl chloride), *J. Anal. Appl. Pyrol.* 82 (2008) 260-263.
- [59] A.K. Panda, R.K. Singh: Catalytic performances of kaoline and silica alumina in the thermal degradation of polypropylene, *J. Fuel. Chem. Technol.* 39 (2011) 198-202.
- [60] E. Ranzi, M. Dente, T. Faravelli, G. Bozzano, S. Fabini, R. Nava, V. Cozzani, L. Tognotti: Kinetic modeling of polyethylene and polypropylene thermal degradation, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 40-41 (1997) 305-319.
- [61] A.C.K. Chowlu, P.K. Reddy, A.K. Ghoshal: Pyrolytic decomposition and model-free kinetics analysis of mixture of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE), *Thermochim. Acta.* 485 (2009) 20-25.
- [62] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola: Catalytic conversion of polystyrene over HMCM-41, HZSM-5 and amorphous $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: comparison with thermal cracking, *Appl. Catal. B-Environ.* 25 (2000) 181-189.
- [63] L.C. McNeill, L. Memetea, W.J. Cole: A study of the products of PVC thermal degradation, *Polym. Degrad. Stabil.* 49 (1995) 181-191.
- [64] Y. Masuda, T. Uda, O. Terakado, M. Hirasawa: Pyrolysis study of poly(vinyl chloride)-metal oxide mixtures: Quantitative product analysis and the chlorine fixing ability of metal oxides, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 77 (2006) 159-168.
- [65] A. Marongiu, T. Faravelli, E. Ranzi: Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of vinyl polymers, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 78 (2007) 343-362.
- [66] M. Day, Z. Shen, J.D. Cooney: Pyrolysis of auto shredder reesidue: experiments with a laboratory screw kiln reactor, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 51 (1999) 181-200.
- [67] Y. Sakata, M.A. Uddin, K. Koizumi, K. Murata: Thermal degradation of polyethylene mixed with poly(vinyl chloride) and poly(ethyleneterephthalate), *Polym. Degrad. Stabil.* 53 (1996) 111-117.
- [68] M. Day, J.D. Cooney, M. MacKinnon: Degradation of contaminated plastics: a kinetic study, *Polym. Degrad. Stabil.* 48 (1995) 341-349.
- [69] K. Kulesza, K. German: Chlorinated pyrolysis products of co-pyrolysis of poly(vinyl chloride) and poly(ethylene terephthalate), *J. Anal. Appl. Pyrol.* 67 (2003) 123-134.
- [70] Angyal András: Műanyag hulladékok szénhidrogénipari alapanyagokká történő átalakításának vizsgálata, Doktori (PhD) értekezés, 2010, Pannon Egyetem, MOL Ásványolaj- és Széntechnológia Intézeti Tanszék
- [71] T. Bhaskar, M. Tanabe, A. Muto, Y. Sakata, C.-F. Liu, M.-D. Chen, C.C. Chao: Analysis of chlorine distribution in the pyrolysis products of poly(vinylidene chloride) mixed with polyethylene, polypropylene or polystyrene, *Polym. Degrad. Stabil.* 89 (2005) 38-42.
- [72] Q. Guo, X. Yue, M. Wang, Y. Liu: Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed, *Powder Technol.* 198 (2010) 422-428.

- [73] A. Sjodin, D.G. Patterson, Jr.A. Bergman: A review on human exposure to brominated flame retardants - particularly polybrominated diphenyl ethers, *Environ. Int.* 29 (2003) 829-839.
- [74] M.V.S. Murty, E.A. Grulke, D. Bhattacharyya: Influence of metallic additives on thermal degradation and liquefaction of high density polyethylene (HDPE), *Polym. Degrad. Stabil.* 61 (1998) 421-430.
- [75] A. Ammala, S. Bateman, K. Dean, E. Petinakis, P. Sangwan, S. Wong, Q. Yuan, L. Yu, C. Patrick, K.H. Leong: An overview of degradable and biodegradable polyolefins, *Prog. Polym.Sci.* 36 (2011) 1015-1049.
- [76] R. Mohee, G.D. Unmar, A. Mudhoo, P. Khadoo: Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions, *Waste. Manage.* 28 (2008) 1624-1629.
- [77] A.A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed: Biological degradation of plastics: A comprehensive review, *Biotechnol. Adv.* 26 (2008) 246-265.
- [78] T. O'Brine, R.C. Tomphson: Degradation of plastic carrier bags in the marine environment, *Mar. Pollut. Bull.* 60 (2010) 2279-2283.
- [79] W. Wang, Y. Gou, J.U. Otaigbe: Synthesis, characterization and degradation of biodegradable thermoplastic elastomers from poly(ester urethane)s and renewable soy protein isolate biopolymer, *Polymer* 51 (2010) 5448-5455.
- [80] H. Kaczmarek, M. Świątek, A. Kamińska: Modification of polystyrene and poly(vinyl chloride) for the purpose of obtaining packaging materials degradable in the natural environment, *Polym. Degrad. Stabil.* 83 (2004) 35-45.
- [81] K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, D. Bikiaris: Thermal degradation kinetics and decomposition mechanisms of two new aliphatic biodegradable polyesters poly(propylene glutarate) and poly(propylene suberate), *Thermochim. Acta.* 505 (2010) 59-68.
- [82] K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, D.N. Bikiaris: Thermal degradation kinetics of biodegradable aliphatic polyester, poly(propylene succinate), *Polym. Degrad. Stabil.* 91 (2006) 60-68.
- [83] F.-D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie: Thermal decomposition of biodegradable polyesters – I: Poly(β -hydroxybutyric acid), *Polym. Degrad. Stabil.* 52 (1996) 25-38.
- [84] F.-D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, O. Wachsen: Thermal decomposition of biodegradable polyesters – II. Poly(lactic acid), *Polym. Degrad. Stabil.* 53 (1996) 329-342.
- [85] O. Wachsen, K.H. Reichert, R.P. Krüger, H. Much, G. Schulz: Thermal decomposition of biodegradable polyesters – III. Studies on the mechanisms of thermal degradation of oligo-L-lactide using SEC, LACCC and MALDI-TOF-MS, *Polym. Degrad. Stabil.* 55 (1997) 225-231.
- [86] W. Xing, L. Jia-Long, Z. Yi-Ping: Pyrolysis Characteristics and Thermal Kinetics of Degradable Films, *Pedosphere* 17 (2007) 654-659.
- [87] V.I. Sharypov, N. Marin, N.G. Beregovtsova, S.V. Baryshnikov, B.N. Kuznetsov, V.L. Cebolla, J.V. Weber: Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 64 (2002) 15–28.
- [88] V.I. Sharypov, N.G. Beregovtsova, B.N. Kuznetsov, S.V. Baryshnikov, V.L. Cebolla, J.V. Weber, S. Collura, G. Finqueneisel, T. Zimny: Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures Part IV: Catalytic pyrolysis of pine wood and polyolefinic polymers mixtures in hydrogen atmosphere, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 76 (2006) 265–270.
- [89] V.I. Sharypov, N.G. Beregovtsova, B.N. Kuznetsov, L. Membrado, V.L. Cebolla, N. Marin, J.V. Weber: Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part III: Characterisation of heavy products, - *J. Anal. Appl. Pyrol.* 67 (2003) 325-340.
- [90] N. Marin, S. Collura, V.I. Sharypov, N.G. Beregovtsova, S.V. Baryshnikov, B.N. Kuznetsov, V. Cebolla, J.V. Weber: Copyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part II: characterisation of the liquid phases, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 65 (2002) 41–55.
- [91] H. Yang, R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D.H. Lee, D.T. Liang: Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes, *Combust. Flame.* 146 (2006) 605-611.

- [92] A. Caglar, B. Aydinli: Isothermal co-pyrolysis of hazelnut shell and ultra-high molecular weight polyethylene: The effect of temperature and composition on the amount of pyrolysis products, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 86 (2009) 304–309.
- [93] T. Cornelissen, M. Jans, M. Stals, T. Kuppens, T. Thewys, G.K. Janssens, H. Pastijn, J. Yperman, G. Reggers, S. Schreurs, R. Carleer: Flash co-pyrolysis of biomass: The influence of biopolymers, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 85 (2009) 87–97.
- [94] T. Cornelissen, J. Yperman, G. Reggers, S. Schreurs, R. Carleer: Flash co-pyrolysis of biomass with polylactic acid. Part 1: Influence on bio-oil yield and heating value, *Fuel* 87 (2008) 1031–1041.
- [95] N. Miskolczi, N. Borsodi, F. Buyong, A. Angyal, P.T. Williams: Production of pyrolytic oils by catalytic pyrolysis of Malaysian refuse-derived fuels in continuously stirred batch reactor, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 925–932.
- [96] M. Brebu, S. Ucar, C. Vasile, J. Yanik: Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers, *Fuel* 89 (2010) 1911–1918.
- [97] M. Bernardo, N. Lapa, M. Goncalves, B. Mendes, F. Pinto, I. Fonseca, H. Lopes: Physico-chemical properties of chars obtained in the co-pyrolysis of waste mixtures, *J. Hazard. Mater.* 219–220 (2012) 196–202.
- [98] M. Bernardo, M. Goncalves, N. Lapa, R. Barbosa, B. Mendes, F. Pinto: Characterization of chars produced in the co-pyrolysis of different wastes: Decontamination study, *J. Hazard. Mater.* 207–208 (2012) 28–35.
- [99] V.I. Sharypov, N.G. Beregovtsova, B.N. Kuznetsov, V.L. Cebolla, S. Collura, G. Finqueneisel, T. Zimny, J.V. Weber: Influence of reaction parameters on brown coal–polyolefinic plastic co-pyrolysis behavior, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 78 (2007) 257–264.
- [100] L. Vivero, C. Barriocanal, R. Álvarez, M.A. Díez: Effects of plastic wastes on coal pyrolysis behaviour and the structure of semicokes, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 74 (2005) 327–336.
- [101] R. Sakurovs: Interactions between coking coals and plastics during co-pyrolysis, *Fuel* 82 (2003) 1911–1916.
- [102] A. Domínguez, C.G. Blanco, C. Barriocanal, R. Alvarez, M.A. Díez: Gas chromatographic study of the volatile products from co-pyrolysis of coal and polyethylene wastes, *J. Chromatogr. A* 918 (2001) 135–144.
- [103] L. Ballice, R. Reimert: Temperature-programmed co-pyrolysis of Turkish lignite with polypropylene, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 65 (2002) 207–219.
- [104] M. Ishaq, I. Ahmad, M. Shakirullah, M.A. Khan, H.ur Rehman, A. Bahader: Pyrolysis of some whole plastics and plastics-coal mixtures, *Energ. Conserv. Manage.* 47 (2006) 3216–3223.
- [105] L. Ballice, M. Yüksel, M. Sağlam, R. Reimert, H. Schulz: Classification of volatile products evolved during temperature programmed co-pyrolysis of Turkish oil shales with low density polyethylene, *Fuel* 77 (1998) 1431–1441.
- [106] A. Sinağ, S. Gülbay, B. Uskan, S. Uçar, S.B. Örgürler: Production and characterization of pyrolytic oils by pyrolysis of waste machinery oil, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 420–426.
- [107] G.-J. Sang, Y.-C. Seo, D. Pudasainee, I.-T. Kim: Characteristics of gas and residues produced from electric arc pyrolysis, *Waste. Manage.* 30 (2010) 1230–1237.
- [108] M.J. Fuentes, R. Font, M.F. Gómez-Rico, I. Martín-Gullón: Pyrolysis and combustion of waste lubricant oil from diesel cars: Decomposition and pollutants, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 79 (2007) 215–226.
- [109] <http://www.niutech-energy.com/product/showproduct.php?id=10&lang=en&gclid=CJ68ufrFwK8CFQpb3wodTnYHYw> (letöltés ideje: 2013 január)
- [110] <http://www.pyrolysisplant.com/pyrolysis-plant/> (letöltés ideje: 2013 január)
- [111] <http://www.sanjivaniherbals.com/Contact.html> (letöltés ideje: 2013 január)
- [112] <http://www.cynarplc.com/index.asp> (letöltés ideje: 2013 január)
- [113] http://www.plasticpyrolysisplant.com/contact_scrap_plastic_pyrolysis_plants (letöltés ideje: 2013 január)
- [114] http://www.bpf.co.uk/Sustainability/Plastics_Recycling.aspx (letöltés ideje: 2013 január)

- [115] ftp://witch.pmmf.hu:2001/Tanszeki_anyagok/Kornyezetmernoki%20Tanszek/Oktatok/dr_Szvit_acsne/Elektronikus_oktatasi_anyag/Hullad%E9kok%20kezel%E9se.doc (letöltés ideje: 2013 február)
- [116] M. Brebu, T. Bhaskar, K. Murai, A. Muto, Y. Sakata, Md.A. Uddin: Thermal degradation of PE and PS mixed with ABS-Br and debromination of pyrolysis oils by Fe- and Ca-based catalysts, *Polym. Degrad. Stabil.* 84 (2004) 459-467.
- [117] Y. Sakata, T. Bhaskar, Md.A. Uddin, A. Muto, T. Matsui: Development of a catalytic dehalogenation (Cl, Br) process for municipal waste plastic-derived oil, *J. Mater. Cycles. Waste. Manag.* 5 (2003) 113-124.
- [118] N.M.M. Mitan, M. Brebu, T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata: Individual and simultaneous degradation of brominated high-impact polystyrene and brominated acrylonitrile-butadiene-styrene and removal of heteroelements (Br, N and O) from degradation oil by multiphase catalytic systems, *J. Mater. Cycles. Waste. Manag.* 9 (2007) 56-61.
- [119] N. Lingaiah, Md.A. Uddin, A. Muto, T. Imai, Y. Sakata: Removal of organic chlorine compounds by catalytic dehydrohalogenation for the refinement of municipal waste plastic derived oil, *Fuel* 80 (2001) 1901-1905.
- [120] A. López, I. de Marco, B.M. Caballero, M.F. Laresgoiti, A. Adrados: Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 253-260.
- [121] M. Brebu, T. Bhaskar, K. Murai, A. Muto, Y. Sakata, Md.A. Uddin: Removal of nitrogen, bromine, and chlorine from PP/PE/PS/PVC/ABS-Br pyrolysis liquid products using Fe- and Ca-based catalysts, *Polym. Degrad. Stabil.* 87 (2005) 225-230.
- [122] T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata, E. Jakab, T. Matsui, Md.A. Uddin: Effect of poly(ethylene terephthalate) on the pyrolysis of brominated flame retardant containing high-impact polystyrene and catalytic debromination of the liquid products, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 71 (2004) 765-777.
- [123] T. Bhaskar, T. Matsui, Md.A. Uddin, J. Kaneko, A. Muto, Y. Sakata: Effect of Sb_2O_3 in brominated heating impact polystyrene (HIPS-Br) on thermal degradation by iron-oxide carbon composite catalyst (Fe-C), *Appl. Catal. B-Environ.* 43 (2003) 229-241.
- [124] Md.A. Uddin, T. Bhaskar, J. Kaneko, A. Muto, Y. Sakata, T. Matsui: Dehydrohalogenation during pyrolysis of brominated flame-retardant containing high impact polystyrene (HIPS-Br) mixed with polyvinylchloride (PVC), *Fuel* 81 (2002) 1819-1825.
- [125] T. Bhaskar, J. Kaneko, A. Muto, Y. Sakata, E. Jakab, T. Matsui, Md.A. Uddin: Pyrolysis studies of PP/PE/PS/PVC/HIPS-Br plastics mixed with PET and dehalogenation (Br, Cl) of the liquid products, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 72 (2004) 27-33.
- [126] M. Blazsó, Zs. Czégény, Cs. Csoma: Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electronic scrap studied by analytical pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 64 (2002) 249-261.
- [127] M. Blazsó, Zs. Czégény: Catalytic destruction of brominated aromatic compounds studied in a catalyst microbed coupled to gas chromatography/mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1130 (2006) 91-96.
- [128] J. Müller, G. Dongmann: Formation of aromatics during pyrolysis of PVC in the presence of metal chlorides, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 45 (1998) 59-74.
- [129] J. Janik, Md.A. Uddin, K. Ikeuchi, Y. Sakata: The catalytic effect of Red Mud on the degradation of poly(vinyl chloride) containing polymer mixture into fuel oil, *Polym. Degrad. Stabil.* 73 (2001) 335-346.
- [130] M. Brebu, Md.A. Uddin, A. Muto, Y. Sakata, C. Vasile: The role of temperature program and catalytic system on the quality of acrylonitrile-butadiene-styrene degradation oil, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 63 (2002) 43-57.
- [131] T. Bhaskar, Md.A. Uddin, A. Muto, Y. Sakata, Y. Omura, K. Kimura, Y. Kawakami: Recycling of waste lubricant oil into chemical feedstock or fuel oil over supported iron oxide catalysts, *Fuel* 83 (2004) 9-15.
- [132] İ. Demiral, S. Şensöz: The effects of different catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (olive and hazelnut bagasse), *Bioresource. Technol.* 99 (2008) 8002-8007.
- [133] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, P. Jakobströer, M. Kraus: Dehydrochlorination of plastic mixtures, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 49 (1999) 97-106.

- [134] C. Vasile, M.A. Brebu, T. Karayildirim, H. Daire: Feedstock recycling from plastic and thermoset fractions of used computers (I): pyrolysis, *J. Mater. Cycles. Waste. Manag.* 8 (2006) 99-108.
- [135] H. Bockhorn, J. Hentschel, A. Hornung, U. Hornung: Environmental engineering: Stepwise pyrolysis of plastic waste, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 3043-3051.
- [136] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung: Stepwise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 46 (1998) 1-13.
- [137] T. Karayildirim, J. Yanik, S. Uçar, M. Sağlam, M. Yüksel: Conversion of plastics/HVGO mixtures to fuels by two-step processing, *Fuel. Process. Technol.* 73 (2001) 23-35.
- [138] M. Brebu, E. Jakab, Y. Sakata: Effect of flame retardants and Sb₂O₃ synergist on the thermal decomposition of high-impact polystyrene and on its debromination by ammonia treatment, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 79 (2007) 346-352.
- [139] H.S. Joo, J.A. Guin: Continuous upgrading of a pyrolysis liquid to an environmentally favorable gasoline range product, *Fuel. Process. Technol.* 57 (1998) 25-40.
- [140] C. Vasile, M.A. Brebu, T. Karayildirim, J. Yanik, H. Darie: Feedstock Recycling from plastics and thermosets fractions of used computers II. Pyrolysis oil upgrading, *Fuel* 86 (2007) 477-485.
- [141] K.-H. Lee, S.C. Oh: Thermal and catalytic degradation of pyrolytic waxy oil in a plug flow reactor, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 93 (2012) 19-23.
- [142] K.-H. Lee: Thermal degradation of heavy pyrolytic oil in a batch and continuous reaction system, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 86 (2009) 348-353.
- [143] K.H. Lee, K.Y. Nam: Continuous thermal degradation of pyrolytic oil in a bench scale CSTR reaction system, *Fuel. Process. Technol.* 91 (2010) 514-519.
- [144] L. Tiikma, I. Johannes, H. Luik: Fixation of chlorine evolved in pyrolysis of PVC waste by Estonian oil shales, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 75 (2006) 205-210.
- [145] M. Bernardo, M. Gonçalves, N. Lapa, R. Barbosa, B. Mendes, F. Pinto: Characterization of chars produced in the co-pyrolysis of different wastes: Decontamination study, *J. Hazard. Mater.* 207-208 (2012) 28- 35.
- [146] A. Hornung, A.I. Balabanovich, S. Donner, H. Seifert: Detoxification of brominated pyrolysis oils, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 70 (2003) 723-733.
- [147] <http://consult.staffordshire.gov.uk/portal/jwcs/ecws?pointId=1274786603624> (letöltés ideje: 2012 október)
- [148] <http://www.covantaenergy.co.uk/en/what-we-do/energy-from-waste/waste-hierarchy.aspx> (letöltés ideje: 2013 március)
- [149] http://www.ashfordbestplaced.co.uk/live_here/the_green_vision/environment__energy/reduce_reuse_recycle.aspx (letöltés ideje: 2013 március)
- [150] http://www.closeheloop.com.au/resource_waste_hierarchy.php (letöltés ideje: 2013 március)
- [151] http://www.euvonal.hu/index.php?op=mindennapok_kornyezetvedelem&id=158 (letöltés ideje: 2013 április)
- [152] <http://www.epa.gov/region4/rcra/mgtoolkit/economic.html> (letöltés ideje: 2013 március)
- [153] <http://voices.yahoo.com/real-facts-behind-recycling-economics-recycling-209874.html> (letöltés ideje: 2013 április)
- [154] Feedstock recycling of plastic wastes J Aguado D. Serrano
- [155] <http://envisionplastics.wordpress.com/2011/05/11/the-economic-side-of-plastics-recycling/> (letöltés ideje: 2013 április)
- [156] <http://limjunying.wordpress.com/2008/05/09/does-recycling-plastic-cost-more-than-making-it/> (letöltés ideje: 2013 április)
- [157] A.K. Panda, R.K. Singh, D.K. Mishra: Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added parameters – A world prospective, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14 (2010) 233-248.
- [158] Environmental and Economic Analysis of Emerging Plastics Conversion Technologies Final Project Report, January 10, 2012, RTI Project No. 0212876.000
- [159] 2011. évi LXXXV. Törvény a környezetvédelmi termékdíjról
- [160] <http://www.economist.com/node/9249262> (letöltés ideje: 2013 április)

- [161] Hancsók Jenő: „Korszerű üzemanyagok”, Ábra- és táblázatgyűjtemény, Oktatási segédlet, 2013.
- [162] A. Angyal, N. Miskolczi, L. Bartha: Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 79 (2007) 409-414.
- [163] N. Miskolczi, R. Sági, L. Bartha, L. Forczek: Utilization of α -olefins obtained by pyrolysis of waste high density polyethylene to synthesize α -olefin-succinic-anhydride based cold flow improvers, *J. Fuel. Chem. Technol.* 37 (2009) 302-310.
- [164] N. Miskolczi, R. Sági, L. Bartha, L. Forczek: Utilization of α -olefins obtained by pyrolysis of waste high density polyethylene: synthetization of α -olefin-succinic-anhydride based pour point depressants, *J. Fuel. Chem. Technol.* 37 (2009) 302-301.
- [165] A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, L.P. Biró, S.D. Lazarescu, P. Lambin, P.A. Thiry, D. Bernaerts, J.B.Nagy: Fullerenes Volume IV: Recent advances in the physics and chemistry of fullerenes and related materials (szerkeszt_k: K. M. Kadish és R. S. Ruoff), The Electrochemical Society Inc., Proceedings Volume 97-14 (1997) 884.
- [166] U. Arena, M.L. Mastellone, G. Camino, E. Boccaleri: An innovative process for mass production of multi-wall carbon nanotubes by means of low-cost pyrolysis of polyolefins, *Polym. Degrad. Stabil.* 91 (2006) 763-768.
- [167] J. Liu, Z. Jiang, H. Yu, T. Tang: Catalytic pyrolysis of polypropylene to synthesize carbon nanotubes and hydrogen through a two-stage process, *Polym. Degrad. Stabil.* 96 (2011) 1711-1719.
- [168] M. Bernardo, N. Lapa, M. Gonçalves, R. Barbosa, B. Mendes, F. Pinto, I. Gulyurtlu: Toxicity of char residues produced in the co-pyrolysis of different wastes, *Waste. Manage.* 30 (2010) 628-635.
- [169] J. Kaal, M.P.W. Schneider, M.W.I. Schmidt: Rapid molecular screening of black carbon (biochar) thermosequences obtained from chestnut wood and rice straw: A pyrolysis-GC/MS study, *Biomass. Bioenerg.* 45 (2012) 115-129.
- [170] M. Zhang, B. Gao, Y. Yao, Y. Xue, M. Inyang: Synthesis, characterization, and environmental implications of graphene-coated biochar, *Sci Total Environ.* 435-436 (2012) 567-572.
- [171] M.I. Al-Wabel, A. Al-Omran, A.H. El-Naggar, M. Nadeem, A.R.A. Usman: Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes, *Bioresource Technol.* 131 (2013) 374-379.
- [172] W.A.K. Ghani, A. Mohd, G. da Silva, R.T. Bachmann, Y.H. Taufiq-Yap, U. Rashid, A.H. Al-Muhtaseb: Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization, *Ind. Crop. Prod.* 44 (2013) 18-24.
- [173] M.E. Sanchez, E. Lindao, D. Margaleff, O. Martinez, A. Moran: Pyrolysis of agricultural residues from rape and sunflowers: Production and characterization of bio-fuels and biochar soil management, *J. Anal Appl. Pyrol.* 85 (2009) 142-144.
- [174] M. Carrier, A.G. Hardie, U. Uras, J. Gorgens, J.H. Knoetze: Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar, *J. Anal Appl. Pyrol.* 96 (2012) 24-32.
- [175] M.S.H.K. Tushar, N. Mahinpey, A. Khan, H. Ibrahim, P. Kumar, R. Idem: Production, characterization and reactivity studies of chars produced by the isothermal pyrolysis of flax straw, *Biomass. Bioenerg.* 37 (2012) 97-105.
- [176] D. Özçimen, F. Karaosmanoğlu: Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake, *Renew. Energ.* 29 (2004) 779-787.
- [177] A. Méndez, M. Terradillos, G. Gascó: Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 102 (2013) 124-130.
- [178] P.N. Sharrath, Y.-H. Lin, A.A. Garforth, 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 (1997) 5118-5124.
- [179] G. Sirokman, Y. Seudoda, Y. Ono: Conversion of pentane into aromatics over ZSM-5 zeolites, *Zeolites* 6 (1986) 299-303.

- [180] 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, *Appl. Catal. A-Gen.* 242 (2003) 51-62.
- [181] G. Ruoppolo, P. Ammendola, R. Chirone, F. Miccio: H₂-rich syngas production by fluidized bed gasification of biomass and plastic fuel, *Waste. Manage.* 32 (2012) 724-732.
- [182] M.Z. Onderwater, R. Backman, B.-J. Skrifvars, M. Hupa: The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash-bed material interaction, *Fuel* 80 (2001) 1489-1502.
- [183] X. Xiao, D.D. Le, L. Li, X. Meng, J. Cao, K. Morishita, T. Takarada: Catalytic steam gasification of biomass in fluidized bed at low temperature: conversion from livestock manure compost to hydrogen-rich syngas, *Biomass. Bioenerg.* 34 (2010) 1505-1512.
- [184] G.E. Arcladas: Analysis of biomass pyrolysis liquids: separation and characterization of phenols, *J. Chromatogr. A.* 541 (1991) 263-275.
- [185] F. Ateş, M.A. Isikdag: Evaluation of the role of the pyrolysis temperature in straw biomass samples and characterization of the oils by GC/MS, *Energ. Fuel.* 22 (2008) 1936-1943.
- [186] Q. Bu, H. Lei, S. Ren, L. Wanga, J. Holladay, Q. Zhang, J. Tang, R. Ruan: Phenol and phenolics from lignocellulosic biomass by catalytic microwave pyrolysis, *Bioresource. Technol.* 102 (2011) 7004-7007.
- [187] C.S. Ku, S.P. Mun: Characterization of Pyrolysis Tar Derived from Lignocellulosic Biomass, *J. Ind. Eng. Chem.* 12 (2006) 853-861.
- [188] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, M. Olazar, J. Bilbao: Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. II. Aldehydes, Ketones, and Acids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2619-2626.
- [189] A.V. Bridgwater: Catalysis in thermal biomass conversion, *Appl. Catal. A.* 116 (1994) 5-47.
- [190] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma: Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044-4098.
- [191] H. Ben, A.J. Ragauskas: NMR characterization of pyrolysis oils from Kraft Lignin, *Energ. Fuel.* 25 (2011) 2322-2332.
- [192] L. Sørum, M.G. Grønli, J.E. Hustad: Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes, *Fuel* 80 (2001) 1217-1227.
- [193] J. Schirmer, J.S. Kim, E. Klemm: Catalytic degradation of polyethylene using thermal gravimetric analysis and a cycled-spheres-reactor, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 60 (2001) 205-217.
- [194] Y.-H. Lin, M.-H. Yang, T.-F. Yeh, M.-D. Ger: Catalytic degradation of high density polyethylene over mesoporous and microporous catalysts in a fluidised-bed reactor, *Polym. Degrad. Stabil.* 86 (2004) 121-128.
- [195] G. Elordi, M. Olazar, G. Lopez, P. Castaño, J. Bilbao: Role of pore structure in the deactivation of zeolites (HZSM-5, H β and HY) by coke in the pyrolysis of polyethylene in a conical spouted bed reactor, *Appl. Catal. B-Environ.* 102 (2011) 224-231.
- [196] K. Gobin, G. Manos: Polymer degradation to fuels over microporous catalysts as a novel tertiary plastic recycling method, *Polym. Degrad. Stabil.* 83 (2004) 267-279.
- [197] J. Nishino, M. Itoh, H. Fujiyoshi, Y. Uemichi: Catalytic degradation of plastic waste into petrochemicals using Ga-ZSM-5, *Fuel* 87 (2008) 3681-3686.
- [198] Y. Behjat, S. Shahosseini, M.A. Marvast: CFD analysis of hydrodynamic, heat transfer and reaction of three phase riser reactor, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 978-989.
- [199] I. Iliuta, F. Larachi, D. Desvigne, J. Anfray, N. Dromard, D. Schweich: Multicompartment hydrodynamic model for slurry bubble columns, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 3379-3399.
- [200] Z. Sha, P. Oinas, M. Louhi-Kultanen, G. Yang, S. Palosaari: Application of CFD simulation to suspension crystallization—factors affecting size-dependent classification, *Powder. Technol.* 121 (2001) 20-25.
- [201] H. Wei: Computer-aided design and scale up of crystallization processes: Integrating approaches and case studies, *Comput. Aided. Design.* 88 (2010) 1377-1380.
- [202] M.A. Bhutta, N. Hayat, M.H. Bashir, A.R. Khan, K. Ahmad, S. Khan, CFD applications in various heat exchangers design: A review, *Appl. Therm. Eng.* 32 (2012) 1-12.
- [203] Q. Meng, Y. Wang, X. Yan, Z. Li, CFD assisted modelling for control system design: A case study, *Simul. Model. Pract. Th.* 17 (2009) 730-742.

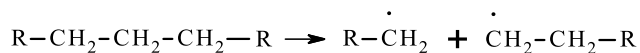
- [204] H. Ago, N. Uehara, N. Yoshihara, M. Tsuji, M. Yumura, N. Tomonaga, T. Setoguchi: Gas analysis of the CVD process for high yield growth of carbon nanotubes over metal-supported catalysts, *Carbon* 44 (2006) 2912-2918.
- [205] Y. Zhang, R. Li, H. Liu, X. Sun, P. Merel, S. Desilet: Integration and characterization of aligned carbon nanotubes on metal/silicon substrates and effects of water, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 5003-5008.
- [206] H. Liu, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, F. Wang, Z. Ding, P. Mérel, S. Desilets: Aligned synthesis of multi-walled carbon nanotubes with high purity by aerosol assisted chemical vapor deposition: Effect of water vapour, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4692-4696.
- [207] A. Okamoto, I. Gunjishima, T. Inoue, M. Akoshima, H. Miyagawa, T. Nakano, T. Baba, M. Tanemura, G. Oomi: Thermal and electrical conduction properties of vertically aligned carbon nanotubes produced by water-assisted chemical vapor deposition, *Carbon* 49 (2011) 294-298.

MELLÉKLETEK

I a. Melléklet

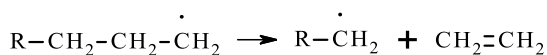
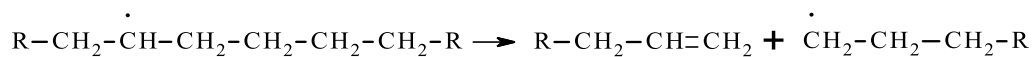
A polietilén termikus bomlásmechanizmusának vázlatos ismertetése

Iniciálás



Láncvivő lépések

β -hasadás



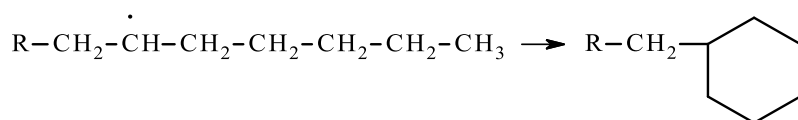
Intramolekuláris hidrogéntranszfer



Intermolekuláris hidrogéntranszfer

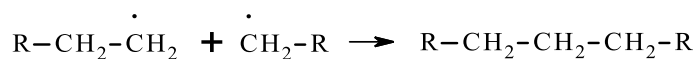


Ciklizációs reakciók

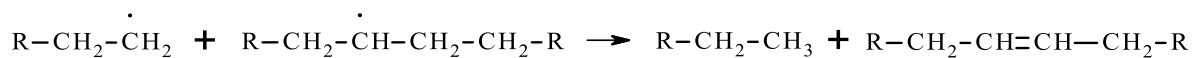
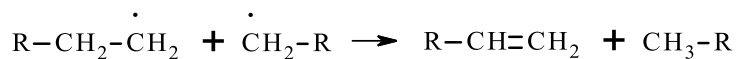


Lánczáró lépések

Rekombináció



Diszproporció



I b. Melléklet

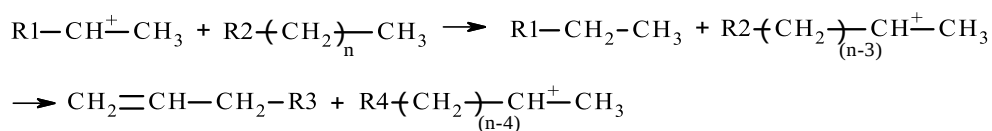
A polietilén termo-katalitikus bomlásmechanizmusának vázlatos ismertetése

Iniciálás

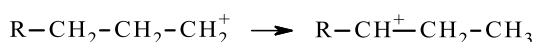
Protonaddíció vagy hidridion elvonás a katalizátoron. Ennek megfelelően a reakciómechanizmus kétféle lehet: karbéniumionos vagy karbóniumionos reakciómechanizmus.

Láncvivő lépések

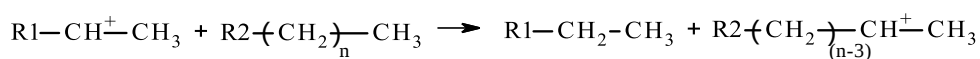
β-hasadás



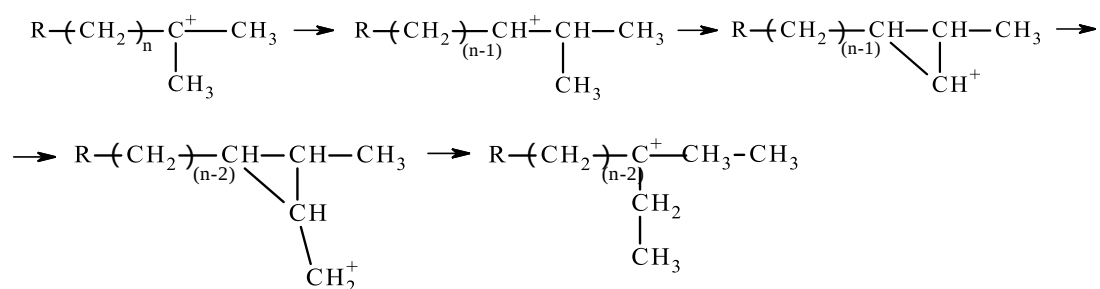
Intramolekuláris hidrogéntranszfer



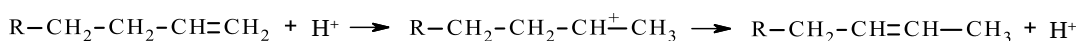
Intermolekuláris hidrogéntranszfer



Szénlánc izomerizációja

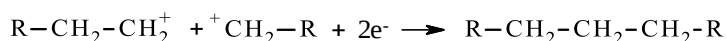


Kettős kötés izomerizációja

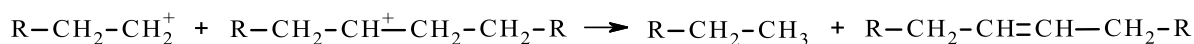
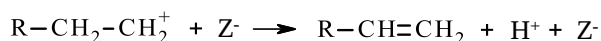


Lánczáró lépések

Rekombináció



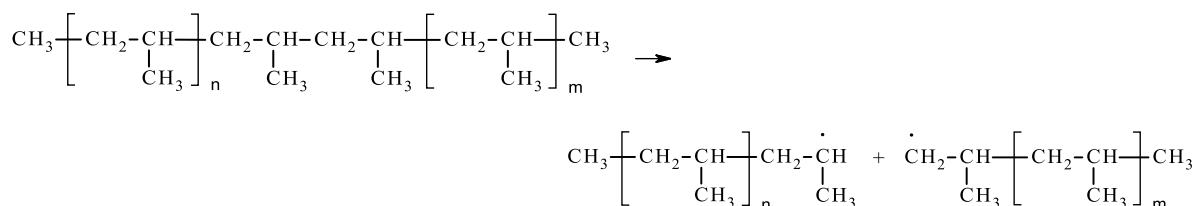
Diszproporcjó



II. Melléklet

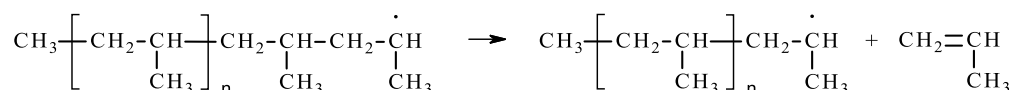
A polipropilén termikus bomlásmechanizmusának vázlatos ismertetése

Iniciálás



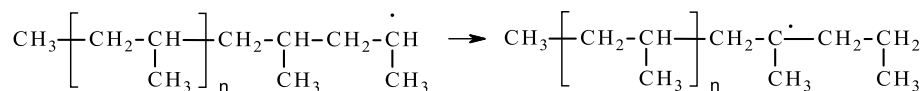
Láncvivő lépések

β -hasadás

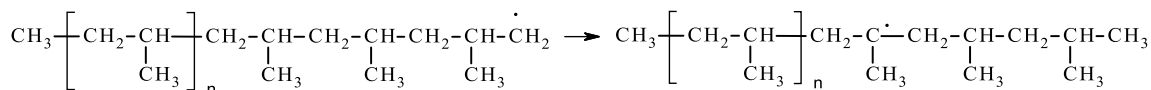


Intramolekuláris hidrogéntranszfer

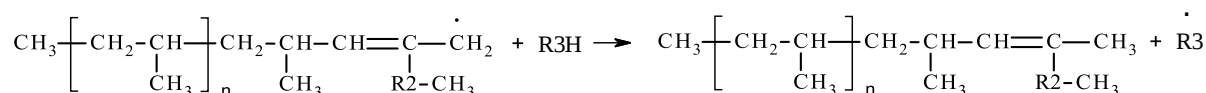
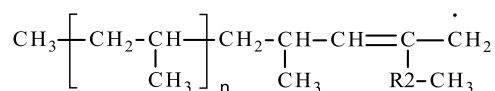
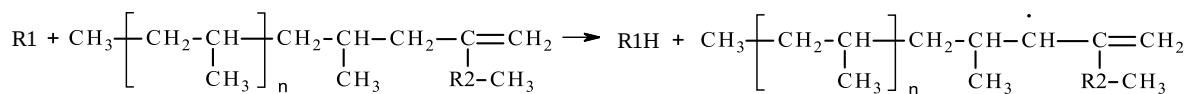
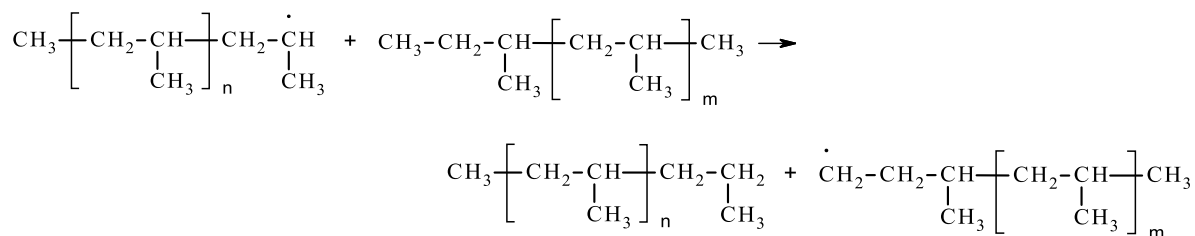
Elődleges gyökök esetén (1-3, 1-5, 1-7, 1-9, 1-13):



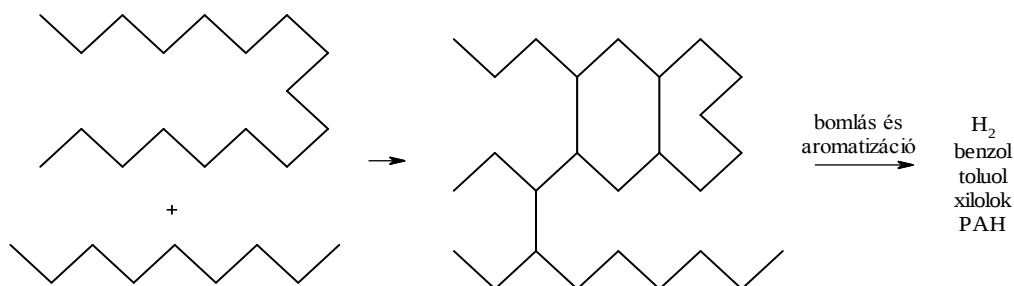
Másodlagos gyökök esetén (1-6, 1-10, 1-12):



Intermolekuláris hidrogéntranszfer

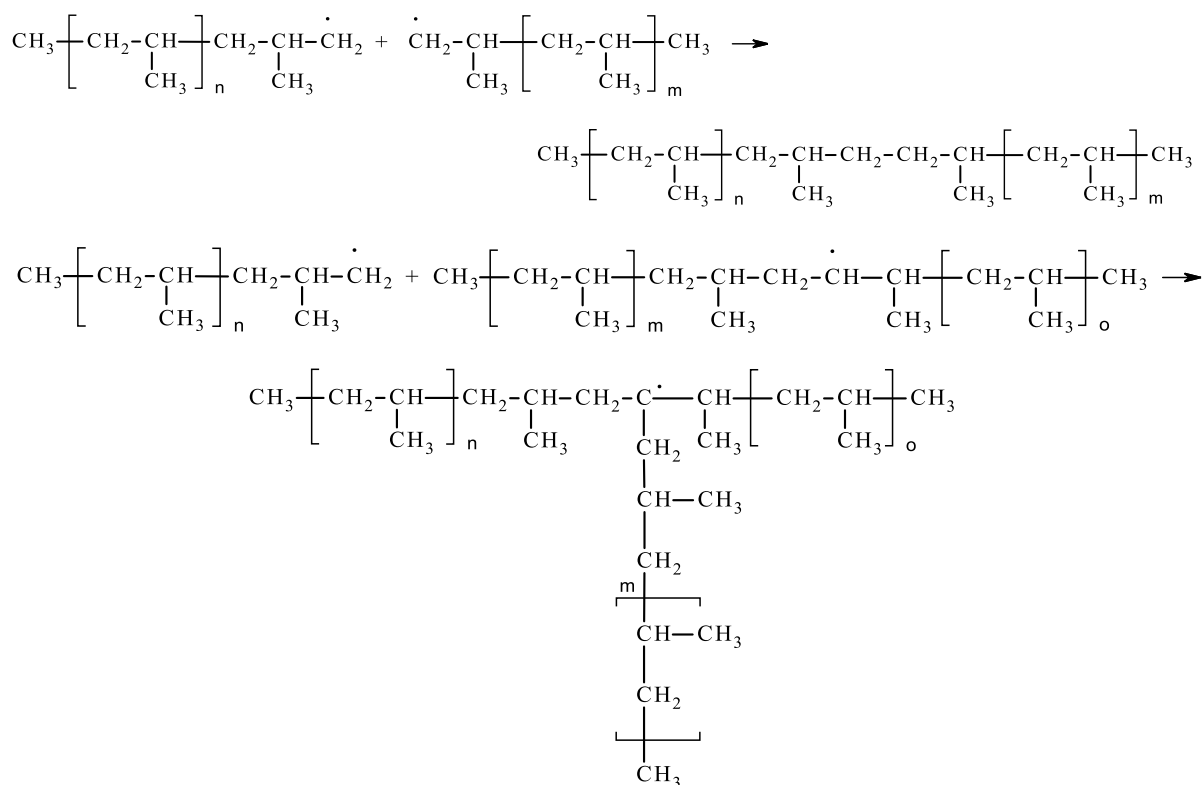


Ciklizációs reakciók

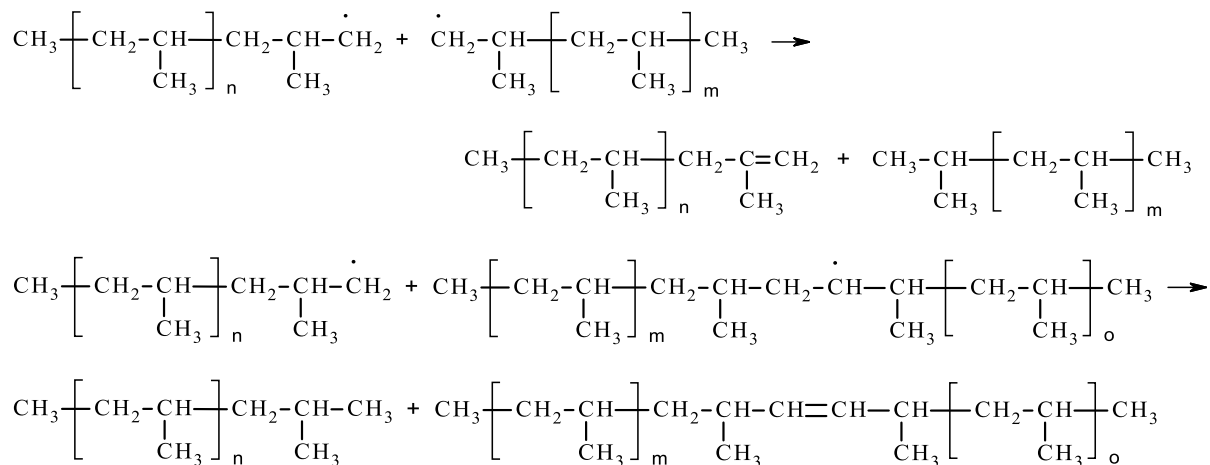


Lánczáró lépések

Rekombináció



Diszproporcjó



III. Melléklet

Az utóbbi 20 évben kifejlesztett, szennyezett műanyag hulladék feldolgozására alkalmas krakkoló technológiák

Eljárás	Reaktor típus	Katalizátor	T, °C	Kapacitás, kg/h	Kiindulási anyagok	Termékek	Hivatkozás
Blowdec	Keverős csőreaktor (Blowdec)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	430	-	PE, PP,PS fáradt olajjal keverve	Gázolaj	[14]
Nano Fuel	Üstreaktor	Y-zeolit	270-370	500	PE, PP,PS fáradt olajjal keverve	Gázolaj	[131]
EZ-Oil Generator (Royco Ltd.)	Üstreaktor FIR fűtéssel	-	250	250-1000	PE, PP, PS, fáradt olaj és PVC (<10%)	LPG és fűtőolaj (villamos energia)	[14]
Haloclean	Forgó dobkemence		250-550	40-375	Elektronikai hulladék (ABS, PS)	Fém, koks, olaj, HBr	[14]
Ebara	Fluid ágyas reaktor	-	500-600	2000	Lakossági műanyag hulladék	Villamos energia	[14]
Kubota Co. Ltd.	Üstreaktor	-	400	750	Lakossági műanyag hulladék	Könnyű-, középpárlat	[14]
Toshiba	Forgó dobkemence	-	400	1800	Lakossági műanyag hulladék	Könnyű-, közép- és nehézpárlat	[14]
Nigata	Extruder és üst reaktor	-	420	750	Lakossági műanyag hulladék	Könnyű-, közép-, nehézpárlat és sósav	[14]
Zadgonkar	Üstreaktor	Ca(OH) ₂	300-350	200	Lakossági műanyag hulladék		[14]
Likun	Állóágyas reaktor	zeolit	350-400	-	PE, PP, PS	Benzin és gázolaj	[14]
Hunan	Fluidágyas reaktor	zeolit	420-600	3750	Lakossági műanyag hulladék	Benzin, gázolaj és nehézolaj	[14]

IV. Melléklet

A műanyag hulladékok krakkolásáról készített életciklus elemzésben figyelembe vett adatok

Paraméterek		Mértékegység	Érték
A folyamat bejövő és kimenő áramai			
Bemenet	Energiaszükséglet	kWh/száraz tonna	0,3 - 480
	Egyéb bemenő anyagok (pl. víz, oxigén, stb.)	Víz l/száraz tonna	114 - 216
	Fűtőanyag	Földgáz GJ/száraz tonna	0,03
Kimenő		Szintézisgáz GJ/száraz tonna	0,2
		Szintetikus kőolaj kg/száraz tonna	17 - 18
	Termék energiahordozó (pl. szintézisgáz, etanol, hidrogén, elektromos áram, gőz)	Könnyű szénhidrogének (folyékony) kg/száraz tonna	136 - 181
		Gáz kg/száraz tonna	91 - 227
		Benzin kg/száraz tonna	10
		Gázolaj kg/száraz tonna	1 000
	Maradékok (pl. hamu, koks, stb.)	Koksszerű maradék kg/száraz tonna	62 - 73
		Szilárd maradékok kg/száraz tonna	73
		Szervetlen maradék kg/száraz tonna	136
		Nem veszélyes szilárd hulladék kg/száraz tonna	2
	Vízvesztés	l/száraz tonna	95
	Emissziós adatok		
	PM	kg/száraz tonna	0,02 - 7
	Fosszilis CO ₂	kg/száraz tonna	272 - 436
	Metán (CH ₄)	kg/száraz tonna	12 - 30
	HCl	kg/száraz tonna	<0,01
	Szénhidrogének	kg/száraz tonna	<0,01 - 4
	Dinitrogén-oxid (N ₂ O)	kg/száraz tonna	1
	NO _x NO ₂ -ben kifejezve	kg/száraz tonna	0,1 - 41
	Szén-monoxid (CO)	kg/száraz tonna	0 - 4
	Ólom	kg/száraz tonna	<0,01
	VOC	kg/száraz tonna	<0,01 - 1
Költségadatok			
A tervezett kapacitásra vonatkoztatott költség		EUR/száraz tonna/nap	22 130 – 219 160

V a. Melléklet

Az ismételteltheségi vizsgálat eredményei, szakaszos reaktorok

Szakaszos reaktor, 450 cm ³ hasznos térfogat, persely nélkül								
Jellemző/Mintasza	1	2	3	4	5	Átlag	SD	RSD, %
Termékhozamok								
Gáz, m/m%	16,5	15,6	14,9	16,1	15,8	15,8	0,6	3,8
Folyadék, m/m%	79,8	78,1	80,3	77,5	79	78,9	1,2	1,5
Maradék, m/m%	3,7	6,3	4,8	6,4	5,2	5,3	1,1	20,8
A folyadéktermékek szénhidrogén csoportösszetétele								
Paraffintartalom, m/m%	45,7	44,6	44,2	45,1	46,3	45,2	0,8	1,8
Olefintartalom, m/m%	40	40,5	41,2	39,9	40,7	40,5	0,5	1,2
Elágazó szénhidrogén tartalom, m/m%	12,4	12,9	12,9	13,5	10,9	12,5	1	8,0
Aromástartalom, m/m%	1,9	2	1,7	1,5	2,1	1,8	0,2	11,1
Szakaszos reaktor, 450 cm ³ hasznos térfogat, persellyel								
Jellemző/Mintasza	1	2	3	4	5	Átlag	SD	RSD, %
Termékhozamok								
Gáz, m/m%	13,8	14,6	11	12,2	13	12,9	1,4	10,9
Folyadék, m/m%	79,3	78,6	81,4	79,4	79,1	79,6	1,1	1,4
Maradék, m/m%	6,9	6,8	7,6	8,4	7,9	7,5	0,7	9,3
A folyadéktermékek szénhidrogén csoportösszetétele								
Paraffintartalom, m/m%	43,2	41,9	43	42,6	44,5	43	1	2,3
Olefintartalom, m/m%	41,5	42	42,9	41,1	42,4	42	0,7	1,7
Elágazó szénhidrogén tartalom, m/m%	13,6	14,2	12,4	14,6	11,6	13,3	1,2	9,0
Aromástartalom, m/m%	1,7	1,9	1,7	1,7	1,5	1,7	0,1	5,9
Szakaszos reaktor, 2000 cm ³ hasznos térfogat								
Jellemző/Mintasza	1	2	3	4	5	Átlag	SD	RSD, %
Termékhozamok								
Gáz, m/m%	10,3	9,7	10,1	10	11,2	10,3	0,6	5,8
Folyadék, m/m%	25	26,3	24,9	26,2	23,5	25,2	1,1	4,4
Maradék, m/m%	64,8	64	65	63,8	65,3	64,6	0,6	0,9
A folyadéktermékek szénhidrogén csoportösszetétele								
Paraffintartalom, m/m%	35,3	34,6	32,9	35,7	34,8	34,7	1,1	3,2
Olefintartalom, m/m%	43,9	44,7	44,7	42,6	43	43,8	1	2,3
Elágazó szénhidrogén tartalom, m/m%	18,3	20,1	17,4	20,5	20,2	19,3	1,4	7,3
Aromástartalom, m/m%	2,5	2,3	2,2	2,1	2,1	2,2	0,2	9,1

V b. Melléklet

Az ismételtelhetőségi vizsgálat eredményei, folyamatos reaktorok

Folyamatos reaktor, 0,5-1 kg/h kapacitás						
Jellemző/Mintaszám	1	2	3	Átlag	SD	RSD, %
Termékhozamok						
Gáz, m/m%	13,2	14,1	13,5	13,6	0,5	3,7
Folyadék, m/m%	39	39,3	40,5	39,6	0,8	2,0
Maradék, m/m%	47,8	46,6	46	46,8	0,9	1,9
A folyadéktermékek szénhidrogén csoportösszetétele						
Paraffintartalom, m/m%	43,2	41,8	42,9	42,6	0,7	1,6
Olefintartalom, m/m%	42	43,3	43,4	42,9	0,8	1,9
Elágazó szénhidrogén tartalom, m/m%	12,7	12,7	11,5	12,3	0,7	5,7
Aromástartalom, m/m%	2,1	2,2	2,2	2,2	0,1	4,5
Folyamatos reaktor, 5-10 kg/h kapacitás						
Jellemző/Mintaszám	1	2	3	Átlag	SD	RSD, %
Termékhozamok						
Gáz, m/m%	12,9	14,3	12,7	13,3	0,9	6,8
Könnyűpárlat, m/m%	14,1	13,6	14,5	14,1	0,4	2,8
Középpárlat, m/m%	22,5	20,8	22,7	22	1	4,5
Maradék, m/m%	50,5	51,3	50,1	50,6	0,6	1,2
A folyadéktermékek szénhidrogén csoportösszetétele						
Paraffintartalom, m/m%	43,2	41,8	42	42,3	0,8	1,9
Olefintartalom, m/m%	45,5	44,9	45,8	45,4	0,5	1,1
Elágazó szénhidrogén tartalom, m/m%	9	11	10,2	10,1	1	9,9
Aromástartalom, m/m%	2,3	2,3	2	2,2	0,2	9,1

VI Melléklet

A műanyag hulladékok mosásának vizsgálatokor kapott termékek összetétele (C₁-C₁₈)

	Gyári HDPE	MOF1	NSZF	MSZF	MOF1 (mosott)	NSZF (mosott)	MSZF (mosott)
C1	0,2	0,7	0,6	0,6	0,4	0,4	0,2
C2 paraffin	0,5	2,4	0,8	1,7	1,5	1,0	0,5
C2 olefin	0,9	2,6	2,9	2,6	1,8	2,0	1,0
C3 paraffin	0,6	2,7	1,3	1,5	1,3	1,1	0,5
C3 olefin	0,9	2,2	3,0	2,9	1,7	2,0	1,3
C4 paraffin	0,4	1,4	0,9	0,9	1,3	0,5	0,4
C4 olefin	0,8	1,8	0,8	1,7	0,5	0,8	0,5
C4 elágazó	0,1	0,7	1,8	1,0	0,6	1,4	0,4
C5 paraffin	0,9	1,3	1,0	2,5	0,8	1,1	2,2
C5 olefin	2,9	1,1	1,3	1,2	1,6	1,1	1,1
C5 elágazó	0,2	0,3	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3
C6 paraffin	0,7	1,0	0,9	1,1	0,8	0,7	1,1
C6 olefin	1,0	1,5	1,3	2,1	1,3	1,7	2,9
C6 elágazó	0,0	0,3	0,3	0,6	0,2	0,3	0,9
benzol	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,3
C7 paraffin	0,6	0,7	0,7	0,6	0,7	0,5	0,6
C7 olefin	0,7	0,8	0,9	0,8	0,9	0,6	0,8
C7 elágazó	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3
toluol	0,1	0,6	0,4	0,9	0,5	0,5	0,8
C8 paraffin	0,7	0,8	0,7	0,6	0,8	0,6	0,6
C8 olefin	0,0	1,0	0,9	0,8	1,0	0,7	0,9
C8 elágazó	0,9	0,8	0,8	1,1	0,8	0,6	1,0
etil-benzol	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
xilol	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
sztírol	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
C9 paraffin	0,6	0,7	0,7	0,5	0,7	0,4	0,4
C9 olefin	0,7	0,7	0,9	0,9	0,8	0,6	0,7
C9 elágazó	1,0	0,8	0,6	3,1	0,9	0,4	3,1
kumol	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
propil-benzol	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1
C10 paraffin	0,9	0,6	0,9	0,6	0,7	0,5	0,6
C10 olefin	0,5	0,8	1,4	0,8	1,0	0,8	1,0
C10 elágazó	0,1	0,2	0,3	0,5	0,2	0,3	0,4
p-cimol	0,5	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1
C11 paraffin	1,0	0,7	1,2	0,8	0,9	0,7	0,7
C11 olefin	1,1	0,8	1,5	1,5	1,0	1,2	1,2
C11 elágazó	0,2	0,1	0,4	0,7	0,2	0,2	1,0
C12 paraffin	1,0	0,9	1,1	1,0	1,0	0,9	0,8
C12 olefin	0,8	1,0	1,3	1,6	1,1	1,3	1,2
C12 elágazó	0,3	0,3	0,4	1,3	0,3	0,3	0,8
C13 paraffin	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,8
C13 olefin	0,9	1,0	1,1	1,4	1,0	1,2	1,2
C13 elágazó	0,4	0,3	0,9	0,7	0,4	0,4	0,4
C14 paraffin	0,9	1,0	0,8	0,9	1,0	0,8	0,8
C14 olefin	0,8	1,0	1,0	1,4	1,0	1,1	1,1
C14 elágazó	0,2	0,4	0,4	0,6	0,5	0,6	1,5
C15 paraffin	0,9	1,0	0,8	0,8	1,0	0,7	0,8
C15 olefin	0,6	0,9	0,8	1,2	0,9	1,0	1,0
C15 elágazó	0,2	0,4	0,3	1,7	0,3	0,2	0,3
C16 paraffin	0,8	1,0	0,7	0,8	0,9	0,6	0,9
C16 olefin	0,5	0,7	0,6	1,0	0,7	0,8	0,8
C16 elágazó	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,8
C17 paraffin	0,7	0,5	0,6	0,8	0,8	0,6	0,7
C17 olefin	0,4	0,1	0,5	0,8	0,6	0,7	0,7
C17 elágazó	0,1	0,1	0,2	0,4	0,3	0,2	0,3
C18 paraffin	0,6	0,3	0,5	0,6	0,7	0,5	0,7
C18 olefin	0,2	0,0	0,4	0,6	0,5	0,5	0,6
C18 elágazó	0,1	1,0	0,1	0,2	0,3	0,2	0,6

A műanyag hulladékok mosásának vizsgálatokor kapott termékek összetétele (C₁₈-C₃₄⁺)

	Gyári HDPE	MOF1	NSZF	MSZF	MOF1 (mosott)	NSZF (mosott)	MSZF (mosott)
C19 paraffin	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,6
C19 olefin	0,2	0,2	0,4	0,6	0,3	0,5	0,5
C19 elágazó	0,1	0,7	0,1	0,4	0,2	0,1	0,1
C20 paraffin	0,4	0,3	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5
C20 olefin	0,1	0,1	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3
C20 elágazó	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
C21 paraffin	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
C21 olefin	0,1	0,1	0,3	0,4	0,2	0,3	0,3
C21 elágazó	0,0	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1	0,1
C22 paraffin	0,2	0,1	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
C22 olefin	0,0	0,0	0,3	0,3	0,1	0,3	0,2
C22 elágazó	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,1	0,0
C23 paraffin	0,1	0,1	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
C23 olefin	0,0	0,0	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1
C23 elágazó	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1
C24 paraffin	0,0	0,0	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
C24 olefin	0,0	0,0	0,2	0,2	0,1	0,0	0,1
C24 elágazó	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
C25 paraffin	0,0	0,0	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1
C25 olefin	0,0	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1
C25 elágazó	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,3	0,0
C26 paraffin	0,0	0,0	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1
C26 olefin	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0
C26 elágazó	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0
C27 paraffin	0,0	0,0	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1
C27 olefin	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0
C27 elágazó	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
C28 paraffin	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,1	0,0
C28 olefin	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0
C28 elágazó	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C29 paraffin	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0
C29 olefin	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
C29 elágazó	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
C30 paraffin	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0
C30 olefin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
C30 elágazó	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C31 paraffin	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0
C31 olefin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C31 elágazó	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C32 paraffin	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
C32 olefin	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C32 elágazó	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C33 paraffin	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
C33 olefin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C33 elágazó	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C34 paraffin	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C34 ⁺	64,8	57,1	50,5	36,8	55,3	56,8	47,7

VII a. Melléklet

A katalizátorok folyadékfázisú érintkeztetésének vizsgálatokor kapott termékek összetétele (C₁-C₁₄)

	Gyári HDPE					MOF2				
	Termikus	Y-zeolit	HZSM-5	NiMo	NiW	Termikus	Y-zeolit	HZSM-5	NiMo	NiW
C1	0,29	1,47	0,70	0,42	0,27	0,64	2,08	1,13	1,01	0,40
C2 paraffin	0,35	0,96	1,00	0,30	0,18	0,59	1,37	0,76	0,54	0,70
C2 olefin	1,33	6,05	3,26	1,49	1,30	2,06	7,17	3,20	2,30	0,60
C3 paraffin	0,87	4,60	3,09	1,34	0,87	1,43	5,56	2,00	1,22	1,40
C3 olefin	1,56	5,51	3,57	1,37	1,90	2,10	5,63	2,74	1,19	1,10
C4 paraffin	0,95	3,25	0,87	1,21	0,15	1,32	3,15	2,15	0,99	1,00
C4 olefin	0,70	1,84	1,48	1,71	1,18	0,74	2,41	1,54	1,17	1,66
C4 elágazó	1,50	2,12	1,10	2,62	1,40	3,38	2,78	2,89	2,30	1,70
C5 paraffin	1,40	0,92	0,98	1,78	1,73	1,73	1,74	2,15	1,22	1,30
C5 olefin	1,60	1,07	0,98	2,24	1,81	0,55	1,21	1,50	1,49	1,00
C5 elágazó	1,18	0,51	0,55	1,25	0,50	1,17	0,46	2,01	1,94	1,17
C6 paraffin	1,30	0,35	1,11	1,99	0,69	0,87	0,78	0,81	0,99	0,80
C6 olefin	2,07	0,59	1,33	1,85	1,28	1,14	0,64	1,82	1,45	1,36
C6 elágazó	0,40	0,80	0,80	1,10	0,90	1,00	0,80	1,10	1,40	1,40
benzol	0,40	0,10	0,10	0,20	0,10	0,10	0,10	0,20	0,30	0,10
C7 paraffin	1,30	0,18	0,14	0,20	0,26	1,25	0,31	0,29	0,26	0,44
C7 olefin	0,89	0,46	0,45	0,74	0,58	0,65	1,21	0,63	0,82	0,36
C7 elágazó	0,40	0,04	0,08	0,17	0,13	0,23	0,08	0,11	0,22	0,11
toluol	0,20	0,20	0,69	1,13	0,97	1,16	0,45	1,08	1,64	0,29
C8 paraffin	2,23	3,81	0,94	0,79	0,24	1,39	4,53	1,14	0,86	1,71
C8 olefin	0,93	0,59	0,43	0,74	0,88	1,25	1,28	0,79	1,75	1,93
C8 elágazó	0,11	0,02	0,02	0,05	0,00	0,05	0,05	0,05	0,11	0,15
etil-benzol	0,10	0,07	0,06	0,02	0,06	0,23	0,08	0,08	0,26	0,18
xilol	0,20	0,00	0,08	0,07	0,02	0,09	0,00	0,03	0,19	0,04
sztírol	0,10	0,91	0,45	0,44	0,71	0,93	1,02	0,71	1,08	1,16
C9 paraffin	1,60	3,50	0,67	1,06	0,24	1,11	4,19	0,66	0,75	0,47
C9 olefin	1,34	0,73	0,54	0,57	0,90	0,65	0,92	1,08	1,86	0,73
C9 elágazó	0,07	0,00	0,02	0,07	0,06	0,05	0,03	0,03	0,22	0,11
kumol	0,00	0,02	0,02	0,07	0,06	0,09	0,03	0,03	0,11	0,11
propil-benzol	0,00	0,05	0,02	0,15	0,06	0,09	0,03	0,05	0,15	0,00
C10 paraffin	1,19	0,50	0,48	0,76	0,77	1,11	0,66	0,77	1,04	1,27
C10 olefin	0,67	1,23	0,30	0,64	0,49	1,57	1,60	0,37	0,70	0,94
C10 elágazó	1,45	0,25	0,58	1,77	0,30	0,42	0,63	1,00	1,64	0,55
p-cimol	0,00	0,13	0,02	0,02	0,04	0,14	0,03	0,03	0,07	0,04
C11 paraffin	1,22	0,14	0,60	0,90	0,79	1,20	0,34	0,79	1,12	1,27
C11 olefin	0,37	0,11	0,13	0,17	0,30	1,44	0,20	0,34	0,26	0,91
C11 elágazó	0,60	0,54	0,35	1,11	0,58	0,32	0,84	0,71	1,90	0,69
C12 paraffin	1,15	0,20	0,48	0,89	0,82	1,30	0,34	0,79	1,12	1,16
C12 olefin	0,26	0,10	0,20	0,30	0,43	1,48	0,08	0,34	0,41	0,80
C12 elágazó	0,59	0,54	0,19	0,84	0,47	0,69	0,47	0,42	1,68	0,51
C13 paraffin	1,08	0,30	0,46	0,76	0,71	1,25	0,21	0,74	1,01	1,16
C13 olefin	0,33	0,20	0,20	0,02	0,28	1,39	0,05	0,32	0,11	0,62
C13 elágazó	0,80	0,11	0,42	0,54	0,41	0,46	0,13	0,69	1,19	0,69
C14 paraffin	1,15	0,20	0,51	0,89	0,79	1,25	0,31	0,82	1,04	1,20
C14 olefin	0,37	0,04	0,30	0,10	0,41	1,39	0,16	0,50	0,19	0,62
C14 elágazó	0,19	0,25	0,10	0,25	0,26	0,69	0,45	0,21	0,52	0,47

A katalizátorok folyadékfázisú érintkeztetésének vizsgálatokor kapott termékek összetétele (C₁₅-C₃₀⁺)

	Gyári HDPE					MOF2				
	Termikus	Y-zeolit	HZSM-5	NiMo	NiW	Termikus	Y-zeolit	HZSM-5	NiMo	NiW
C15 paraffin	0,93	0,20	0,43	0,71	0,69	1,30	0,26	0,71	0,93	1,20
C15 olefin	0,22	0,02	0,20	0,05	0,26	1,34	0,05	0,29	0,19	0,55
C15 elágazó	0,22	0,18	0,13	0,22	0,17	0,37	0,20	0,26	0,56	0,40
C16 paraffin	0,80	0,04	0,40	0,62	0,69	1,25	0,30	0,66	0,89	1,20
C16 olefin	0,19	0,02	0,20	0,02	0,21	1,02	0,10	0,19	0,11	0,44
C16 elágazó	0,33	0,09	0,18	0,34	0,24	0,51	0,10	0,21	0,60	0,62
C17 paraffin	0,78	0,04	0,35	0,52	0,58	1,11	0,30	0,56	0,80	1,09
C17 olefin	0,11	0,00	0,05	0,02	0,13	0,79	0,10	0,20	0,20	0,40
C17 elágazó	0,11	0,04	0,06	0,15	0,11	0,32	0,20	0,13	0,22	0,29
C18 paraffin	0,70	0,04	0,30	0,42	0,60	1,10	0,30	0,50	0,67	1,10
C18 olefin	0,11	0,00	0,03	0,00	0,20	0,70	0,10	0,20	0,10	0,40
C18 elágazó	0,11	0,00	0,05	0,00	0,13	0,30	0,08	0,10	0,11	0,33
C19 paraffin	0,59	0,02	0,27	0,32	0,43	0,83	0,16	0,50	0,63	1,00
C19 olefin	0,07	0,00	0,03	0,00	0,20	0,46	0,03	0,20	0,00	0,25
C19 elágazó	0,19	0,04	0,08	0,00	0,15	0,19	0,05	0,08	0,07	0,33
C20 paraffin	0,45	0,02	0,22	0,22	0,34	0,65	0,13	0,37	0,52	0,73
C20 olefin	0,04	0,00	0,02	0,00	0,06	0,28	0,00	0,05	0,00	0,20
C20 elágazó	0,00	0,00	0,02	0,02	0,06	0,19	0,03	0,08	0,11	0,15
C21 paraffin	0,37	0,02	0,16	0,17	0,28	0,51	0,08	0,29	0,41	0,58
C21 olefin	0,00	0,00	0,02	0,00	0,06	0,19	0,00	0,03	0,00	0,07
C21 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,09	0,03	0,00	0,04	0,04
C22 paraffin	0,26	0,02	0,11	0,12	0,19	0,42	0,08	0,21	0,34	0,47
C22 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,14	0,00	0,03	0,00	0,07
C22 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,03	0,11	0,00
C23 paraffin	0,22	0,00	0,10	0,07	0,15	0,32	0,05	0,16	0,22	0,36
C23 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,09	0,00	0,00	0,00	0,04
C23 elágazó	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0,05	0,05	0,00	0,00	0,04
C24 paraffin	0,15	0,00	0,05	0,05	0,09	0,28	0,05	0,11	0,15	0,30
C24 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,04
C24 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
C25 paraffin	0,11	0,00	0,05	0,02	0,06	0,19	0,03	0,08	0,07	0,15
C25 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
C25 elágazó	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C26 paraffin	0,07	0,00	0,03	0,02	0,02	0,14	0,03	0,05	0,04	0,07
C26 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
C26 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C27 paraffin	0,04	0,00	0,03	0,00	0,02	0,09	0,03	0,03	0,07	0,07
C27 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
C27 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C28 paraffin	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,09	0,00	0,03	0,04	0,04
C28 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C28 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C29 paraffin	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05	0,00	0,03	0,04	0,00
C29 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C29 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C30 ⁺	56,00	53,75	65,50	58,75	66,50	40,25	40,50	52,00	48,00	50,70

VII b. Melléklet

A katalizátorok gőzfázisú érintkeztetésének vizsgálatakor kapott termékek összetétele (C₁-C₁₄)

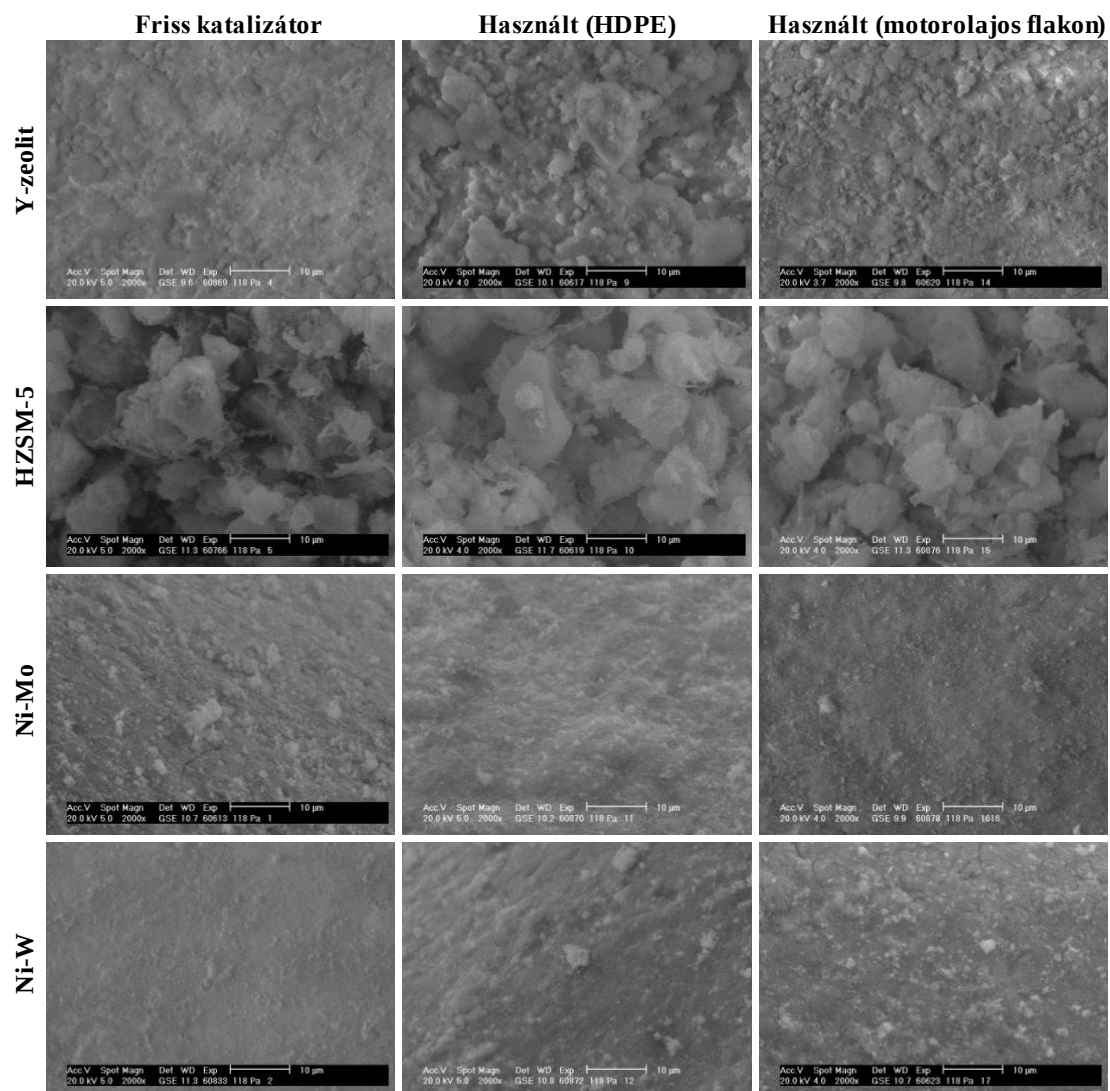
	Gyári HDPE					MOF2				
	Termikus	Y-zeolit	HZSM-5	NiMo	NiW	Termikus	Y-zeolit	HZSM-5	NiMo	NiW
C1	0,25	0,46	0,53	0,24	0,26	0,32	0,63	0,58	0,24	0,25
C2 paraffin	0,55	0,64	0,67	0,30	0,42	0,68	1,55	0,84	1,00	0,73
C2 olefin	0,63	0,92	1,11	0,56	0,53	0,65	1,21	0,99	0,76	0,89
C3 paraffin	2,79	3,47	4,15	2,24	1,67	2,49	5,93	3,03	3,01	2,25
C3 olefin	1,86	2,55	3,29	1,38	1,21	1,96	4,59	1,98	1,80	1,41
C4 paraffin	2,48	2,97	3,08	1,24	1,58	2,27	4,11	2,47	1,95	1,77
C4 olefin	1,37	2,23	2,01	0,83	0,34	1,51	2,77	1,70	1,40	0,95
C4 elágazó	0,75	1,21	1,64	1,04	0,99	0,76	2,44	1,01	1,18	1,65
C5 paraffin	1,61	2,66	2,15	3,82	2,45	3,45	3,48	3,95	2,75	2,46
C5 olefin	1,18	1,57	0,99	2,23	1,78	1,94	2,34	3,00	1,39	1,66
C5 elágazó	1,08	1,43	0,67	2,75	2,65	1,54	1,69	2,19	2,33	2,66
C6 paraffin	0,95	1,03	1,27	1,86	1,62	1,17	0,65	1,60	1,75	1,41
C6 olefin	1,16	0,88	1,36	1,54	1,28	0,86	0,95	1,43	1,21	0,84
C6 elágazó	0,87	0,56	0,68	1,14	0,94	0,67	0,74	1,02	0,67	0,42
benzol	0,12	0,21	0,30	0,29	0,25	0,18	0,13	0,30	0,35	0,26
C7 paraffin	1,43	0,90	1,04	1,80	1,56	1,12	0,66	1,49	1,19	0,97
C7 olefin	1,24	1,43	0,61	0,52	0,42	0,96	0,96	0,85	0,71	0,52
C7 elágazó	0,75	0,64	0,61	0,69	0,35	0,24	0,30	0,57	0,52	0,29
toluol	0,29	0,18	0,28	0,30	0,23	0,27	0,17	0,32	0,37	0,19
C8 paraffin	1,55	2,90	1,36	1,63	1,68	1,09	2,51	2,06	1,18	0,99
C8 olefin	0,92	4,22	0,73	0,48	0,49	0,88	3,18	0,64	0,66	0,37
C8 elágazó	0,98	1,06	0,68	0,39	0,51	0,22	0,73	0,39	0,48	0,42
etil-benzol	0,20	0,15	0,21	0,16	0,13	0,14	0,14	0,34	0,29	0,15
xilol	0,11	0,17	0,22	0,29	0,24	0,14	0,20	0,39	0,32	0,24
sztírol	0,16	0,11	0,22	0,26	0,21	0,26	0,15	0,38	0,35	0,19
C9 paraffin	1,73	2,45	1,82	1,82	1,93	1,09	2,78	2,25	1,74	1,52
C9 olefin	1,21	5,23	0,73	0,44	0,64	0,93	3,43	0,63	1,00	1,20
C9 elágazó	0,69	1,55	0,85	0,71	0,67	0,27	0,71	0,59	0,51	0,38
kumol	0,05	0,06	0,11	0,15	0,11	0,04	0,00	0,10	0,14	0,04
propil-benzol	0,04	0,03	0,11	0,13	0,00	0,17	0,10	0,12	0,20	0,13
C10 paraffin	1,62	0,91	1,84	1,65	1,99	1,20	2,08	1,78	1,58	1,54
C10 olefin	1,07	2,45	1,01	0,46	0,63	0,99	1,52	0,87	0,80	1,32
C10 elágazó	0,66	1,16	0,56	1,10	0,58	0,37	0,78	0,37	0,62	0,46
p-cimol	0,00	0,04	0,11	0,00	0,06	0,03	0,06	0,10	0,15	0,00
C11 paraffin	1,43	1,03	1,52	1,77	2,28	1,23	0,88	1,72	1,53	1,59
C11 olefin	0,59	1,69	1,14	0,49	0,72	0,94	1,66	0,92	0,76	1,14
C11 elágazó	0,34	0,42	1,19	0,94	0,77	0,47	0,31	0,59	0,58	0,35
C12 paraffin	1,41	1,44	1,47	1,49	2,32	1,16	0,67	1,96	1,53	1,74
C12 olefin	0,33	0,92	1,11	0,34	0,50	0,98	1,19	1,16	0,74	1,17
C12 elágazó	0,39	0,85	1,23	0,82	0,31	0,41	0,11	0,52	0,55	0,31
C13 paraffin	1,31	0,66	1,19	1,51	1,98	1,32	0,84	1,53	1,50	1,52
C13 olefin	0,60	0,50	0,84	0,38	0,50	0,89	1,09	1,07	0,65	1,20
C13 elágazó	0,20	0,44	0,85	0,94	0,39	0,44	0,22	0,47	0,51	0,31
C14 paraffin	1,35	0,13	0,91	1,30	1,82	1,18	0,44	1,55	1,55	1,69
C14 olefin	0,48	0,73	0,53	0,41	0,56	0,93	0,67	0,98	0,62	1,02
C14 elágazó	0,36	0,47	0,69	0,55	0,62	0,37	0,24	0,44	0,49	0,27

A katalizátorok gőzfázisú érintkeztetésének vizsgálatakor kapott termékek összetétele (C₁₅-C₃₃⁺)

	Gyári HDPE					MOF2				
	Termikus	Y-zeolit	HZSM-5	NiMo	NiW	Termikus	Y-zeolit	HZSM-5	NiMo	NiW
C15 paraffin	1,38	0,45	1,08	1,17	1,74	1,29	0,46	1,87	1,62	1,77
C15 olefin	0,30	0,43	0,45	0,32	0,32	0,94	0,69	0,96	0,66	0,94
C15 elágazó	0,29	0,19	0,50	0,51	0,59	0,32	0,00	0,40	0,42	0,32
C16 paraffin	1,21	0,43	1,14	0,86	1,67	1,33	0,61	1,45	1,33	1,83
C16 olefin	0,29	0,42	0,60	0,43	0,33	0,92	0,73	0,74	0,74	0,75
C16 elágazó	0,29	0,10	0,71	0,48	0,51	0,30	0,00	0,37	0,46	0,35
C17 paraffin	1,20	0,32	1,08	0,69	1,29	1,14	0,44	1,34	1,00	1,88
C17 olefin	0,21	0,11	0,54	0,42	0,13	0,86	0,50	0,69	0,66	0,69
C17 elágazó	0,11	0,00	0,68	0,51	0,34	0,37	0,00	0,33	0,53	0,32
C18 paraffin	0,94	0,22	1,05	0,53	1,39	1,26	0,41	1,07	0,98	1,55
C18 olefin	0,18	0,00	0,29	0,36	0,15	0,92	0,37	0,65	0,62	0,55
C18 elágazó	0,12	0,00	0,46	0,48	0,49	0,23	0,00	0,28	0,45	0,31
C19 paraffin	0,95	0,17	1,01	0,55	1,41	1,35	0,45	1,10	0,84	1,56
C19 olefin	0,15	0,00	0,24	0,29	0,14	1,01	0,37	0,53	0,59	0,49
C19 elágazó	0,11	0,00	0,35	0,33	0,48	0,19	0,00	0,21	0,39	0,28
C20 paraffin	0,93	0,09	0,76	0,47	1,18	1,36	0,41	1,03	0,79	1,85
C20 olefin	0,03	0,00	0,17	0,20	0,00	0,87	0,16	0,51	0,49	0,38
C20 elágazó	0,11	0,00	0,21	0,34	0,19	0,05	0,00	0,10	0,31	0,21
C21 paraffin	0,87	0,09	0,80	0,44	0,89	1,35	0,30	1,03	0,62	1,23
C21 olefin	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,52	0,07	0,37	0,40	0,30
C21 elágazó	0,06	0,00	0,26	0,13	0,12	0,00	0,00	0,00	0,35	0,15
C22 paraffin	0,61	0,09	0,52	0,44	0,66	1,33	0,29	1,16	0,61	0,80
C22 olefin	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,13	0,00	0,29	0,25	0,26
C22 elágazó	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,09
C23 paraffin	0,48	0,04	0,37	0,40	0,44	1,00	0,25	0,77	0,44	0,57
C23 olefin	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	0,22
C23 elágazó	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
C24 paraffin	0,30	0,04	0,55	0,36	0,41	0,77	0,25	0,41	0,40	0,61
C24 olefin	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10
C24 elágazó	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
C25 paraffin	0,23	0,00	0,44	0,24	0,35	0,46	0,21	0,31	0,22	0,42
C25 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C25 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
C26 paraffin	0,16	0,00	0,13	0,12	0,21	0,27	0,16	0,26	0,18	0,23
C26 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C26 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
C27 paraffin	0,12	0,00	0,11	0,09	0,13	0,18	0,08	0,15	0,10	0,19
C27 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C27 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C28 paraffin	0,08	0,00	0,10	0,06	0,13	0,14	0,12	0,10	0,09	0,10
C28 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C28 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C29 paraffin	0,08	0,00	0,05	0,05	0,09	0,10	0,09	0,10	0,04	0,14
C29 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C29 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C30 paraffin	0,08	0,00	0,03	0,02	0,07	0,09	0,06	0,10	0,03	0,10
C30 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C30 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C31 paraffin	0,04	0,00	0,03	0,01	0,04	0,05	0,03	0,05	0,03	0,10
C31 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C31 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C32 paraffin	0,04	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,03	0,05
C32 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C32 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C33 paraffin	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02
C33 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C33 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C33 ⁺	46,80	39,10	35,20	43,30	41,70	37,70	30,50	28,00	37,20	35,40

VIII. Melléklet

A friss és gőzfázisú érintkeztetés során használt katalizátorok SEM felvételei



IX. Melléklet

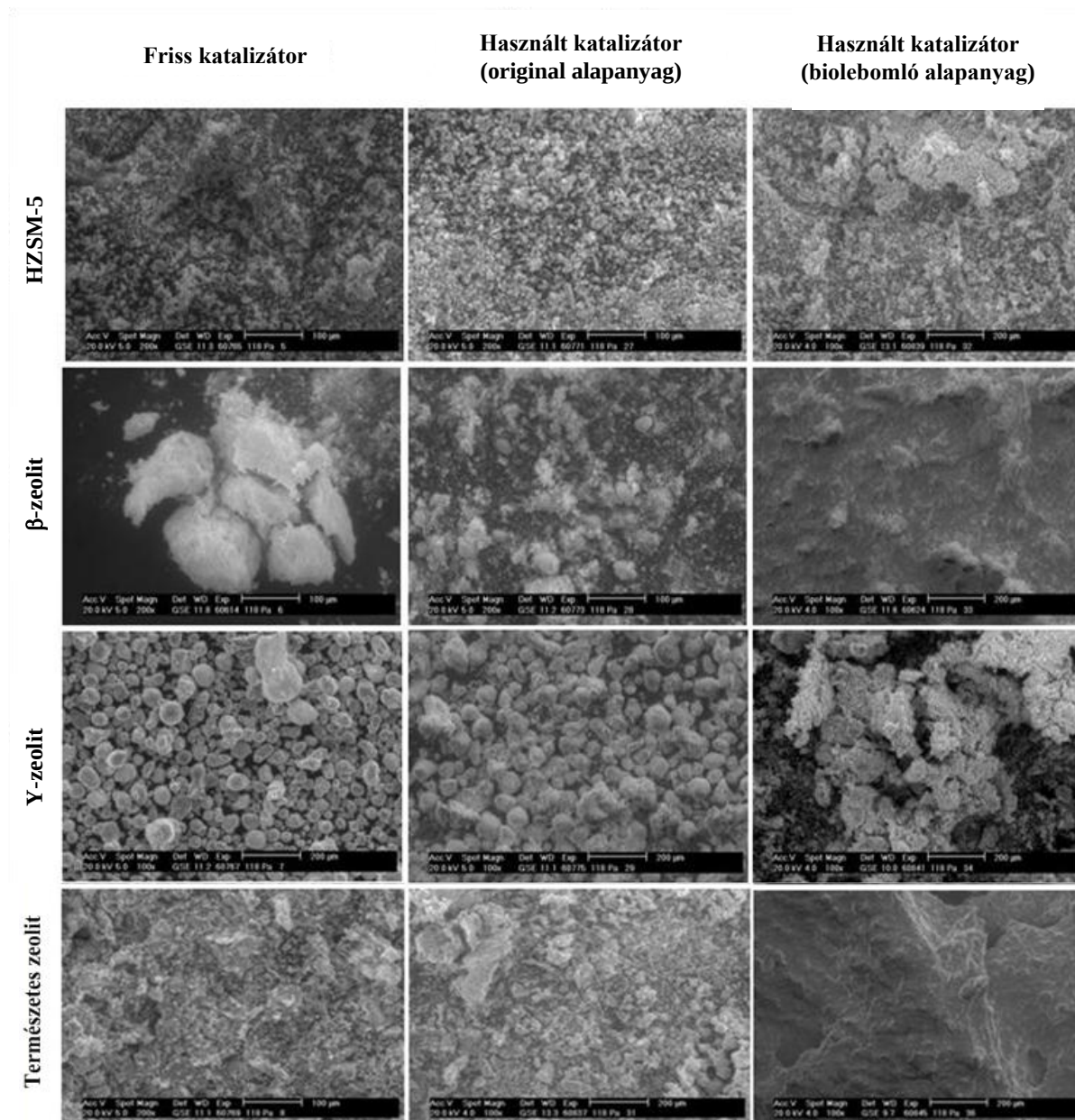
A biológiai lebomlást segítő adalékot tartalmazó műanyag hulladékok krakkolásának vizsgálatakor kapott termékek összetétele (C₁-C₁₈)

	Gyári kiindulási anyag					BLH				
	Termikus	HZSM-5	β-zeolit	Y-zeolit	Term. zeolit	Termikus	HZSM-5	β-zeolit	Y-zeolit	Term. zeolit
C1	0,32	2,86	2,21	1,58	0,26	0,17	1,95	1,87	1,41	0,74
C2 paraffin	0,63	2,60	3,13	1,36	0,60	0,61	3,84	3,30	2,32	1,10
C2 olefin	0,68	3,50	3,04	1,69	0,82	0,70	4,15	3,42	2,71	1,34
C3 paraffin	0,56	2,15	2,72	1,02	0,59	0,57	3,56	3,11	2,10	0,93
C3 olefin	0,50	2,37	2,88	1,45	0,68	0,69	3,81	3,45	2,38	1,15
C4 paraffin	0,58	2,86	2,91	2,14	0,66	0,63	3,92	3,33	2,44	1,18
C4 olefin	0,61	3,74	2,92	2,53	0,83	0,70	3,96	3,58	2,73	1,32
C4 elágazó	0,19	4,02	4,39	1,03	0,28	0,22	4,38	4,06	1,30	0,20
C5 paraffin	0,33	9,08	7,36	2,65	2,66	0,89	2,92	5,04	2,40	1,51
C5 olefin	0,17	3,12	1,83	1,19	1,33	0,49	1,35	1,60	1,06	0,81
C5 elágazó	0,13	3,99	4,23	0,92	0,34	0,12	6,21	5,20	1,74	0,56
C6 paraffin	0,78	11,34	9,30	1,98	2,02	1,34	2,14	6,46	1,88	1,61
C6 olefin	1,16	2,26	2,68	4,35	4,09	2,19	4,16	1,48	2,64	2,92
C6 elágazó	0,22	0,36	0,42	0,62	0,35	0,24	0,73	0,12	2,11	0,05
benzol	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C7 paraffin	0,74	1,88	1,65	1,52	1,73	1,34	1,80	1,72	2,40	1,66
C7 olefin	1,65	1,50	1,65	3,11	3,40	2,41	3,71	1,48	2,81	2,67
C7 elágazó	0,42	1,13	2,97	0,06	0,25	0,17	0,84	1,85	1,25	0,29
toluol	0,12	0,48	0,00	0,28	0,39	0,00	0,45	0,00	0,35	0,00
C8 paraffin	0,70	0,91	2,85	2,43	2,32	1,07	3,15	2,83	2,23	1,31
C8 olefin	0,74	2,69	1,14	1,13	0,94	1,34	1,01	0,98	1,35	1,16
C8 elágazó	0,21	1,67	1,88	1,36	1,04	0,62	2,47	3,26	0,82	0,66
etil-benzol	0,04	0,75	0,68	0,17	0,25	0,04	0,34	0,80	0,23	0,00
xilol	0,17	1,24	0,51	0,85	1,04	0,18	0,96	1,60	0,59	0,20
sztirol	0,04	0,32	0,23	0,11	0,05	0,13	0,45	0,12	0,12	0,10
C9 paraffin	0,50	1,18	1,03	1,19	0,99	0,76	1,12	1,17	1,11	0,66
C9 olefin	0,70	0,97	0,51	1,19	0,89	1,12	1,12	1,17	0,88	0,91
C9 elágazó	0,29	2,79	5,48	2,43	1,78	0,54	3,37	3,44	1,35	0,61
kumol	0,04	0,00	0,11	0,06	0,15	0,00	0,11	0,37	0,12	0,10
propil-benzol	0,02	0,00	0,34	0,28	0,25	0,00	0,62	0,55	0,06	0,05
C10 paraffin	0,54	0,91	0,46	1,07	0,84	0,71	0,67	0,92	1,11	0,81
C10 olefin	0,95	1,13	0,97	1,24	0,64	1,38	0,51	0,92	1,41	1,21
C10 elágazó	0,17	0,64	3,25	1,13	1,68	0,09	4,38	3,32	1,11	0,50
p-cimol	0,04	0,21	0,29	0,06	0,30	0,04	0,11	0,18	0,18	0,05
C11 paraffin	0,58	0,75	0,40	0,90	0,69	0,76	0,56	0,68	1,00	0,76
C11 olefin	0,78	0,43	0,34	1,02	0,74	1,16	0,67	0,55	1,17	0,96
C11 elágazó	0,12	2,69	3,19	0,90	1,18	0,18	2,42	1,78	1,00	0,15
C12 paraffin	0,58	0,21	0,34	0,85	0,64	0,71	0,39	0,43	0,94	0,71
C12 olefin	0,74	0,11	0,11	0,85	0,59	0,94	0,39	0,18	0,94	0,81
C12 elágazó	0,21	1,34	1,71	1,02	0,89	0,27	1,80	3,63	0,41	0,40
C13 paraffin	0,58	0,16	0,23	0,79	0,49	0,62	0,34	0,37	0,88	0,71
C13 olefin	0,78	0,11	0,17	0,85	0,54	0,85	0,34	0,12	1,06	0,81
C13 elágazó	0,25	0,91	1,54	0,51	0,39	0,13	1,12	1,97	0,29	0,15
C14 paraffin	0,62	0,11	0,17	0,73	0,49	0,62	0,34	0,37	0,82	0,71
C14 olefin	0,87	0,05	0,17	0,73	0,49	0,94	0,45	0,43	0,88	0,86
C14 elágazó	0,21	0,43	0,51	0,68	0,30	0,27	1,07	1,54	0,23	1,01
C15 paraffin	0,66	0,27	0,11	0,73	0,49	0,62	0,34	0,31	0,76	0,76
C15 olefin	0,87	0,00	0,06	0,68	0,39	0,80	0,34	0,31	0,64	0,86
C15 elágazó	0,37	0,00	0,63	0,28	0,35	0,13	0,67	0,92	0,23	0,35
C16 paraffin	0,70	0,00	0,06	0,73	0,49	0,67	0,34	0,25	0,82	0,76
C16 olefin	0,83	0,00	0,06	0,62	0,35	0,85	0,22	0,25	0,70	0,76
C16 elágazó	0,25	0,00	0,23	0,62	0,20	0,18	0,39	0,86	0,29	0,76
C17 paraffin	0,66	0,00	0,00	0,68	0,44	0,67	0,39	0,25	0,76	0,76
C17 olefin	0,78	0,00	0,00	0,62	0,30	0,80	0,22	0,18	0,64	0,86
C17 elágazó	0,29	0,00	0,00	0,17	0,10	0,22	0,17	0,37	0,18	0,20
C18 paraffin	0,66	0,00	0,00	0,68	0,44	0,62	0,39	0,18	0,76	0,76
C18 olefin	0,78	0,00	0,00	0,51	0,30	0,76	0,22	0,12	0,59	0,66
C18 elágazó	0,17	0,00	0,00	0,11	0,05	0,18	0,06	0,31	0,18	0,20

A biológiai lebomlást segítő adalékot tartalmazó műanyag hulladékok krakkolásának vizsgálatakor kapott termékek összetétele (C₁₉-C₃₆⁺)

	Gyári kiindulási anyag					BLH				
	Termikus	HZSM-5	β-zeolit	Y-zeolit	Term. zeolit	Termikus	HZSM-5	β-zeolit	Y-zeolit	Term. zeolit
C19 paraffin	0,66	0,00	0,00	0,68	0,44	0,62	0,28	0,18	0,76	0,76
C19 olefin	0,74	0,00	0,00	0,45	0,30	0,71	0,17	0,12	0,53	0,61
C19 elágazó	0,21	0,00	0,00	0,23	0,05	0,18	0,11	0,06	0,18	0,25
C20 paraffin	0,66	0,00	0,00	0,62	0,44	0,62	0,22	0,18	0,70	0,76
C20 olefin	0,70	0,00	0,00	0,40	0,25	0,67	0,17	0,12	0,53	0,61
C20 elágazó	0,21	0,00	0,00	0,17	0,05	0,13	0,06	0,06	0,18	0,20
C21 paraffin	0,62	0,00	0,00	0,56	0,44	0,58	0,17	0,12	0,70	0,71
C21 olefin	0,66	0,00	0,00	0,34	0,20	0,62	0,11	0,12	0,53	0,55
C21 elágazó	0,21	0,00	0,00	0,06	0,00	0,18	0,06	0,06	0,12	0,20
C22 paraffin	0,66	0,00	0,00	0,56	0,39	0,54	0,22	0,12	0,64	0,71
C22 olefin	0,66	0,00	0,00	0,28	0,15	0,58	0,17	0,06	0,35	0,50
C22 elágazó	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,06	0,00	0,06	0,20
C23 paraffin	0,58	0,00	0,00	0,56	0,44	0,58	0,17	0,12	0,64	0,61
C23 olefin	0,58	0,00	0,00	0,23	0,15	0,54	0,06	0,06	0,35	0,45
C23 elágazó	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,06	0,20
C24 paraffin	0,54	0,00	0,00	0,51	0,44	0,58	0,22	0,12	0,64	0,61
C24 olefin	0,54	0,00	0,00	0,17	0,15	0,49	0,11	0,06	0,29	0,40
C24 elágazó	0,21	0,00	0,00	0,06	0,00	0,22	0,00	0,06	0,06	0,15
C25 paraffin	0,54	0,00	0,00	0,56	0,39	0,49	0,17	0,12	0,59	0,55
C25 olefin	0,45	0,00	0,00	0,11	0,15	0,40	0,17	0,12	0,23	0,25
C25 elágazó	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,11	0,06	0,06	0,05
C26 paraffin	0,54	0,00	0,00	0,62	0,39	0,49	0,17	0,12	0,59	0,50
C26 olefin	0,37	0,00	0,00	0,34	0,10	0,36	0,06	0,06	0,18	0,35
C26 elágazó	0,17	0,00	0,00	0,00	0,10	0,18	0,00	0,06	0,12	0,15
C27 paraffin	0,37	0,00	0,00	0,40	0,39	0,40	0,17	0,12	0,47	0,50
C27 olefin	0,50	0,00	0,00	0,06	0,10	0,31	0,06	0,06	0,18	0,25
C27 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,06	0,10
C28 paraffin	0,45	0,00	0,00	0,28	0,39	0,45	0,22	0,12	0,59	0,45
C28 olefin	0,41	0,00	0,00	0,06	0,10	0,27	0,22	0,06	0,29	0,15
C28 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,06	0,10
C29 paraffin	0,41	0,00	0,00	0,51	0,44	0,31	0,11	0,12	0,47	0,40
C29 olefin	0,37	0,00	0,00	0,06	0,00	0,22	0,00	0,06	0,12	0,10
C29 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10
C30 paraffin	0,74	0,00	0,00	0,51	0,44	0,31	0,11	0,12	0,59	0,40
C30 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,06	0,00	0,15
C30 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
C31 paraffin	0,78	0,00	0,00	0,45	0,44	0,22	0,00	0,12	0,59	0,25
C31 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,15
C31 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
C32 paraffin	0,66	0,00	0,00	0,00	0,44	0,22	0,00	0,12	0,47	0,30
C32 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,05
C32 elágazó	0,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20
C33 paraffin	0,62	0,00	0,00	0,00	0,44	0,31	0,00	0,12	0,41	0,40
C33 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C33 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C34 paraffin	0,78	0,00	0,00	0,00	0,30	0,22	0,00	0,12	0,35	0,50
C34 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C34 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C35 paraffin	0,45	0,00	0,00	0,00	0,35	0,18	0,00	0,12	0,35	0,30
C35 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C35 elágazó	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C36 ⁺	53,85	17,78	13,94	29,74	45,39	50,44	8,12	7,37	21,07	40,63

X Melléklet



XI a. Melléklet

MSW krakkolásának vizsgálatakor kapott folyadéktermékek összetétele (alifás komponensek)

Csúcs	Retenció idő	Komponens	Terület (%)						
			Termikus	Y-zeolit	β-zeolit	MoO ₃	NiMo	HZSM-5	Al(OH) ₃
1	4,03	Heptán, 3-metilén	-	-	-	-	0,45	-	0,50
2	4,19	4-Oktén	-	-	0,52	0,57	1,06	1,13	0,35
3	5,11	2,4-dimetil-1-heptén	5,99	9,09	1,53	6,18	8,90	3,07	7,27
4	6,47	4-Nonén	-	-	-	-	2,20	1,14	-
5	6,55	Nonán	0,88	-	1,00	1,70	0,82	-	-
6	9,12	1-Decén	0,55	1,81	0,24	1,25	0,81	0,80	0,63
7	9,42	Dekán	1,07	1,34	1,04	1,21	1,38	2,31	1,45
8	9,70	Nonán, 2,6-dimetil-	0,93	1,05	-	1,80	4,06	1,35	2,88
9	9,82	Dekán, 4-metil-	1,18	1,53	0,37	-	-	1,42	-
10	11,90	4-Decén, 3-metil-	-	-	-	-	-	3,00	-
11	12,16	1-Undecén	0,73	0,91	1,02	1,38	1,12	1,47	1,13
12	12,41	Undekán	0,77	0,94	1,21	1,61	0,77	1,51	0,94
13	12,59	5-Undecén, 4-metil-	-	-	-	-	-	1,40	-
14	13,23	1-Undecén, 7-metil-	0,47	0,56	-	-	-	-	0,61
15	13,94	Heptán, 4-metilén	-	-	-	-	1,07	0,84	-
16	15,09	1-Dodecén	1,02	0,95	1,05	1,47	1,21	1,36	0,78
17	15,33	Dodekán	1,24	1,17	1,29	1,65	1,54	1,18	0,94
18	16,40	Dodekán, 4,6-dimetil-	-	1,51	-	-	1,89	-	1,25
19	17,88	1-Tridecén	1,21	1,62	1,02	1,56	1,67	0,81	1,14
20	18,12	Tridekán	1,21	2,50	1,47	1,77	2,18	0,87	1,47
21	19,80	Tridekán, 2-metil	1,65	-	0,43	-	-	-	-
22	20,52	1-Tetradecén	1,07	0,71	1,21	0,89	0,76	-	1,00
23	20,73	Tetradekán	1,19	0,95	1,23	2,49	0,88	0,74	0,93
24	23,03	1-Pentadecén	1,59	1,33	0,94	1,22	0,98	-	1,01
25	23,22	Pentadekán	1,42	1,10	1,39	1,72	0,83	0,74	0,93
26	25,40	1-Hexadecén	1,18	0,43	0,83	-	0,53	-	0,49
27	25,58	Hexadekán	1,55	0,98	1,73	1,10	0,68	0,63	1,08
28	27,64	1-Heptadecén	1,11	0,37	0,91	-	0,28	-	0,45
29	27,82	Heptadekán	1,59	1,05	1,59	0,99	0,58	0,51	1,07
30	29,79	1-Oktadecén	1,25	0,27	0,71	-	-	-	-
31	29,95	Oktadekán	2,03	0,87	1,46	0,91	0,59	0,48	1,51
32	31,82	1-Nonadecén	1,01	-	0,76	-	-	-	0,36
33	31,97	Nonadekán	1,53	0,83	1,70	0,76	0,40	-	0,81
34	33,77	1-Eikozén	1,38	0,40	0,62	-	-	-	0,64
35	33,90	Eikozán	1,98	0,88	1,57	0,81	0,33	-	0,91
36	35,61	1-Heneikozén	0,97	-	0,68	-	-	-	-
37	35,74	Heneikozán	1,40	0,70	2,21	0,67	0,35	-	0,96
38	37,38	1-Dokozén	1,58	-	0,45	-	-	-	-
39	37,52	Dokozán	1,66	0,68	1,92	0,66	0,26	-	0,81
40	39,09	1-Trikozén	0,44	-	-	-	-	-	-
41	39,20	Trikozán	1,22	0,64	1,95	-	-	-	0,61
42	40,73	1-Tetrakozén	0,53	-	-	-	-	-	-
43	40,84	Tetrakozán	1,03	0,53	1,52	1,16	0,56	-	0,54
44	42,39	Pentakozán	1,20	0,55	1,14	-	-	-	0,55
45	43,89	Hexakozán	1,01	0,38	1,00	-	-	-	0,77
46	45,34	Heptakozán	0,78	0,47	0,64	-	-	-	-
47	46,74	Oktakozáe	0,71	0,40	0,47	-	-	-	-
48	48,10	Nonakozán	-	0,37	0,35	-	-	-	-
49	49,30	Triakontán	-	-	-	-	-	-	-
50	50,90	Hentriakontán	-	-	-	-	-	-	-
51	52,00	Dotriakontán	-	-	-	-	-	-	-
52	53,60	Tritriakontán	-	-	-	-	-	-	-

VII b. Melléklet

MSW krakkolásának vizsgálatokor kapott folyadéktermékek összetétele (nafténes és aromás komponensek)

Csúcs	Retenció idő	Komponens	Terület (%)						
			Termikus	Y-zeolit	β-zeolit	MoO ₃	NiMo	HZSM-5	Al(OH) ₃
1	3,65	Toluol	0,24	2,12	1,38	2,60	1,38	2,64	1,83
2	4,86	Ciklohexán, 1,3,5-trimetil	-	-	-	-	0,70	-	0,54
3	4,98	Ciklohexán, propil-	-	-	-	-	2,31	2,40	1,70
4	5,61	Benzol, etil-	4,10	5,29	7,70	8,07	4,57	11,25	5,74
5	5,81	o-xilol	1,23	5,97	2,40	1,56	1,59	4,78	2,00
6	6,41	Sztirol	3,01	14,49	2,52	9,78	3,29	4,00	6,20
7	7,27	Benzol, (1-metiletil)-	1,61	1,93	1,82	2,07	0,93	2,49	1,17
8	7,88	2H-pirán, 3,4-dihidro	-	-	-	-	-	-	-
9	8,11	Benzol, propil-	-	-	0,58	-	-	0,40	-
10	8,36	Benzol, 1-etil-2-metil-	-	-	2,50	-	1,01	3,19	0,40
11	8,56	Benzol, 1,3,5-trimetil-	-	-	1,25	-	0,91	1,16	0,64
12	8,92	alfa,-Metilsztirol	2,10	3,63	0,70	7,69	0,96	1,85	2,37
13	9,20	Benzonitril	-	-	-	-	-	-	-
14	9,29	Benzol, 1,2,3-trimetil-	-	-	1,82	-	1,52	2,56	1,16
15	10,18	Benzol, 1-metil-2-(1-metiletil)	-	-	1,70	-	1,42	1,05	0,53
16	10,31	dl-Limonén	-	-	1,01	4,60	1,82	0,92	2,02
17	10,48	1H-Indén, 2,3-dihidro-	-	0,69	1,96	-	-	1,19	1,20
18	10,88	1H-Indéne	-	-	1,26	0,72	-	-	0,68
19	11,22	Benzol, 1,2-dietil-	-	-	-	-	-	-	-
20	11,26	Benzol, 4-etil-1,2-dimetil-	-	-	1,79	-	-	2,09	-
21	11,30	Ciklohexán, hexil-	-	-	-	-	-	1,36	1,11
22	11,39	Ciklohexán, decil-	-	0,86	0,59	-	-	1,98	0,97
23	11,83	Benzol, 1-etil-2,4-dimetil-	-	-	1,36	-	-	-	-
24	12,01	1-metil-2-fenilciklopropán	-	-	-	-	-	2,07	2,44
25	12,36	1-etil-2,2,6-trimetilciklohexán	-	-	-	-	-	1,00	-
26	12,60	Benzol, metil(1-metiletil)-	-	-	1,75	-	-	-	-
27	12,89	Benzol, 1-metil-4-(1-metiletil)	-	-	-	-	-	0,65	-
28	13,04	Benzol, 1,2,3,5-tetrametil-	-	-	0,73	-	-	-	-
29	13,80	Benzol, 2-etenil-1,4-dimetil-	-	-	2,85	-	0,34	0,80	-
30	14,02	1H-Indén, 2-metil	-	1,13	-	-	0,38	-	-
31	14,10	Ciklohexán, 1,1,3,5-tetrametil-transz	-	-	-	-	-	-	-
32	14,90	Naftalin	-	-	1,34	-	0,37	0,96	-
33	14,98	1H-Indén, 2,3-dihidro-4,7-dimetil-	-	-	-	-	-	1,91	-
34	15,30	Benzol, 1,3-dimetil-5-(1-metil	-	-	0,73	-	-	-	-
35	17,60	Benzol, pentametil-	-	-	0,93	-	-	-	-
36	17,98	Naftalin, 1-metil-	-	-	1,19	-	-	0,86	-
37	18,43	Naftalin, 2-metil-	1,43	4,42	1,54	-	8,49	1,26	5,71
38	19, 47	Ciklohexán, (2-bromoetil)-	-	0,85	-	-	-	-	-
39	21,30	1,3-Dimetil Naftalin	-	-	2,47	-	-	-	-
40	23,04	Ciklohexán, eikozil	-	-	-	-	-	0,54	-
41	23,79	Ciklohexán, 1-etil-1-propil-	1,22	0,49	-	-	0,59	-	-
42	24,30	Naftalin, 2,3,6-trimetil-	-	-	1,19	-	-	-	-
43	24,50	Ciklohexán, 1-etil-2-propil-	2,15	-	-	-	0,32	-	1,59
44	26,78	Benzol, 1, 1'-(1,3-propándiil)	0,87	1,72	1,20	1,50	0,30	-	1,07
45	29,56	Fenantrén	1,13	-	-	-	-	-	-
46	30,19	Ciklohexán, 1-etil-1, 4-dimet	0,47	-	-	-	-	-	-
47	33,50	Ciklohexán, 1,1,3,5-tetrametilcisz	0,56	-	-	-	-	-	-
48	37,82	Fenantrén, 1-metil-7-(1-met	0,52	-	-	-	-	-	0,69

VII c. Melléklet

MPW krakkolásának vizsgálatokor kapott folyadéktermékek összetétele (alifás komponensek)

Csúcs	Retenciós idő	Komponens	Terület (%)						
			Termikus	Y-zeolit	β-zeolit	MoO ₃	NiMo	HZSM-5	Al(OH) ₃
1	4,19	4-Oktén	0,99	2,86	0,71	2,30	0,60	8,14	0,92
2	4,39	Heptán, 3-metién-	-	0,74	0,45	-	-	-	-
3	4,68	Heptán, 2,4-dimetil-	0,47	0,60	0,44	0,81	0,22	-	0,66
4	5,11	2,4-dimetil-1-heptén	4,28	0,64	-	3,56	-	-	4,44
5	6,47	4-Nonén	2,49	-	-	1,48	1,86	-	-
6	6,55	Nonán	0,71	0,25	0,93	1,47	0,72	-	0,44
7	8,16	3-nonén, 2-metil-	-	-	1,21	-	-	1,99	0,53
8	8,55	Oktán, 3,6-dimetil-	1,31	-	0,92	4,08	1,31	-	3,22
9	9,12	1-Decén	1,00	0,63	0,58	2,59	0,52	-	0,54
10	9,42	Dekán	1,85	1,86	0,69	2,71	0,99	1,48	1,25
11	9,70	Nonán, 2,6-dimetil-	-	3,47	1,37	4,48	1,50	-	3,23
12	9,82	Dekán, 4-metil-	1,55	2,44	-	2,28	1,25	-	1,91
13	11,90	4-Decén, 3-metil-	-	-	-	1,05	-	-	-
14	12,16	1-Undecén	1,17	0,90	0,56	2,11	0,99	0,90	1,15
15	12,41	Undekán	1,05	0,90	0,74	1,88	0,84	1,05	0,98
16	13,23	1-Undecén, 7-metil-	0,58	-	0,71	-	-	-	0,48
17	15,09	1-Dodecén	1,58	1,04	0,67	1,97	0,92	1,03	0,91
18	15,33	Dodekán	1,40	1,37	0,60	2,34	1,02	1,12	1,16
19	16,40	Dodekán, 4,6-dimetil-	0,59	0,46	-	0,33	0,36	-	1,11
20	17,88	1-Tridecén	2,50	1,37	0,41	2,81	1,64	0,92	2,02
21	18,12	Tridekán	3,30	1,49	0,48	3,98	1,53	0,98	1,68
22	18,81	Undekán, 2,4-dimetil-	1,85	-	-	-	-	-	-
23	19,51	2,3-dimetil-3-heptén	1,23	-	-	-	-	-	-
24	20,52	1-Tetradecén	1,19	0,97	0,55	1,73	1,13	1,24	1,00
25	20,73	Tetradekán	1,32	1,27	0,55	2,04	0,86	1,05	0,97
26	23,03	1-Pentadecén	1,68	1,07	0,30	2,34	1,56	1,01	2,05
27	23,22	Pentadekán	1,78	1,57	0,63	2,30	1,14	1,24	1,31
28	23,85	6-Tridecén, 7-metil-	0,75	-	-	-	-	-	-
29	25,40	1-Hexadecén	1,28	0,53	-	0,85	1,11	0,72	0,50
30	25,58	Hexadekán	1,52	1,47	0,85	1,48	1,20	1,30	0,91
31	27,64	1-Heptadecén	0,91	0,54	0,23	0,65	1,00	0,82	0,44
32	27,82	Heptadekán	1,46	1,38	0,48	1,35	1,26	1,39	0,87
33	29,79	1-Oktadecén	2,02	0,45	-	0,46	1,18	0,73	0,34
34	29,95	Oktadekán	1,45	1,01	0,39	1,01	1,55	1,36	0,76
35	31,82	1-Nonadecén	0,79	0,34	-	0,36	0,88	0,66	0,21
36	31,97	Nonadekán	1,28	0,87	0,36	0,80	1,39	1,33	0,61
37	33,77	1-Eikozén	0,96	0,54	-	0,45	1,03	0,85	0,51
38	33,90	Eikozán	1,28	0,80	0,38	0,75	1,28	1,44	0,62
39	35,61	1-Heneikozén	0,63	-	-	-	0,60	0,61	0,17
40	35,74	Heneikozán	1,07	0,61	0,39	0,61	1,16	1,27	0,50
41	37,38	1-Dokozén	0,62	-	-	-	-	0,55	-
42	37,52	Dokozán	0,85	0,51	0,51	0,56	1,41	1,21	0,44
43	39,09	1-Tricozén	-	-	-	-	0,46	-	-
44	39,20	Trikozán	0,70	0,43	0,49	0,55	1,33	1,13	0,42
45	40,84	Tetrakozán	0,56	0,47	0,45	0,60	1,27	1,06	0,37
46	42,39	Pentakozán	0,61	0,46	0,33	0,51	1,47	1,12	0,49
47	43,89	Hexakozán	0,49	0,43	0,27	0,64	1,72	0,92	0,38
48	45,34	Heptakozán	-	0,40	-	0,45	1,03	0,75	0,37
49	46,74	Oktakozán	-	0,42	-	0,41	0,83	0,77	0,32
50	48,10	Nonakozán	-	-	-	-	0,69	0,71	0,20
51	49,30	Triakontán	-	-	-	-	0,61	0,61	-
52	50,90	Hentriakontán	-	-	-	-	0,71	-	-
53	52,00	Dotriakontán	-	-	-	-	0,44	-	-
54	53,61	Tritriakontán	-	-	-	-	-	-	-
55	55,39	Tettratriakontán	-	-	-	-	-	-	-
56	57,53	Pentatriakontán	-	-	-	-	-	-	-

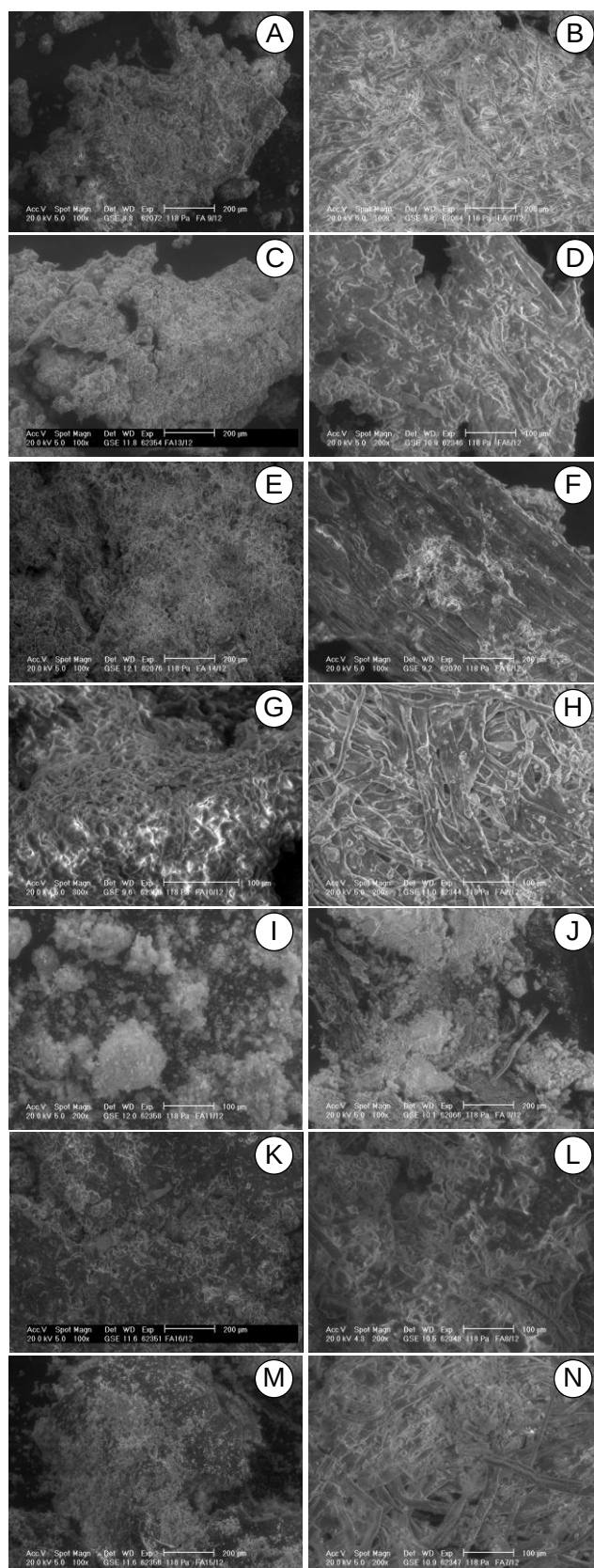
VII d. Melléklet

MPW krakkolásának vizsgálatokor kapott folyadéktermékek összetétele (nnafténes és aromás komponensek)

Csúcs	Retenciós idő	Komponens	Terület (%)						
			Termikus	Y-zeolit	β-zeolit	MoO ₃	NiMo	HZSM-5	Al(OH) ₃
1	3,65	Toluol	0,57	1,11	1,21	0,73	0,18	1,12	0,69
2	4,98	Ciklohexán, propil-	-	0,46	1,20	0,47	-	-	-
3	5,14	Ciklopentán, 1,3-dimetil-	-	-	-	-	0,66	-	-
4	5,41	1,2,3-trimetilciklohexán	0,93	0,86	0,72	-	-	-	-
5	5,62	Benzol, etil-	1,61	1,97	2,03	1,68	1,94	2,95	1,80
6	5,81	p-xilol	0,60	1,35	4,54	0,85	4,86	4,08	0,84
7	6,15	Ciklohexán, butil-	-	-	-	-	-	0,20	-
8	6,41	Sztirol	-	0,60	0,62	-	0,88	1,67	1,17
9	6,58	Ciklopropán, 1-butil-2-pentil	-	-	0,93	-	-	-	-
10	7,27	Benzol, (1-metiletil)-	-	-	0,91	-	-	-	0,49
11	8,11	Benzol, propil-	-	-	-	0,58	-	-	-
12	8,36	Benzol, 1-etil-2-metil-	-	1,41	3,34	-	0,25	2,60	0,68
13	8,56	Benzol, 1,3,5-trimetil-	-	-	2,36	-	-	6,40	0,64
14	8,65	Ciklopentán, 1-etil-3-metil-	-	8,61	-	-	-	1,53	-
15	8,92	alfa,—Metilsztirol	-	-	-	-	-	-	-
16	9,29	Benzol, 1,2,3-trimetil-	-	1,33	2,79	-	1,01	2,16	0,84
17	10,18	Benzol, 1-metil-2-(1-metietil)-	-	0,33	1,69	0,32	-	-	-
18	10,48	1H-Indén, 2,3-dihidro-	0,52	0,51	1,24	0,39	-	0,72	0,56
19	10,99	Benzol, 1-metil-3-propil-	-	-	1,63	-	-	0,38	-
20	11,22	Benzol, 4-etil-1,2-dimetil-	-	-	2,63	-	-	-	-
21	11,39	Ciklohexán, decil-	0,84	-	-	1,16	-	-	-
22	11,83	Benzol, 1-etil-2,4-dimetil-	-	0,51	1,34	-	-	0,89	-
23	11,95	Ciklopentán, propil-	-	-	-	1,29	-	-	1,38
24	12,01	1-metil-2-fenilciklopropán	-	0,65	1,54	-	-	1,32	-
25	12,89	Benzol, 1-metil-4-(1-metiletil)-	-	0,40	0,82	-	-	-	-
26	13,04	Benzol, 1,2,3,5-tetrametil-	-	-	3,04	-	-	0,94	-
27	13,80	Benzol, 2-etenil-1,4-dimetil-	-	-	1,54	-	-	-	-
28	14,90	Naftalin	-	0,76	1,52	0,40	-	0,91	0,23
29	15,30	Benzol, 1,3-dimetil-5-(1-metiletil)-	0,46	-	2,24	-	-	-	-
30	17,98	Naftalin, 1-metil-	-	0,63	2,91	-	-	1,14	-
31	18,33	Ciklohexán, 1,2,4-trimetil-	1,12	-	-	3,15	3,65	-	1,56
32	18,43	Naftalin, 2-metil-	-	0,43	1,20	-	-	0,41	-
33	18,51	Ciklopentán, 1-pentil-2-propil-	-	-	-	1,00	-	-	-
34	21,30	1,3-Dimetil Naftalin	-	-	3,14	-	-	0,97	-
35	23,79	Ciklohexán, 1-etil-2-propil-	-	-	-	0,44	0,98	-	0,53
36	24,30	Naftalin, 2,3,6-trimetil-	-	-	2,49	-	-	-	-
37	26,78	Benzol, 1, 1'-(1,3-propándiil)	-	-	0,26	-	-	-	0,29
38	29,56	Fenantrén	0,94	0,46	-	-	-	-	-

XII. Melléklet

A maradékok és használt katalizátorok SEM felvételei (A) MPW, Termikus, B) MSW, Termikus, , C) MPW MoO₃, D) MSW MoO₃, E) MPW, Ni-Mo, F)) MSW, Ni-Mo, G) MPW, Y-zeolit, H) MSW, Y-zeolit, I) MPW, β-zeolit, J) MSW, β-zeolit, K) MPW, Al(OH)₃, L) MSW, Al(OH)₃, M) MPW, HZSM-5, N) MSW, HZSM-5)



XIII. Melléklet

Kétlépcsős krakkolás során kapott termékek összetétele (C₁-C₁₅)

kiindulási anyag	HDPE				1% PVC + 99% HDPE								MOF2					
Katalizátor	-		második lépcsőben		mindkét lépcsőben		-		második lépcsőben		mindkét lépcsőben		-		második lépcsőben		mindkét lépcsőben	
Első lépcső, °C	300	350	300	350	300	350	300	350	300	350	300	350	300	350	300	350	300	350
C1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,4	0,6	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3
C2 paraffin	0,7	0,8	1,2	1,4	1,1	1,7	0,7	0,6	0,5	0,6	0,3	0,4	0,8	0,8	0,9	1,0	0,6	0,9
C2 olefin	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,7	0,6	0,4	0,7	0,6	0,5	0,4	0,6	0,5	1,1	0,9	1,1	0,8
C3 paraffin	1,0	1,1	5,4	5,6	5,0	7,6	1,5	1,3	2,1	2,7	1,6	1,7	1,3	1,2	3,2	4,1	2,5	4,1
C3 olefin	1,3	1,4	1,4	2,0	4,6	2,7	1,9	1,3	3,3	2,4	1,7	1,1	2,0	1,5	4,6	3,8	4,3	3,4
C4 paraffin	0,2	0,9	2,9	3,3	3,6	1,0	1,8	1,8	1,9	2,5	1,7	1,9	1,3	1,3	2,0	3,7	3,4	4,0
C4 olefin	1,7	0,8	3,2	3,9	0,0	5,4	1,9	1,6	2,6	2,3	2,3	1,6	1,3	1,2	3,9	3,4	4,1	3,6
C4 elágazó	0,1	0,1	0,9	1,6	1,2	0,0	0,6	0,8	2,0	2,0	0,8	1,4	0,8	0,5	3,2	3,0	2,6	3,1
C5 paraffin	0,7	1,1	0,1	1,7	0,8	0,7	2,5	2,5	2,0	2,8	2,3	2,8	1,5	0,9	2,0	3,6	2,3	2,3
C5 olefin	0,3	0,8	1,1	1,3	0,0	4,9	1,3	1,0	2,4	1,6	2,0	1,5	0,6	0,4	2,3	1,9	2,3	1,3
C5 elágazó	0,0	0,2	0,6	0,8	0,1	0,4	1,0	1,1	1,9	1,4	1,6	1,9	0,4	0,4	1,8	2,1	1,8	1,9
C6 paraffin	0,5	0,6	0,8	0,4	1,2	0,2	1,9	1,7	3,2	2,1	3,2	1,5	1,7	1,3	0,6	1,8	1,6	0,4
C6 olefin	0,8	1,1	0,7	0,2	0,3	0,5	1,8	2,0	3,7	1,8	2,7	2,5	1,4	1,4	0,9	1,9	1,0	0,7
C6 elágazó	0,0	0,0	1,5	0,0	1,7	0,0	1,1	0,7	2,5	1,6	1,3	1,8	0,7	0,5	0,5	2,2	0,1	0,7
benzol	0,2	0,2	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,0	0,1	0,2	0,0	0,2	0,3	0,0
C7 paraffin	0,7	0,7	0,4	0,4	0,1	0,2	0,7	0,9	2,1	1,0	1,9	1,2	0,9	1,1	1,7	0,8	0,8	1,9
C7 olefin	0,8	0,7	0,2	0,2	0,4	0,4	1,2	1,4	1,5	0,6	1,6	1,0	1,8	1,8	0,8	1,9	1,0	0,7
C7 elágazó	0,3	0,2	0,0	0,0	0,6	0,1	0,5	0,4	0,7	0,5	1,0	0,2	0,8	0,6	0,0	0,6	1,4	0,0
toluol	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1	0,2	0,0
C8 paraffin	0,8	0,8	0,1	0,4	2,3	0,3	0,6	0,7	1,4	0,9	2,0	1,9	0,6	0,9	0,2	2,3	0,7	1,5
C8 olefin	0,7	0,7	0,4	0,1	0,3	0,5	1,7	1,3	1,1	0,6	1,5	0,8	0,8	1,7	1,2	0,5	2,2	0,5
C8 elágazó	0,8	0,7	0,2	0,1	0,4	0,2	0,5	0,6	0,3	0,6	0,5	0,3	0,8	0,9	1,2	0,4	0,6	0,0
etil-benzol	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0
xilol	0,2	0,3	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,0	0,2	0,2
sztírol	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2
C9 paraffin	0,7	0,7	0,3	0,3	2,5	2,2	2,3	1,1	0,7	0,8	1,9	2,4	0,7	0,8	0,8	0,4	2,7	1,2
C9 olefin	0,8	0,8	2,4	2,7	0,5	0,2	0,4	1,2	0,8	1,2	1,7	1,3	1,0	0,9	2,4	0,5	0,6	0,4
C9 elágazó	0,5	0,3	0,5	0,1	0,2	0,2	0,3	0,6	0,8	1,1	0,7	0,9	0,4	0,8	1,3	0,1	0,4	0,6
kumol	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1
propil-benzol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2
mezitilén	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0
C10 paraffin	0,8	0,8	2,2	0,6	1,1	2,9	1,7	1,4	0,4	1,6	0,5	2,4	0,8	0,9	2,9	0,4	0,5	1,0
C10 olefin	1,1	1,0	0,5	0,0	0,7	0,4	1,1	1,0	0,5	1,2	0,4	1,6	0,9	1,1	0,6	1,4	1,5	2,0
C10 elágazó	0,5	0,4	0,1	0,1	0,3	0,2	0,4	0,7	0,3	0,4	0,4	0,8	0,5	0,7	0,4	0,3	1,4	0,6
p-cimol	0,1	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,3	0,1	0,0	0,0	0,2
C11 paraffin	0,9	0,8	0,4	0,1	0,1	0,1	1,3	1,2	0,4	1,9	0,4	1,6	0,8	1,0	0,5	0,2	0,3	2,6
C11 olefin	1,1	0,9	1,6	0,6	0,4	0,8	1,0	1,2	0,7	0,7	0,4	0,7	0,8	1,1	1,6	0,4	0,3	0,5
C11 elágazó	0,5	0,4	0,3	2,7	0,1	0,0	0,7	0,7	0,2	0,6	0,4	0,7	0,7	0,8	1,4	0,2	0,5	0,5
C12 paraffin	0,9	0,8	0,2	0,4	0,2	1,4	1,4	1,2	0,3	0,4	0,3	0,4	0,8	1,0	0,3	0,4	0,2	0,5
C12 olefin	1,0	0,8	0,1	1,3	0,2	0,1	1,1	1,1	0,2	0,3	0,5	0,4	0,8	1,1	0,2	0,2	0,3	0,5
C12 elágazó	0,8	0,6	0,3	0,2	0,1	0,1	0,6	0,8	0,2	0,3	0,3	0,3	0,8	1,1	0,5	0,3	1,0	0,1
C13 paraffin	0,9	0,8	0,1	0,1	0,1	0,1	1,5	1,2	0,2	0,2	0,5	0,4	0,8	1,0	0,2	0,2	0,2	1,7
C13 olefin	0,9	0,1	0,0	0,0	0,0	0,5	0,9	1,2	0,1	0,2	0,4	0,2	0,9	1,0	0,3	0,3	0,1	0,2
C13 elágazó	0,8	0,4	0,0	0,0	0,0	0,1	0,6	0,7	0,2	0,0	0,3	0,2	1,0	1,2	0,7	1,0	0,4	0,2
C14 paraffin	1,0	0,8	0,1	0,1	0,1	0,2	1,6	1,3	0,1	0,2	0,4	0,4	0,9	1,1	0,2	0,2	0,1	0,4
C14 olefin	1,0	0,8	0,1	0,2	0,0	0,2	0,9	1,3	0,1	0,0	0,3	0,3	0,8	1,1	0,1	0,1	0,1	0,5
C14 elágazó	0,7	1,3	0,1	0,1	0,0	0,2	0,5	0,5	0,1	0,0	0,0	0,1	0,8	1,3	0,3	0,1	0,3	0,1
C15 paraffin	1,0	0,8	0,1	0,1	0,1	0,1	1,5	1,3	0,1	0,3	0,3	0,2	1,0	1,1	0,2	0,2	0,1	0,3
C15 olefin	0,9	0,8	0,1	0,0	0,1	0,0	0,8	1,2	0,1	0,0	0,2	0,0	0,7	1,0	0,1	0,1	0,1	0,2
C15 elágazó	0,7	0,5	0,3	0,0	0,1	0,0	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	1,0	0,2	0,1	0,5	0,2

Kétlépcsős krakkolás során kapott termékek összetétele (C₁₆-C₃₁⁺)

kiindulási anyag	HDPE						1% PVC + 99% HDPE						MOF2					
Katalizátor	-		második lépcsőben		mindkét lépcsőben		-		második lépcsőben		mindkét lépcsőben		-		második lépcsőben		mindkét lépcsőben	
Első lépcső, °C	300	350	300	350	300	350	300	350	300	350	300	350	300	350	300	350	300	350
C16 paraffin	1,0	0,8	0,1	0,1	0,1	0,1	1,4	1,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,9	1,2	0,2	0,2	0,1	0,3
C16 olefin	0,7	0,6	0,1	0,0	0,0	0,1	0,9	1,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,7	0,9	0,0	0,0	0,0	0,4
C16 elágazó	0,6	0,5	0,3	0,0	0,1	0,2	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	1,2	0,1	0,1	0,1	1,1
C17 paraffin	0,9	0,8	0,1	0,0	0,1	0,1	1,3	1,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,9	1,1	0,1	0,2	0,1	0,3
C17 olefin	0,6	0,5	0,1	0,1	0,0	0,0	0,7	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,8	0,2	0,0	0,0	0,1
C17 elágazó	0,6	0,4	0,2	0,0	0,0	0,1	0,5	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	1,1	0,3	0,1	0,0	0,4
C18 paraffin	0,8	0,7	0,1	0,1	0,1	0,0	1,3	1,2	0,0	0,1	0,2	0,2	0,8	1,1	0,1	0,2	0,1	0,1
C18 olefin	0,5	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,6	0,1	0,0	0,0	0,1
C18 elágazó	0,4	0,4	0,0	0,2	0,2	0,3	0,4	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	1,0	0,2	0,2	0,0	0,2
C19 paraffin	0,7	0,6	0,1	0,1	0,0	0,1	1,2	1,1	0,0	0,1	0,2	0,2	0,7	1,0	0,0	0,1	0,0	0,0
C19 olefin	0,4	0,3	0,0	0,1	0,1	0,1	0,6	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,5	0,1	0,0	0,0	0,2
C19 elágazó	0,5	0,3	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,9	0,0	0,1	0,0	0,0
C20 paraffin	0,6	0,5	0,1	0,1	0,0	0,0	1,0	0,8	0,0	0,0	0,1	0,1	0,6	0,9	0,0	0,1	0,0	0,1
C20 olefin	0,3	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,2
C20 elágazó	0,3	0,2	0,2	0,0	0,1	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,9	0,0	0,1	0,0	0,1
C21 paraffin	0,5	0,4	0,0	0,1	0,0	0,0	0,8	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,8	0,0	0,1	0,0	0,0
C21 olefin	0,2	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,4	0,0	0,0	0,0	0,1
C21 elágazó	0,3	0,2	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0
C22 paraffin	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,8	0,0	0,0	0,1	0,0	0,4	0,7	0,0	0,0	0,0	0,1
C22 olefin	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,1
C22 elágazó	0,3	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0
C23 paraffin	0,3	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,7	0,8	0,0	0,0	0,1	0,0	0,4	0,5	0,0	0,0	0,0	0,1
C23 olefin	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1
C23 elágazó	0,1	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
C24 paraffin	0,2	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,6	0,7	0,0	0,0	0,1	0,0	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
C24 olefin	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
C24 elágazó	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
C25 paraffin	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
C25 olefin	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
C25 elágazó	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
C26 paraffin	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
C26 olefin	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C26 elágazó	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
C27 paraffin	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
C27 olefin	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C27 elágazó	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
C28 paraffin	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
C28 olefin	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C28 elágazó	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C29 paraffin	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C29 olefin	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C29 elágazó	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C30 paraffin	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
C30 olefin	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C30 elágazó	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C31 paraffin	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C31 olefin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C31 elágazó	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C31 ⁺	56,5	59,5	66,0	64,0	66,5	60,0	35,0	36,7	55,2	56,9	55,5	56,1	37,8	35,3	50,0	50,5	52,0	48,3

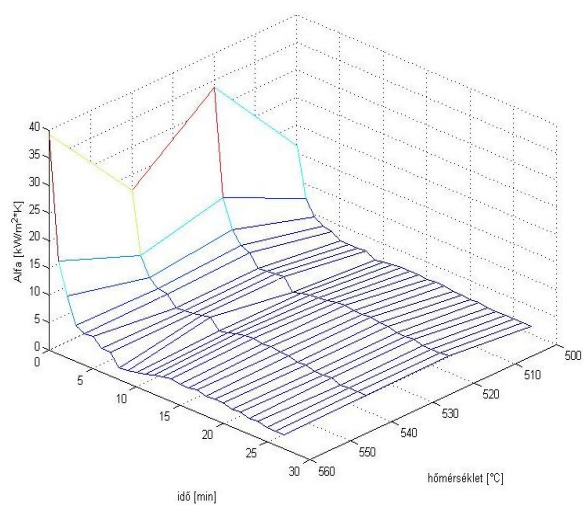
XIV. Melléklet

Adsorbensek alkalmazásakor kapott eredmények

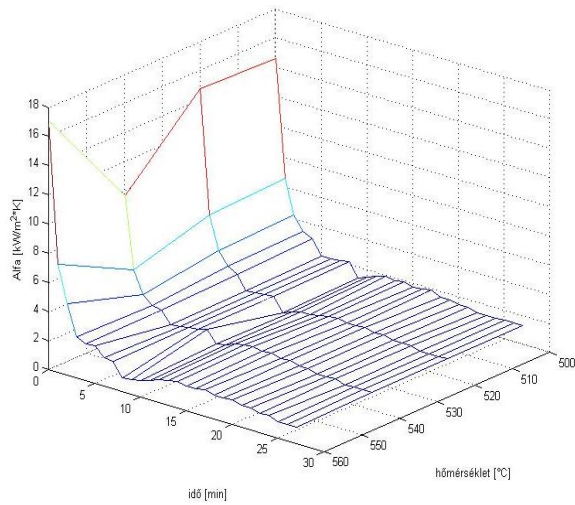
		S, mg/kg	P, mg/kg	Cl, mg/kg	Ca, mg/kg	Zn, mg/kg
Kiindulási		3814	2271	4728	2003	1739
Együttes desztillálás	Fe ₂ O ₃	3173	1926	3688	1899	1602
	Vermikulit	2998	1640	3007	1855	1647
	Aktív szén	3005	1785	3239	1877	1662
	MoO ₃	2372	1733	2756	1923	1649
	Al(OH) ₃	2960	2012	3414	1927	1642
	CaCO ₃	2769	1971	2728	1913	1621
Átdesztillálás	Fe ₂ O ₃	2815	1855	3395	1901	1600
	Vermikulit	2758	1269	2865	1905	1664
	Aktív szén	2513	1503	2912	1777	1631
	MoO ₃	2102	1671	2444	1919	1650
	Al(OH) ₃	2689	1983	3012	1855	1635
	CaCO ₃	2578	1949	2435	1875	1654
Átsepegtetés	Fe ₂ O ₃	3581	2105	4288	1849	1671
	Vermikulit	3116	1901	3669	1843	1668
	Aktív szén	3257	1912	3938	1885	1652
	MoO ₃	3089	1837	3915	1849	1649
	Al(OH) ₃	3578	2105	4076	1883	1638
	CaCO ₃	3494	2094	3953	1913	1629

XV. Melléklet

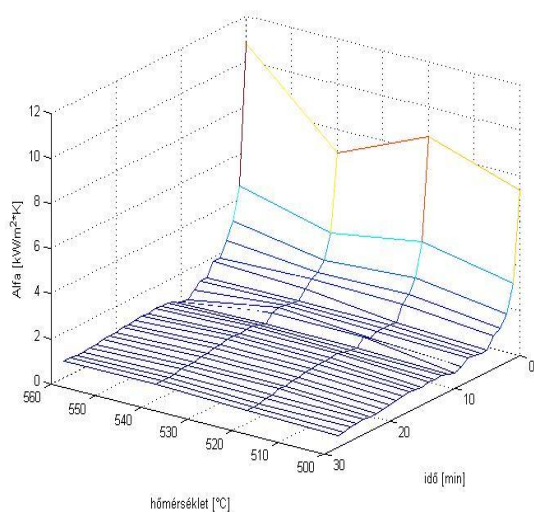
A két, különböző számítási módszerrel meghatározott hűtadási tényezők



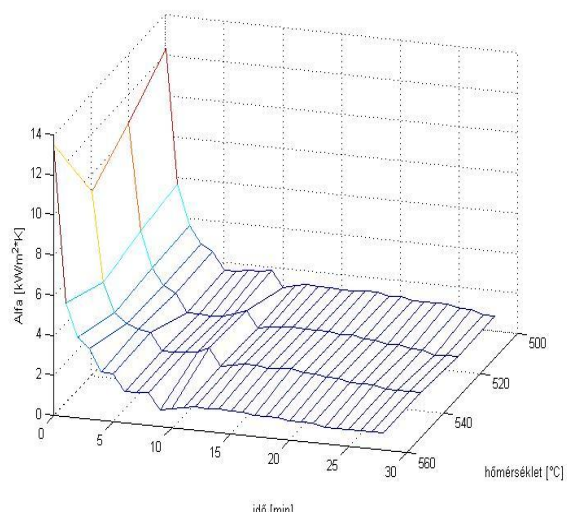
A) –Az α_1 I. módszer szerint meghatározott értékei



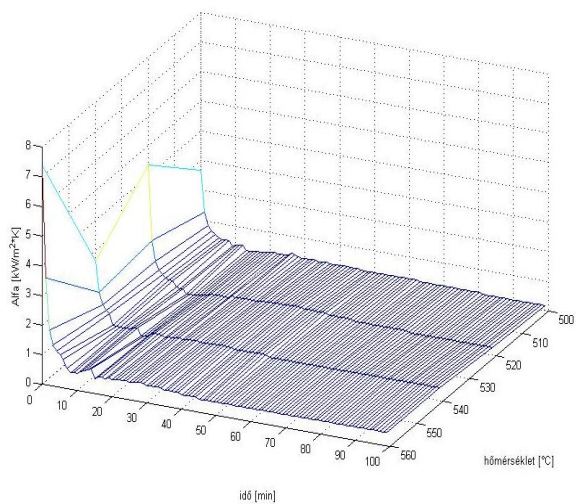
B) –Az α_1 II. módszer szerint meghatározott értékei



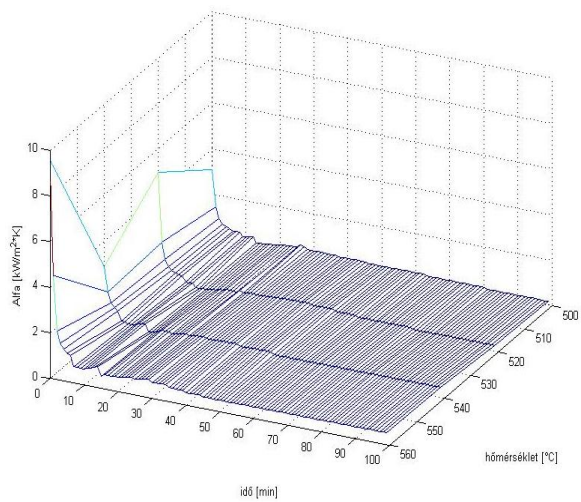
C) –Az α_2 I. módszer szerint meghatározott értékei



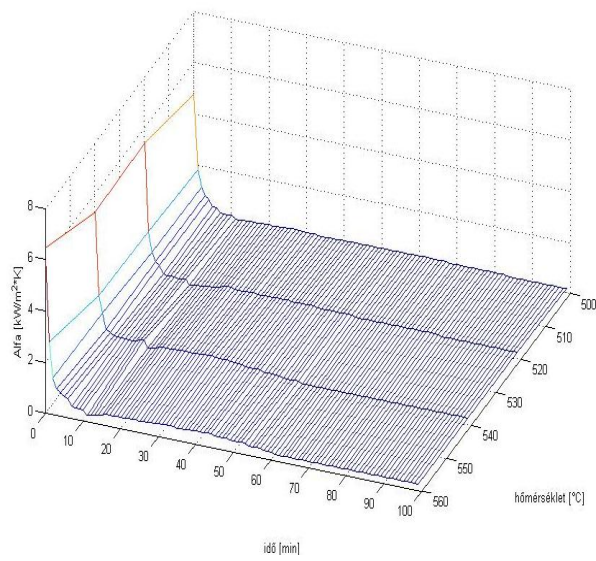
D) –Az α_2 II. módszer szerint meghatározott értékei



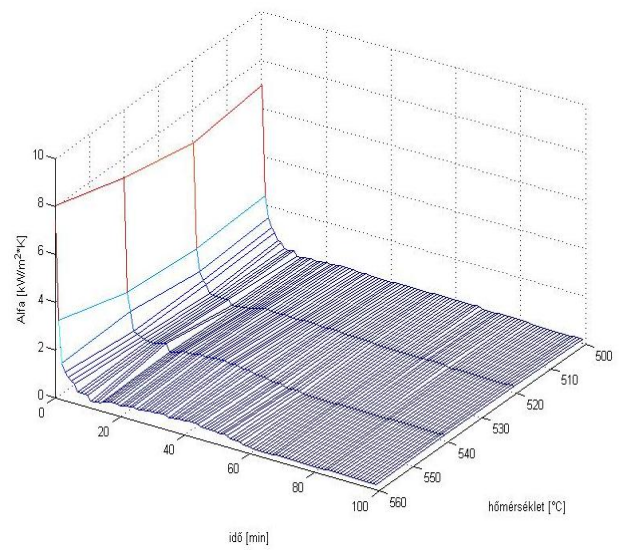
E) –Az α_2 I. módszer szerint meghatározott értékei



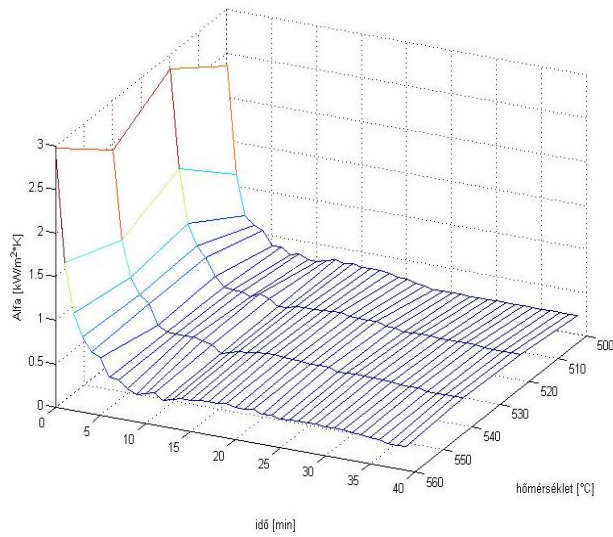
F) –Az α_2 II. módszer szerint meghatározott értékei



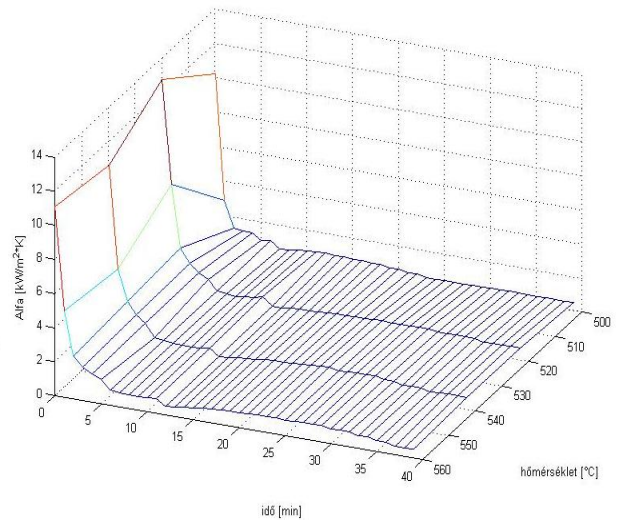
G) –Az α_2 I. módszer szerint meghatározott értékei



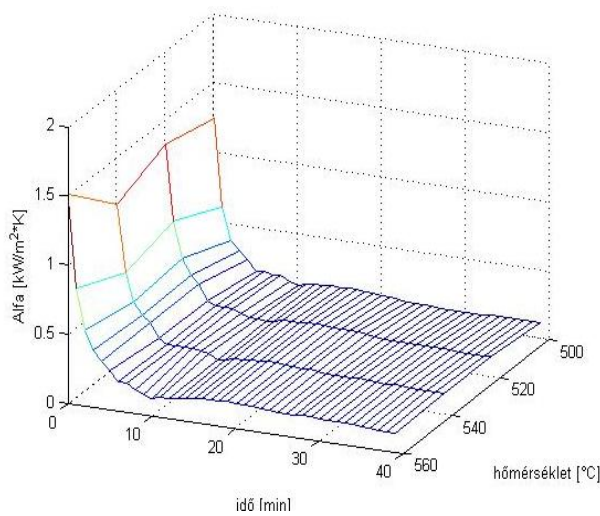
H) –Az α_2 II. módszer szerint meghatározott értékei



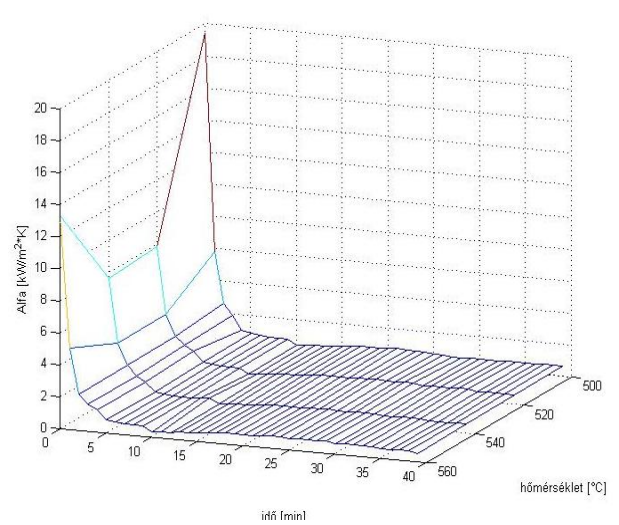
I) –Az α_3 I. módszer szerint meghatározott értékei



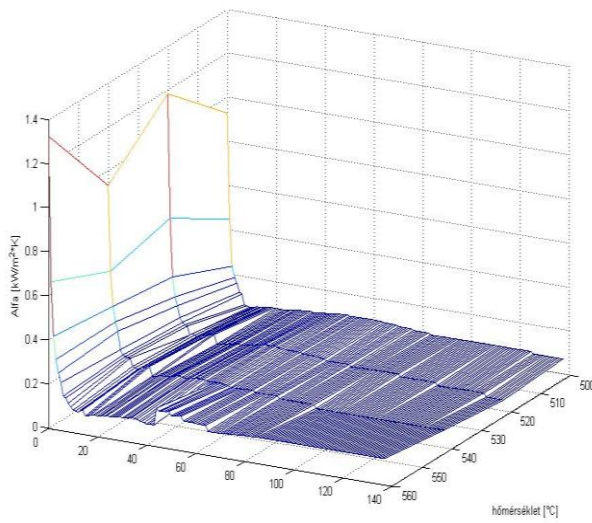
J) –Az α_3 II. módszer szerint meghatározott értékei



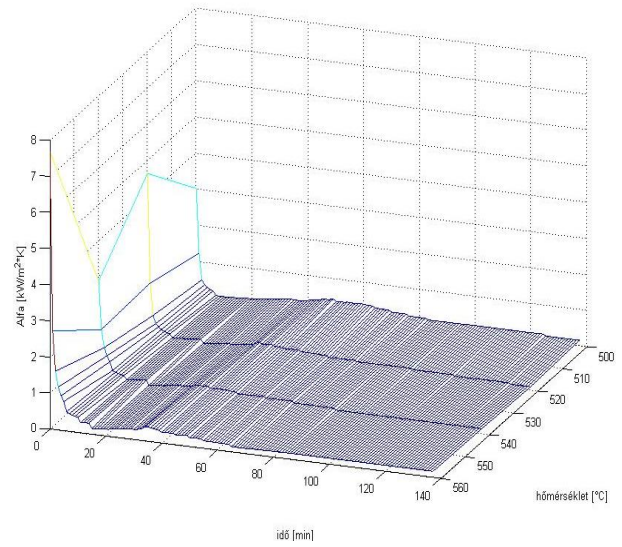
K) –Az α_4 I. módszer szerint meghatározott értékei



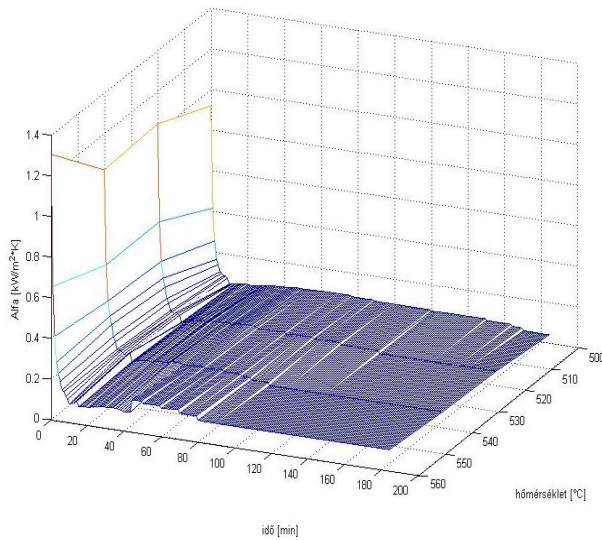
L) –Az α_4 II. módszer szerint meghatározott értékei



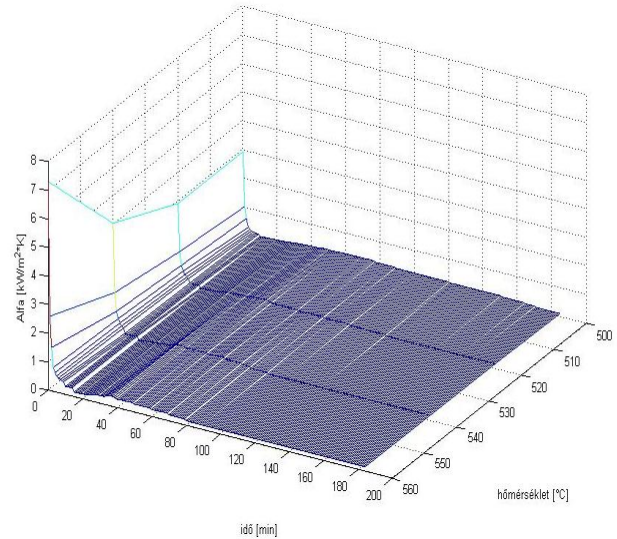
M) –Az α_4 I. módszer szerint meghatározott értékei



N) –Az α_4 II. módszer szerint meghatározott értékei



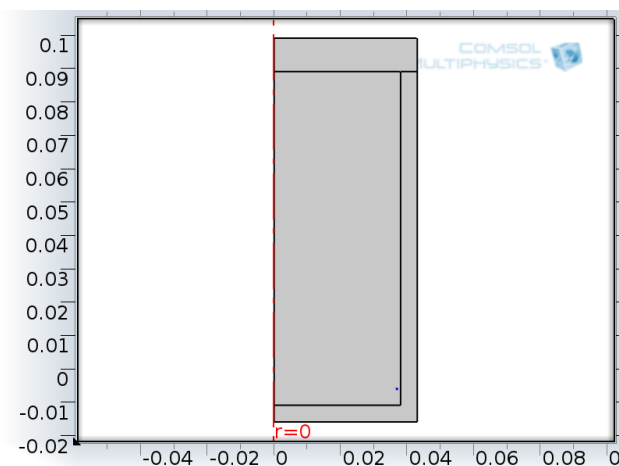
O) –Az α_4 I. módszer szerint meghatározott értékei



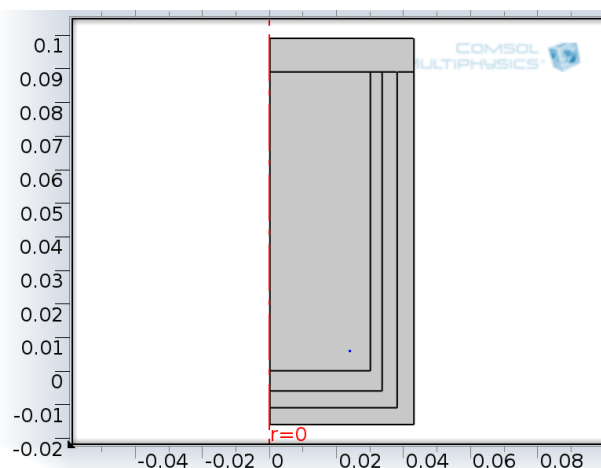
P) –Az α_4 II. módszer szerint meghatározott értékei

XVI. Melléklet

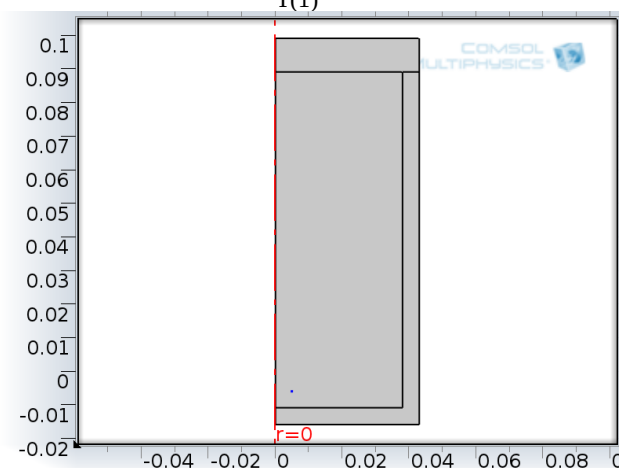
A modellezett geometriák



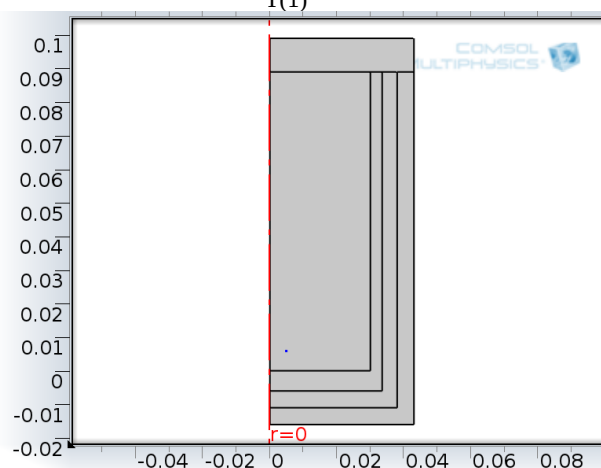
A) - A modellezett geometria – Üres felfűtés, persely nélkül, T(1)



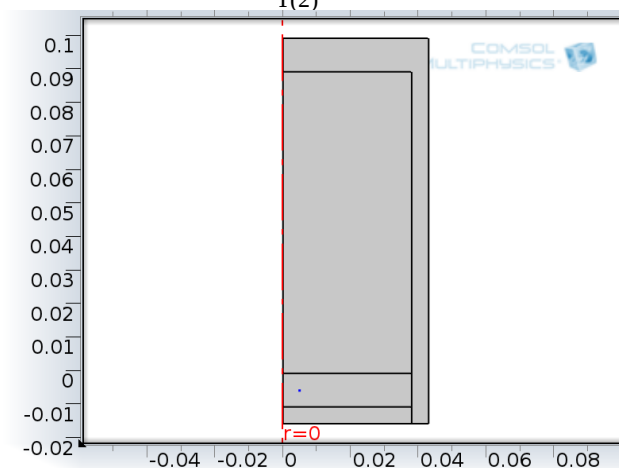
B) - A modellezett geometria – Üres felfűtés, persellyel, T(1)



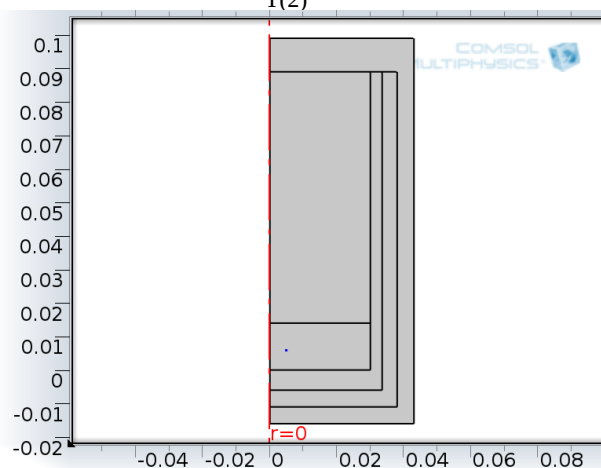
C) - A modellezett geometria – Üres felfűtés, persely nélkül, T(2)



D) - A modellezett geometria – Üres felfűtés, persellyel, T(2)



E) - A modellezett geometria – Krakkolás, persely nélkül, T(2)



F) - A modellezett geometria – Krakkolás, persellyel, T(2)

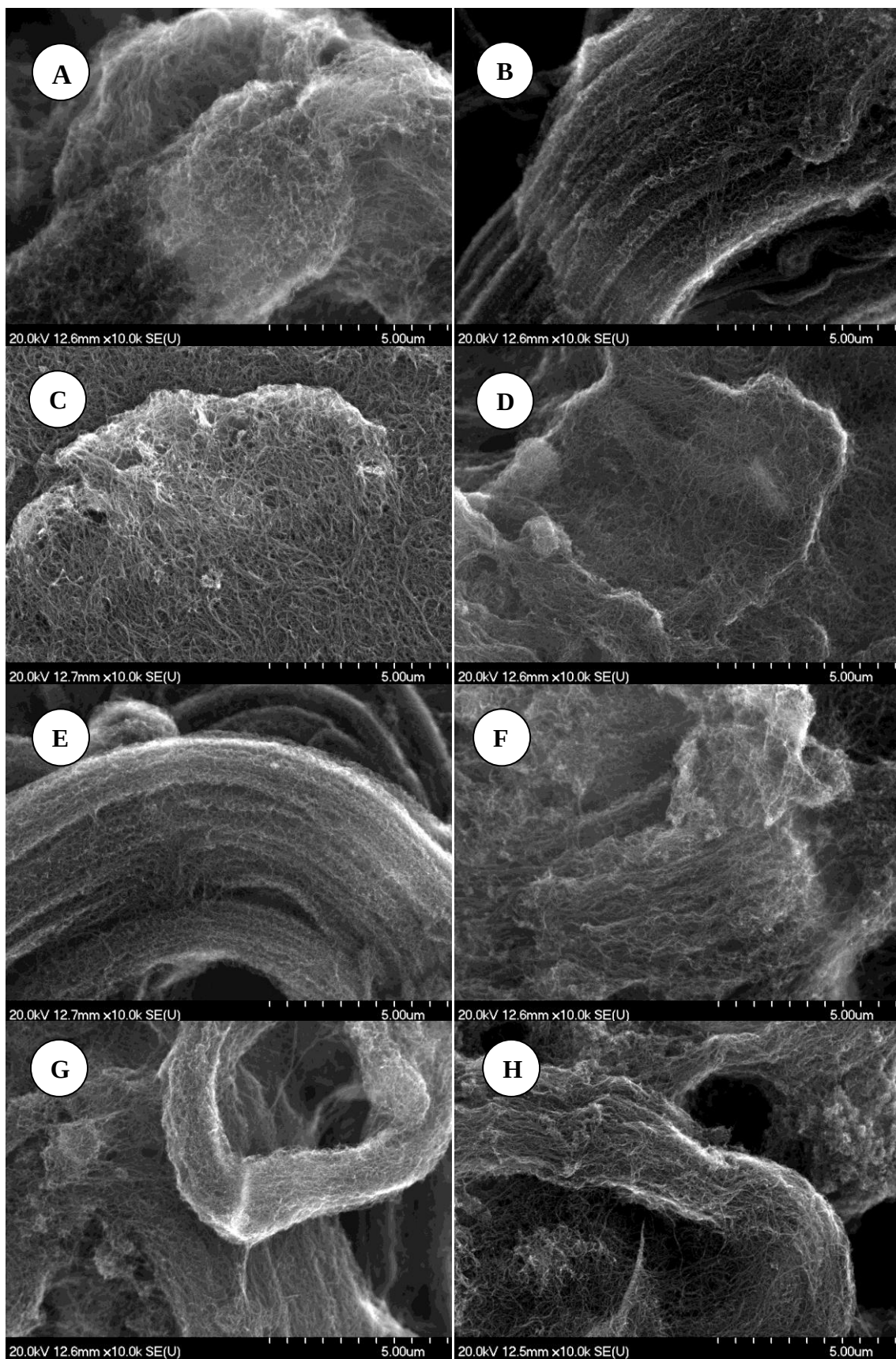
XVII. Melléklet

Szén-nanocső előállítás vizsgálatokor kapott termékek összetétele

	HDPE	PP	PS/HDPE	PVC/HDPE	PA/HDPE	Hull PE	Hull PP	MOF3
C1	0,55	0,95	0,39	0,42	0,36	0,55	0,73	0,83
C2 paraffin	1,29	1,70	0,74	1,16	0,71	1,58	2,07	2,63
C2 olefin	1,96	1,28	1,10	1,61	1,42	2,35	2,59	3,99
C3 paraffin	1,27	4,15	0,82	1,30	0,98	2,60	2,06	2,85
C3 olefin	1,86	9,93	1,12	1,86	1,46	3,61	2,41	4,12
C4 paraffin	1,36	0,94	1,31	1,51	1,12	2,10	2,51	2,80
C4 olefin	2,08	1,09	1,56	1,95	1,57	2,36	3,15	4,49
C4 elágazó	0,42	0,25	0,21	0,37	0,29	0,83	0,45	0,85
C5 paraffin	0,85	2,24	1,47	0,71	0,81	1,54	4,15	2,22
C5 olefin	0,92	1,31	0,92	0,89	1,22	1,43	1,81	1,79
C5 elágazó	0,32	0,85	0,61	0,19	0,58	0,70	1,31	0,75
C6 paraffin	0,41	1,70	0,87	0,50	0,85	0,95	1,25	0,98
C6 olefin	1,50	0,51	1,57	1,52	1,57	2,80	2,66	3,80
C6 elágazó	0,25	0,00	0,70	0,33	0,51	0,56	0,93	1,02
benzol	0,20	0,38	0,25	0,21	0,18	0,29	0,26	1,30
C7 paraffin	0,60	0,50	0,44	0,57	0,52	0,74	0,38	0,19
C7 olefin	1,28	0,41	1,06	1,07	1,11	1,86	0,21	3,04
C7 elágazó	0,47	1,83	0,51	0,33	0,51	1,09	2,01	2,27
toluol	0,14	0,09	2,00	0,21	0,13	0,56	0,68	1,08
C8 paraffin	0,60	0,16	0,44	0,57	0,50	0,77	0,09	1,02
C8 olefin	1,21	0,35	0,91	0,83	0,92	1,59	0,21	2,16
C8 elágazó	1,01	9,40	0,78	0,74	0,86	1,38	2,09	2,02
etil-benzol	0,00	0,73	1,06	0,19	0,02	0,12	0,43	0,19
xilolok	0,00	0,32	0,06	0,04	0,10	0,15	0,21	0,06
sztírol	0,11	0,06	10,91	0,53	0,21	0,38	0,17	0,08
C9 paraffin	1,18	0,73	0,31	0,28	0,36	0,59	0,21	0,33
C9 olefin	0,24	0,16	0,94	0,64	0,97	1,83	0,13	1,00
C9 elágazó	0,63	2,87	0,44	0,57	0,71	1,47	14,01	1,60
kumol	0,38	0,25	0,13	0,10	0,03	0,09	0,34	0,11
n-propil-benzol	0,00	0,13	0,16	0,04	0,03	0,18	0,17	0,03
mezitilén	0,00	0,19	0,03	0,07	0,21	0,06	0,21	0,11
C10 paraffin	0,33	0,32	0,38	0,26	0,45	0,77	0,13	0,25
C10 olefin	1,28	0,16	1,28	0,63	1,47	2,62	0,21	0,77
C10 elágazó	0,79	0,85	1,50	0,47	0,76	1,53	1,71	0,50
p-cimol	0,00	0,13	0,19	0,04	0,05	0,09	0,21	0,06
C11 paraffin	0,24	0,06	0,38	0,13	0,42	0,59	0,13	0,17
C11 olefin	0,66	0,19	0,94	0,26	0,98	1,65	0,09	0,41
C11 elágazó	0,38	2,74	0,91	0,28	0,65	1,21	3,50	0,39
C12 paraffin	0,14	0,09	0,22	0,04	0,21	0,27	0,04	0,06
C12 olefin	0,32	0,16	0,50	0,07	0,40	0,68	0,04	0,14
C12 elágazó	0,19	1,51	0,69	0,09	0,40	0,74	2,14	0,17
C13 paraffin	0,06	0,09	0,09	0,01	0,05	0,09	0,43	0,03
C13 olefin	0,16	0,13	0,25	0,02	0,13	0,24	0,43	0,03
C13 elágazó	0,06	1,07	0,44	0,00	0,16	0,21	1,92	0,03
C14 paraffin	0,00	0,03	0,06	0,00	0,02	0,03	0,04	0,00
C14 olefin	0,06	0,09	0,09	0,00	0,03	0,06	0,04	0,00
C14 elágazó	0,00	1,20	0,16	0,00	0,08	0,03	3,03	0,00
C15 paraffin	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00
C15 olefin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00
C15 elágazó	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,68	0,00
C16+	72,04	45,72	58,03	76,39	72,91	52,13	35,14	47,29

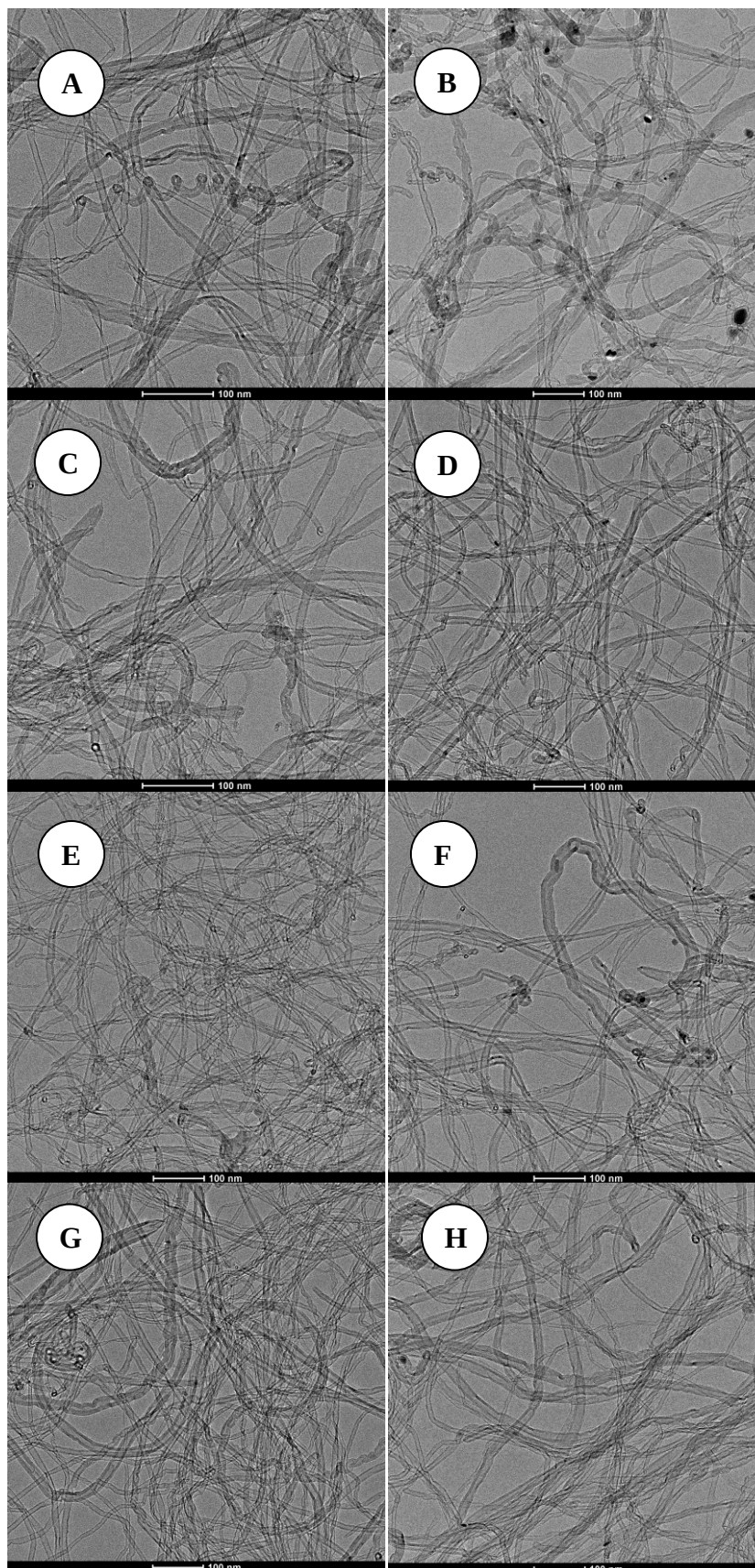
XVIII a. Melléklet

A különböző műanyagok krackgázaiból keletkezett szén-nanocsövek SEM felvételei; a. HDPE, b. Hull. PE, c. PP, d. Hull. PP, e. PS/HDPE, f. PVC/HDPE, g. PA/HDPE, h. MOF3



XVIII b. Melléklet

A különböző műanyagok krakkázaiból keletkezett szén-nanocsövek SEM felvételei; a. HDPE, b. Hull. PE, c. PP, d. Hull. PP, e. PS/HDPE, f. PVC/HDPE, g. PA/HDPE, h. MOF3



XIX a. Melléklet

A BEK alapanyagra vonatkozó specifikáció

Tulajdonság	Érték
Sűrűség 15 °C-on, kg/m³	735
Kén, mppm	70
Nitrogén, mppm	11
RVP (Reid Vapour Pressure), kPa	70,0
Összes C₄ tartalom, %(m/m)	1,7
Összes aromás tartalom, %(m/m)	29,25
Olefinek, %(m/m)	28,07
Benzol, %(m/m)	1,03
Bróm szám	59,8
Desztillációs görbe (ASTM D86), °C:	
Kfp	33,8
5 tf%	49,1
10 tf%	54,2
30 tf%	73,4
50 tf%	87,7
70 tf%	129,3
90 tf%	174,8
95 tf%	186,4
Vfp	200,9

XIX b. Melléklet

A GOK-3üzem alapanyag-specifikációi

Tulajdonság	Elemzési módszer	K7 könnyűkomponens gyártás	
		Könnyű aa.	Nehéz aa.
Sűrűség 15 °C-on, kg/m ³	MSZ EN ISO 12185/ ASTM D 4052	0,845-0,860	0,860-0,868
Viszkozitás 40 °C-on, mm ² /s	MSZ EN ISO 3104/ ASTM D 445	2,620-2,630	6,073-6,079
Desztillációs görbe, °C:			
Kfp		192-198	210-220
5 tf%		212-222	268-275
10 tf%		221-230	280-288
30 tf%	MSZ EN ISO 3405/ ASTM D 86	240-250	305-313
50 tf%		257-264	322-331
70 tf%		257-280	340-346
90 tf%		315-325	360-370
95 tf%		363-371	373-380
Vfp		375-382	380-388
Lobbanáspont (PM), °C	MSZ EN ISO 2719/ ASTM D 93	70-80	92-98
Folyáspont, °C	MSZ ISO 3016/ ASTM D 97	-18 --23	-6 --11
Törésmutató, 20°C	DIN 51423-2	1,4790-1,4795	1,4820-1,4826
Összes nitrogéntartalom, mg/kg	MSZ 11794/ ASTM D 4629	431-445	304-320
Zavarosodási pont, °C	MSZ EN 23015/ ASTM D 2386	-18 --22	2-5
Szilícium tartalom, wtppm	UOP 787	0,56-0,71	0,1-0,2
CFPP, °C	MSZ EN 116		5-8
Mono-aromás, wt%	MSZ EN 12916/IP 391	22,4-26,1	20,1-23,2
Di-aromás, wt%		11,2-14,2	11,0-14,2

XIX c. Melléklet

Az FCC, a késleltetett koksizoló alapanyagspecifikációi, a nehéz fűtőolajra és a bunkerolajra vonatkozó termék-szabványok.

Az FCC alapanyag szabványa

Vizsgálat	Szabvány	Követelmény
Kfp, °C	ASTM D 1160	300 - 345
5 tf%, °C	ASTM D 1160	350 - 380
50 tf%, °C	ASTM D 1160	430 - 458
95 tf%, °C	ASTM D 1160	510 - 555
Vfp, °C	ASTM D 1160	525 - 575
Sűrűség 15 °C-on, kg/m ³	MSZ EN ISO 12185	0,8850 - 0,9050
Kéntartalom, mg/kg	MSZ EN ISO 8754	max. 400
Összes nitrogéntartalom, mg/kg	MSZ 11794	max. 500,0
Törésmutató 70 °C-on	DIN 51423-2	max. 1,4800

A késleltetett koksizolóra vonatkozó alapanyag szabvány

Vizsgálat	Szabvány	Követelmény
Cleveland lobbanáspont, °C	MSZ EN ISO 2592	min. 210
Kinematikai viszkozitás 100 °C-on, mm ² /s	MSZ EN ISO 3104	250 - 450
Sűrűség 20 °C-on, kg/m ³	MSZ EN ISO 12185	max. 1,0250
Sűrűség 15 °C-on, kg/m ³	MSZ EN ISO 12185	megadandó
Víztartalom, m/m%	MSZ EN ISO 9029	max. 0,200

Nehéz fűtőolajra vonatkozó termékszabvány

Tulajdonság	Egység	Határ	Fűtőolaj	
			FO M-I	FO M-II
Lobbanáspont	°C	felett	70	
Kinematikai viszkozitás 50 °C-on	mm ² /s		-	
Kinematikai viszkozitás 100 °C-on	mm ² /s		6,0-26,0	
Kéntartalom	m/m%	max.	1	2,8
Víztartalom	v/v%	max.	0,5	
Víz és üledéktartalom	v/v%	max.	1	
Koksizolási maradék	m/m%	max.	15	
Égőhő	MJ/kg	min.	40	
Hamutartalom	m/m%	max.	0,2	
Dermedéspont	°C	max.	40	

Bunkerolajra vonatkozó termékszabvány

Tulajdonság	Egység	Határ	Bunkerolaj		
			RMK		
			380	500	700
Kinematikai viszkozitás 40 °C-on	mm ² /s	max.	380	500	700
Sűrűség 15°C-on	kg/m ³	max.		1010	
Aromás index (CCAI)	-	max.		870	
Kéntartalom	m/m%	max.		4,5	
Lobbanáspont	°C	min.		60	
Hidrogén-szulfid tartalom	mg/kg	max.		2	
Savszám	mg KOH/g	max.		2,5	
Teljes üledék - öregítés után	m/m%	max.		0,1	
Kokszolási maradék	m/m%	max.		20	
Dermedéspont (felső)	Téli mi- nőség	max.		30	
	Nyári minőség	max.		30	
Víztartalom	v/v%	max.		0,5	
Hamutartalom	m/m%	max.		0,15	
Vanádium tartalom	mg/kg	max.		450	
Nátrium tartalom	mg/kg	max.		100	
Alumínium és szilícium tartalom	mg/kg	max.		60	

DOKTORI (PHD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

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

**KÉSZÍTETTE:
BORSODI NIKOLETT
OKLEVELES VEGYÉSZMÉRNÖK**

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

**PANNON EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI TUDOMÁNYOK ÉS ANYAGTUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLA
MOL ÁSVÁNYOLAJ- ÉS SZÉNTÉCHNOLÓGIAI INTÉZETI TANSZÉK
VESZPRÉM
2014**

1. Bevezetés

A műanyagok napjaink egyik legfontosabb szerkezeti anyagai, melyek életünk szinte minden területén jelen vannak. Az igény irántuk napról-napra egyre jelentősebb, ami óhatatlanul maga után vonja a belőlük keletkezett hulladékok mennyiségének növekedését is. Ma a lakossági szilárd hulladék több mint 12%-a műanyag. Ez drámai növekedést jelent, hiszen ez az érték az 1960-as években még kevesebb, mint 1% volt. Nyilvánvaló, hogy mind a népesség mind pedig a globális GDP növekedése egyaránt a hulladék mennyiség növekedésének kedvez. A becslések szerint pl. az OECD országokban a nemzeti bevétel 1%-os növekedése a lakossági szilárd hulladék mennyiségének közel 0,7%-os növekedését vonja maga után.

A műanyag hulladékok kezelése még ma sem megoldott probléma, habár világszerte komoly törekvések irányulnak a minél nagyobb arányú újrahasznosításukra, vagy legalább energiatartalmuk visszanyerésére. A kémiai újrahasznosítás legismertebb típusa a krakkolás, melyben a műanyagok makromolekulái hő hatására, különböző szénhidrogénekre esnek szét. A termékek elsősorban a kőolaj- vagy petrokémiai iparban használhatóak. Az enyhe krakkolás számára a legelőnyösebb tulajdonságokkal rendelkező kiindulási anyag a polietilén, mert krakkolásakor elsősorban alifás vegyületekben gazdag szénhidrogénfrakciók nyerhetők. A polietilén hőbomlása emiatt igen széles körben kutatott tématerület. Ugyanakkor, ha a kiindulási anyag a szénen és a hidrogénen kívül más atomokat is tartalmaz (pl. klór, nitrogén, oxigén, fémek, stb.), akkor azok a termékekben is megjelenhetnek és a további hasznosítás során problémákat (korróziót vagy katalizátormérgezést) okozhatnak. Ezért a krakkolással kapcsolatos kutatások fő irányvonalát a szennyezett vagy heteroatom tartalmú kiindulási anyagból történő minél „tisztább” termékek előállítása képezi. Erre több módszer is létezik, melyek alapvetően aszerint csoportosíthatók, hogy a beavatkozás a krakkoláshoz képest mikor történik: előtte, közben vagy utána. Munkám során különböző módszerek alkalmazásával próbáltam valódi műanyag-tartalmú hulladékokból keletkező krakktermékek szennyezőanyag tartalmát csökkenteni, vagy a termékfrakciók közötti eloszlásukat kedvező irányba befolyásolni. Munkám fő célkitűzése az volt, hogy a tiszta műanyagok vagy modellvegyületek hőbomláskor sikeresen alkalmazott módszerek és anyagok hatékonyságát valódi hulladékok esetében is megvizsgáljam, hiszen ezek összetétele, tulajdonságai és homogenitása jelentősen eltérhet a tiszta kiindulási anyagokétól, ennek megfelelően a módszerek eredményessége is nagy különbségeket mutathat.

A kísérletek számának csökkentése érdekében szimulációs modellek készítésével próbáltam a kísérletek termékhozamainak és a hőmérsékletek időbeni változásának becslésére.

A krakkolás termékeinek legjellemzőbb felhasználási területe a kőolajipar lehet, hiszen azok összetételükben nagyfokú hasonlóságot mutatnak a kőolajfinomítói anyagáramokkal. Munkám során azt is vizsgáltam, hogy a termékek felhasználására milyen lehetőségek kínálóznak a kőolajiparban és a nanotechnológiákban.

2. Célkitűzések

Az irodalmi eredmények áttekintése után megállapítottam, hogy a jelenlegi krakkoló technológiák ipari megvalósításának legnagyobb korlátja az, hogy azok a legtöbb esetben nem képesek megfelelő minőségű termék előállítására. Ezért kísérleti munkám fő célkitűzése, a termékek szennyezőanyag-tartalmának csökkentésére irányuló módszerek vizsgálata volt. Munkám során különböző, a magyarországi lakossági műanyag hulladékban leggyakrabban előforduló, felületi és egyéb szennyeződések tartalmazó hulladékarámok krakkolását és a keletkező termékek összetételét vizsgáltam. Mivel a lakossági begyűjtésből származó hulladékban többféle szennyezőanyag-tartalommal rendelkező komponens is előfordulhat, ezért fontosnak tartottam ezeket mind külön megvizsgálni. A későbbiekben ugyanis ezen információk tudatában könnyebben lehet megbecsülni a termékhozamokat és termékösszetételeket, hiszen a lakossági műanyag hulladék összetétele igen komplex és általában inhomogén. Ezért munkámban az alapanyagok meglehetősen széles körét vizsgáltam meg azért, hogy valóban reális információt nyerjek az ilyen típusú hulladékokból keletkező termékekről. A különböző (előzetes, közbelső és utólagos) módszerek és az eltérő segédanyagok (katalizátorok, adszorbensek) hatékonyságát is összehasonlítottam a termékek szennyezőanyag tartalmának csökkentésére nézve.

Mivel a szennyezőanyag tartalmú komponensek bomlása során keletkező termékek gyakran meglehetősen korrozívak, ezért a műveleti egység szerkezeti anyagának megválasztása kulcsfontosságú. A reaktor védelmére megoldást jelenthet egy belső betét alkalmazása. Ez ugyan megvédi a reaktort a korróziótól és szükség esetén cserélhető, de ezzel egyidőben a hőtranszportban is változást okoz. A hővezetési tényezők és a hőmérséklet-eloszlás számszerűsítésével és egy szimulációs modellbe építésével a krakkolásban és a termékösszetételekben bekövetkező változások tervezhetőek lesznek, így a szükséges kísérletek száma csökkenthető.

A krackgázok egy alternatív felhasználási módja a szén-nanocső előállítás. A szén-nanocső műanyag-kompozitokban alkalmazott erősítő anyag, mely a mechanikai tulajdonságokra igen kedvező hatással van. A szén-nanocső erősítőanyagok hátránya az, hogy meglehetősen magas az áruk. Kísérleti munkámban ezért különböző szennyezőanyag tartalmú műanyagok krackgázaiból állítottam elő szén-nanocsövet. Vizsgálatam az alapanyag és a kapott MWCNT hozamok összefüggését és a keletkezett termékeket SEM és TEM vizsgálatok segítségével.

3. Alkalmazott módszerek

A krakkolási kísérletek során rendelkezésre álló kiindulási anyagok, illetve a szükséges termékek mennyiségétől függően egyaránt használtam szakaszos és folyamatos berendezéseket. Két szakaszos berendezést alkalmaztam, egy 2000 cm³ és egy 450cm³ hasznos térfogattal rendelkező üstreaktort. A folyamatos reaktorok, a Tanszék által kifejlesztett folyamatos üzemű horizontális csőreaktorok voltak. Az egyik laboratóriumi méretű, elektromos fűtésű 0,5-1,0 kg/h kapacitású krakkoló berendezés, a másik pedig ennek az 5-10 kg/h kapacitású, gázfűtésű méretnövelt változata volt. A krakktermékek jellemző tulajdonságainak meghatározására az ásványolajiparban általánosan használt szabványosított analitikai módszereket (sűrűség, desztillációs jellemzők, nitrogén- kén- és halogéntartalom, viszkozitás, fűtőérték, hamutartalom, stb.), valamint gázkromatográfiás, infravörös spektroszkópiás, Energiadiszipperzív Röntgenfluoreszcenciás spektrometriás és egyéb nem szabványosított mérési módszereket is alkalmaztam.

4. Új tudományos eredmények

- 1.1 Igazoltam, hogy különböző katalizátorok gőz- és folyadékfázisú érintkeztetésekor, amennyiben a katalizátor a termék-gőzökkel érintkezik, az áramlási viszonyok megváltozása miatt a tisztán termikus krakkolás kevesebb maradékot eredményez, mint a folyadékfázisú kísérletek.
- 1.2 Kimutattam, hogy a katalizátorok elsősorban a folyadéktermékek kén, nitrogén, klór és foszfortartalmára vannak hatással. A folyadéktermékek kéntartalmának csökkentésében a leghatékonyabb mindkét érintkeztetési módnál a Ni-W és az Y-zeolit katalizátorok, a klórtartalmat és a nitrogéntartalmat leginkább a HZSM-5, a foszfortartalmat pedig a Ni-Mo és Ni-W katalizátorok változtatják kedvező irányba. A két érintkeztetési mód hatékonysága a szennyezőanyag csökkentésben nem mutat jelentős eltérést.
- 1.3 A katalizátorok felületi összetételének vizsgálata alapján kimutattam, hogy a katalizátorok felületén adszorpció vagy kemisorpció csak elhanyagolható mértékben ment végbe, mert a szénlerakódáson kívül az egyéb szennyeződések mennyisége mindkét érintkeztetési módnál csak elenyésző volt.
- 2.1 Megállapítottam, hogy biológiai lebomlást segítő adalékot tartalmazó műanyag hulladékok termikus és katalizátorokkal segített krakkoláskor a biológiai bomlást segítő adalék kedvező hatást fejt ki az illékonytermékek hozamára. A katalizátorok illékonytermék növelő hatását a biolebomlást segítő adalék csak kismértékben rontja.
- 2.2 Kimutattam, hogy a biolebomló kiindulási anyagok krakktermékei S, N, Cl, P, Ca, K, Co, Ti, és Cr szennyeződések tartalmazzak. A katalizátorok alkalmazásával a szennyezőanyag tartalmában jelentős csökkenés érhető el: a kén, klór és foszfortartalom 10 mg/kg alá vihető.

- 3.1 Papír és egyéb szennyezőanyag tartalmú műanyag hulladékok krakkolásakor megállapítottam, hogy a műanyag rész teljes degradációjához a termikus esetekben több idő szükséges, mint amikor papír és egyéb szerves komponensek is jelen vannak. A termo-katalitikus krakkolásakor ez a tendencia megfordul.
- 3.2 Megállapítottam, hogy a papír és egyéb szervesanyag tartalmú kiindulási anyag termo-katalitikus krakkolásakor a termikus eredményekkel összehasonlítva a gázok a CO-tartalma csökken, míg a CO₂ mennyisége ezzel egyidejűleg növekedik.
- 3.3 Igazoltam, hogy a papír és egyéb szervesanyag tartalmú kiindulási anyag krakkolása során a kiindulási anyag oxigéntartalma a folyadéktermékben legnagyobb részben ketonná alakul. Katalizátorok alkalmazásával az aromások és ciklikus komponensek képződése kerül előtérbe. A katalizátorok aromatiszációs reakciókban mutatott szelektivitása a szervesanyag tartalmú kiindulási anyag és a műanyag rész esetében a következő: HZSM-5 > β -zeolit > Y-zeolit > Al(OH)₃ > MoO₃ > NiMo és β -zeolit > HZSM-5 > Y-zeolit > NiMo > Al(OH)₃ > MoO₃.
- 3.4 Megállapítottam, hogy a papír és egyéb szervesanyag tartalmú kiindulási anyagból keletkezett termékek sokkal magasabb szennyezőanyag tartalommal rendelkeznek, mint a műanyag részből kapott frakciók. Az alkalmazott katalizátorok szennyezőanyag-tartalom csökkentő hatékonysága a műanyag kiindulási anyagnál nagyobb, mint a szervesanyag tartalmú kiindulási anyag esetében. Az olajoknál a szennyeződések legnagyobb csökkenése Al(OH)₃ katalizátor alkalmazásával érhető el, mely annak bázikus karakterével függ össze.
- 4.1 Kimutattam, hogy a szakaszos reaktorban a krakkolási kísérleteknél a reaktor szerkezeti anyagát óvó betétpersely alkalmazása sokkal nagyobb mértékben befolyásolja a rendszer hőmérsékleti viszonyait, mint az üres felfűtések esetén. A hőátadási tényező a felfűtési szakaszban, azaz az első pár percben viszonylag magas, később jelentősen lecsökken.
- 4.2 A hőmérséklet-eloszlás becslésére létrehozott modell az üres felfűtési kísérletek esetén kielégítő pontossággal működik: mind a stacioner, mind a dinamikus eltérések viszonylag kis értékűek.
- 5.1 Sikerült szennyezett műanyag hulladékok krackgázaiból 5-10 nm-es átmérővel rendelkező szén-nanocsövet előállítanom, melyet SEM és TEM vizsgálatokkal támasztottam alá.
- 5.2 Kiválasztottam a szén-nanocső konverzió szempontjából legkedvezőbb kiindulási anyagot: a polipropilént. Kimutattam, hogy HDPE kiindulási anyagba poliamid bekeverésével a keletkezett szén-nanocső mennyiségét több, mint másfélszeresére lehet növelni, mivel az ekkor képződő oxidáló atmoszféra a szén-nanocső képződésre nézve kedvező.

5. Alkalmazási területek

A kutatómunkám során elért eredmények nagymértékben hozzájárulnak ahhoz, hogy egy krakküzemben, mivel a megfelelő minőségű kiindulási anyagok rendelkezésre állása nem mindig elégti ki az üzemi kapacitás által szabott igényeket, szennyezett műanyag hulladékok is feldolgozhatóvá váljanak. A kiindulási anyagok körének szélesítéséhez az eredmények információt nyújtanak a szennyezőanyag tartalmú kiindulási anyagokból nyerhető termékösszetételekről és a szennyezőanyag-tartalom csökkentésére is alternatívákat fogalmaznak meg.

A szén-nanocső műanyag hulladékok krakkgázaiból történő előállítása révén csökkenhet az egyébként magas előállítású költségű, ám kiváló mechanikai tulajdonságokat biztosító erősítő anyag előállítási költsége, aminek következtében ez a szálerősítő anyag szélesebb körben válik alkalmazhatóvá.

Publikációk

I) Az értekezéshez tartozó közlemények és előadások listája

1. Idegen nyelven megjelent közlemény

- 1) Norbert Miskolczi, Funda Ateş, **Nikolett Borsodi**: Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts, Part II: contaminants, char and pyrolysis oil properties, *Bioresource Technology* 144, 370-379, IF=4,980 (2011)
- 2) Funda Ateş, Norbert Miskolczi, **Nikolett Borsodi**, Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts, Part I: product yields, gas and pyrolysis oil properties, *Bioresource Technology*, 2013, 133, 443-454, IF=4,980 (2011)
- 3) **N. Borsodi**, N. Miskolczi, I. Lázár, L. Bartha, A. Gerencsér: Hydrocarbon fractions obtained from recycling of waste material, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, Vol. 39, 2011, 51-56.
- 4) N. Miskolczi, W. J. Hall, N. **Borsodi**, P. T. Williams, A. Angyal, A comparison of different analytical techniques (energy dispersive x-ray fluorescent spectrometry, bomb calorimetry combined with ion chromatography and inductively coupled plasma - optical emission spectrometry) for the determination of the bromine and antimony content of samples, *Microchemical Journal*, 2011, 99, 60-66, IF=3,048, (2/2)
- 5) **N. Borsodi**, N. Miskolczi, A. Angyal, A. Gerencsér, I. Lázár, L. Bartha, Environmental saving disposal of contaminated plastics wastes by their pyrolysis, *Chemical Engineering Transaction*, 2011, 24, 1183-1189
- 6) N. Miskolczi, **N. Borsodi**, F. Buyong, A. Angyal, P.T. Williams, Production of pyrolytic oils by catalytic pyrolysis of Malaysian Refuse-derived Fuels in continuously stirred batch reactor, *Fuel Processing Technology*, 2011, 92, 925-932, IF=2,945, (2/0)
- 7) N. Miskolczi, **N. Borsodi**, A. Angyal, F. Buyong, P.T. Williams, Valuable hydrocarbons by pyrolysis of MSW, *Journal of Energy and Power Engineering*, 2011, 4(5), 291-299.

2. Magyar nyelven megjelent közlemény

- 1) **Borsodi Nikolett**, Miskolczi Norbert, Bartha László, Auer Róbert: Kőolaj-finomítói alapanyagok előállítása műanyag és egyéb hulladékok krakkolásával, *Magyar Kémikusok Lapja*, 2013, 10, 297-302

- 2) Miskolczi N., Bartha L., **Borsodi N.**, Műanyag hulladékok: értéktelen „szemét”, vagy értékes másodnyersanyag?, *Műanyag- és Gumiipari Évkönyv*, 2012, 49-53

3. Idegen nyelven megtartott konferencia előadás

- 1) N. Miskolczi, **N. Borsodi**, L. Bartha, In-situ decreasing of contaminants in products of agricultural plastic waste pyrolysis, *International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR)*, 23-26 October, New-Delhi, India, 2013
- 2) N. Miskolczi, **N. Borsodi**, L. Bartha, Effect of the catalyst (HZSM-5 and Ni-Mo-catalysts) grain size to the product yield, composition and contaminants during waste plastic pyrolysis, *Frontiers in Chemistry*, 25-30 August, Yerevan, Armenia, 2013
- 3) **Nikolett Borsodi**, Norbert Miskolczi, Hajnalka Szakács, Vladimir Sedlarik, Pavel Kuharczyk, Recycling of plastic wastes, Pécs, 8th International PhD & DLA Symposium, 2012. 10. 29-30
- 4) **N. Borsodi**, N. Miskolczi, A. Zsemberi, L. Bartha, Two Steps Pyrolysis of Contaminated Waste Plastics, *PYRO 2012 – 19th International Symposium on Analytical and Applied*, May 21-25, Linz, Austria, 2012
- 5) A. Angyal, L. Bartha, N. Miskolczi, **N. Borsodi**, J. Kohán, Hydrocarbon fractions derived from thermal cracking of low halogen containing plastic waste, *Interfaces* 2011, September 28-30, Sopron, Hungary, 2011
- 6) **Nikolett Borsodi**, Norbert Miskolczi, Márta Mudri, László Bartha, Pyrolysis of biodegradable plastic wastes in a batch reactor, *Interfaces* 2011, September 28-30, Sopron, Hungary, 2011
- 7) **Nikolett Borsodi**, Norbert Miskolczi, András Angyal, László Bartha, József Kohán, András Lengyel, Hydrocarbons obtained by pyrolysis of contaminated waste plastics, *International Petroleum Conference*, June 6-8, Bratislava, Slovak Republic, 2011
- 8) N. Miskolczi, **N. Borsodi**, A. Angyal: Utilization possibilities of hydrocarbon fractions obtained by waste plastic pyrolysis, *International Green Energy Conference-VI (IGEC-VI)*, June 5-9, Eskisehir, Turkey (2011)
- 9) **N. Borsodi**, N. Miskolczi, A. Angyal, A. Gerencsér, I. Lázár, L. Bartha: Environmental saving disposal of contaminated plastics wastes by their pyrolysis, *ICheaP-10*, 8-11 May, Florence, Italy (2011)

4. Magyar nyelven megtartott konferencia előadás

- 1) Szentes A., **Borsodi N.**, Miskolczi N., Horváth G., Szén nanocsövek előállítása hulladék műanyagokból, *XVIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, November 22-24, Nagyvárad, Románia, 2012
- 2) Tóth L., **Borsodi N.**, Miskolczi N., Szeifert F., Polietilén termikus krakkolásának matematikai modellezése, *XVIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, November 22-24, Nagyvárad, Románia, 2012
- 3) **Borsodi N.**, Miskolczi N., Bartha L., Fazekas Attila, Szennyezett műanyag hulladékok újrahasznosítása krakkolással és a termékek további hasznosíthatóságának vizsgálata, *XVIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, November 22-24, Nagyvárad, Románia, 2012
- 4) **Borsodi N.**, Miskolczi N., Bartha L., Fazekas Attila, Szennyezett műanyag hulladékok újrahasznosítása krakkolással, *Anyagtudományi konferencia*, November 12-15, Veszprém, 2012
- 5) **Borsodi N.**, Miskolczi N., Bartha L., Szennyezett szilárd hulladékok értékesebb anyagokká történő átalakításának, *Műszaki Kémiai Napok '12*, Április 24-26, Veszprém, 2012

- 6) Bartha L., Miskolczi N., **Borsodi N.**, Szennyezőanyagok szerepe műanyagok krakkolósos újrahasznosításánál, *Siófoki Országos Környezetvédelmi Konferencia és Szakkiállítás*, Szeptember 20-22, Siófok, 2011
- 7) **Borsodi Nikolett**, Miskolczi Norbert, Lázár Ildikó, Bartha László, Gerencsér Anita, Szénhidrogénfrakciók előállítása hulladékok újrahasznosításával, *Mobilitás és környezet konferencia*, Augusztus 28-31, Veszprém, 2011
- 8) **Borsodi N.**, Miskolczi N., Mudri M., Angyal A., Bartha L.: „Biológiai úton lebomló műanyag-hulladékok” krakkolása szakaszos reaktorban, *Műszaki Kémiai Napok '11*, Veszprém, *Április 27-29* (2011)
- 9) I. Lázár, N. **Borsodi, N.** Miskolczi, A. Angyal, A. Gerencsér, L. Bartha: Szénhidrogénfrakciók előállítása szennyezett műanyag-hulladékok krakkolásával, *Műszaki Kémiai Napok '11*, Veszprém, *Április 27-29* (2011)
- 10) **Borsodi N.**, Lengyel A., Miskolczi N., Angyal A., Kohán J.: Kenőolajjal szennyezett műanyag hulladék enyhe pirolízise, *16. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, November 11-14, Kolozsvár, Románia (2011)
- 11) Angyal A., Csukás B., Varga M., Bartha L., Miskolczi N., Balogh S. **Borsodi N.**: Műanyag hulladékok krakkolásának szimulációja közvetlen számítógépes leképezéssel, *16. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, November 11-14, Kolozsvár, Románia (2011)
- 12) **Borsodi N.**, Lengyel A., Miskolczi N., Angyal A., Kohán J.: Szennyezett műanyag-hulladékok pirolízise során nyert szénhidrogén-frakciók szennyezőanyag-tartalmának csökkentése, *Műszaki Kémiai Napok 2010, április 26-29, Veszprém* (2010)
- 13) Angyal András, Varga Mónika, Balogh Sándor, Bartha László, Miskolczi Norbert, Csukás Béla, **Borsodi Nikolett**: Csőrektorban végzett polipropilén hulladék krakkolásának modellezése közvetlen számítógépi leképezéssel, *Műszaki Kémiai Napok 2010, április 26-29, Veszprém* (2010)

II) Az értekezéshez szorosan nem-tartozó közlemények és előadások listája

- 1) Szakács H., **Borsodi N.**, Nagy R., Varga Cs., Miskolczi N., Bartha L., Új típusú kompatibilizáló adalékok felhasználása PET palack regnanulátumból készített polimer blend mechanikai tulajdonságának javítására, *Műanyag és Gumi*, 2012, 49 (3), 91-95

THESIS OF PhD DISSERTATION

**PRODUCTION OF HYDROCARBON FRACTIONS BY PYRO-
LYSIS OF SOLID WASTES AND UPGRADING THE PROD-
UCTS**

NIKOLETT BORSODI
M.Sc. IN CHEMICAL ENGINEERING

SUPERVISOR:
DR. MISKOLCZI NORBERT

UNIVERSITY OF PANNONIA
INSTITUTIONAL DEPARTMENT OF MOL HYDROCARBON AND COAL
PROCESSING

VESZPRÉM
2014

1. Introduction

Plastics are one of the most important structural materials of our life. Demand for these materials is more and more, and with the increasing consumption of plastics a huge amount of waste is produced. Nowadays more than 12% of municipal solid waste is composed of plastics. That means a very high growth: namely, this value was in the '60s below 1%. It is also evident that growing population and GDP are driven to the increase of the waste amounts. According the estimations in the OECD countries 1% growth in the GDP affects 0.7% increment in the amount of municipal solid waste.

For disposal of plastic wastes there is no acceptable alternative at the moment. However, there are worldwide efforts made to recycling or utilization so much of these wastes as possible. Pyrolysis is the mostly known kind of chemical recycling. In this process at elevated temperatures the macromolecules of plastics degrade to different hydrocarbons. Products could be utilized primarily in the petroleum or petrochemical industry. In mild pyrolysis polyethylene is the most preferred raw material. By pyrolysis of this polymer primarily aliphatic hydrocarbon fractions could be reached. Thus, thermal decomposition of polyethylene is very widely investigated. Nevertheless, if the raw material contains besides the carbon and hydrogen atoms also heteroatoms (e.g. chlorine, nitrogen, oxygen, metals, etc.) they can appear in the products as contaminations. Generally, these contaminants cause problems (corrosion, catalyst poisoning) during utilization. Therefore nowadays main direction of the pyrolysis studies constitutes production of high grade fractions from contaminated or heteroatom containing raw materials. For this purpose more methods have been developed. These methods could be grouped according to the time: in which phase of the pyrolysis process the treatment occurs (before; during or “in-situ”; or after the pyrolysis). In this research the concentration of contaminations was decreased in pyrolysis products derived from plastic containing wastes or it was shifted their distribution in the different fractions. The main aim of this work was to investigate the efficiency of these methods that are already successfully applied by pyrolysis model plastic mixtures, for real waste materials. Namely, composition, properties and homogeneity of plastic wastes differs from pure raw materials; therefore efficiency of the applied methods can also show a great difference.

To reduce the number of experiments computational models were developed for estimating the changing of product yields and temperature distribution of the system.

Pyrolysis products could be primarily utilized in the petroleum industry because they are similar to the streams of a refinery. In this thesis the alternatives for utilization of pyrolysis products in the petroleum industry and nanotechnology were also investigated.

2. Objectives

After overviewing the results of the literature it was determined that at the moment is most limit of the scale-up of pyrolysis technologies the low product quality. Therefore the main aim of this experimental work was to study the methods applied for contaminant reduction. In the research waste fractions derived from the Hungarian municipal solid wastes were used as raw material. These wastes

contained contaminations at the surface or in their material. Pyrolysis of these materials and the composition and properties of the generated product fractions was also analyzed. In the municipal solid waste there are more contaminated components present. Therefore it was aimed to analyze all of these different distinct fractions. The knowledge of this information could be useful by the estimation of the product yields and compositions because commonly the composition of the municipal plastic waste is very complex and inhomogeneous. Thus, in this thesis a very wide scale of raw materials was examined to reach real realistic information about the products. The efficiency of different methods (before, in-situ and after treatment) and treating materials (catalysts and adsorbents) was also compared in terms of reduction of concentration of contaminants in the products.

Since the products derived from degradation of contaminated waste fractions are usually corrosive, the structural material of the unit is a key parameter in the pyrolysis technology. For the protection of the reactor's material an inset could be used. However, the inset is capable to protect the reactor against corrosion and in case of need it could be changed, causes in the same time in the heat transport significant changes. By the calculation of coefficients of thermal conductivity, determination of temperature distribution and integration these parameters in a computational model the changes in the product composition could easier predicted and planned. Thus, the number of the experiments are needed could be reduced.

An alternative for utilization of the gaseous pyrolysis products is production of carbon-nanotubes (MWCNT). MWCNT is a widely used reinforcement in plastic composites that has positive effect on the mechanical properties. Disadvantage of the carbon-nanotube reinforcements is their high price. Thus, in this thesis carbon-nanotubes were produced from hydrocarbon gases generated in pyrolysis of contaminated plastics. Relationship between composition of raw material and MWCNT yields was investigated. Products were analyzed by SEM and TEM analysis.

3. Methods

In the pyrolysis experiments depending on the availability of raw materials and the demand for the amount of products batch and continuous reactors were also used. Two batch reactors were applied: reactors with 2000 cm³ and with 450cm³ volumes. The two continuous horizontal tube reactors were developed at the MOL Departement of Hydrocarbon & Coal Processing. One of the continuous reactors was electrically heated and had 0.5-1.0 kg/h capacity. The other was a scaled-up version with 5-10 kg/h capacity and gas heating.

Products were analyzed with standardized methods (density, distillation properties, nitrogen-, sulphur- and halogen content, viscosity, heating value, ash content, etc.) and also with gas-chromatography, infrared-spectroscopy, energy dispersive X-Ray fluorescent spectrometry and other non-standardized analytical methods.

4. New scientific results

- 1.1 It was verified that according the changed flow conditions the vapor phase contact of the catalyst resulted less residue compared to the liquid phase contact in case of thermal pyrolysis.
- 1.2 It was demonstrated that the catalyst had mainly effect on the sulphur, nitrogen, chlorine and phosphorous content of the liquid products. Most effective in sulphur reduction in the liquids by both contacting methods were the Ni-W and Y-zeolite catalysts. In chlorine and nitrogen reduction HZSM-5 had great effect, while the phosphorous content could be mostly decreased by using Ni-Mo and Ni-W catalyst. Contaminant reduction of the two different contacting methods had similar efficiency.
- 1.3 According surface analysis of the catalysts it was established that on the surface of the catalyst adsorption and chemisorption were only negligible. Namely, the amount of other contaminations besides the carbon deposition was very slight.
- 2.1 It was pointed out that during thermal and thermo-catalytic pyrolysis of biodegradable plastic wastes the biodegrading additive had a positive effect on the volatile product yield. The increasing effect of the catalyst on the volatile product yield was only slightly deteriorated by the biodegrading additives.
- 2.2 It was proved that the products reached by pyrolysis of biodegradable plastic wastes contained S, N, Cl, P, Ca, K, Co, Ti, and Cr contaminations. By applying catalysts the concentration of contaminants could be significantly reduced: sulphur, chlorine and phosphorous content decreased below 10 mg/kg.
- 3.1 It was established that during pyrolysis of paper and other organic compounds containing plastic wastes and only plastic wastes for the total thermal pyrolysis of the raw material was more time needed in case of the plastic waste compared to the organic compounds containing waste material. By thermo-catalytic pyrolysis this tendency was contrary.
- 3.2 It was pointed out that by applying catalysts CO-content was lower, while CO₂ concentration increased in the gases reached in pyrolysis of organic compounds containing plastic wastes compared to the thermal pyrolysis.
- 3.3 It was verified that during pyrolysis of organic compounds containing plastic waste most part of the oxygen content of the raw material appeared in the liquid products in form of ketones. By using catalysts forming of aromatics and naphtenes was much more significant. Selectivity of the catalysts for aromatic formation was the following: HZSM-5 > β -zeolite > Y-zeolite > Al(OH)₃ > MoO₃ > NiMo and β -zeolite > HZSM-5 > Y-zeolite > NiMo > Al(OH)₃ > MoO₃ in case of organic compounds containing and only plastic waste raw materials, respectively.

- 3.4 It was concluded that products generated during pyrolysis of organic compounds containing plastic waste contain contaminants in higher concentrations compared to those derived from only plastic pyrolysis. The contaminant reducing efficiency of the applied catalysts was higher in case of the plastic waste compared to the organic compounds containing raw material. In the oils higher contaminant reduction could be reached by applying $\text{Al}(\text{OH})_3$. That was caused by the basic character of this material.
- 4.1 It was demonstrated that the inset used for protecting the structural material of the batch reactor have greater effect on the temperature conditions during pyrolysis than during the empty heating experiments. The value of the coefficient of heat transfer was relatively high in the heating period (e.g. in the first minutes) but later showed significant decrease.
- 4.2 The computational model for estimating the temperature distribution had in case of the empty heating an acceptable accuracy: both the stationary and dynamic differences were relatively low.
- 5.1 Carbon nanotubes with 5-10 nm diameters were successfully produced from pyrolysis gases derived from contaminated plastic wastes. It was also verified with TEM and SEM analysis.
- 5.2 The most advantageous raw material in terms of MWCNT formation was also selected: it was the polypropylene. It was determined that blending polyamide in the HDPE raw material results more than 50% increment in carbon-nanotubes yield could be reached because of the oxidizing atmosphere which has a positive effect of carbon-nanotube formation.

5. Application areas

In case of most pyrolysis technologies the capacity of the plant must be reduced because of the absence of availability of proper raw materials. The results of this thesis could give alternatives to solving this problem by recycling also contaminated waste plastic streams in the pyrolysis plants. In terms of widening the spectra of the raw materials this work contains important information about the composition and contaminants of the products generated during pyrolysis of contaminated raw materials. It also demonstrates some alternatives for upgrading the products.

By production carbon-nanotubes from plastic wastes a significant decrease in the manufacturing costs of this reinforcement could be reached. Namely, the most limit of the application of this material that provides excellent mechanical properties for polymer blends is their high price. Using wastes for producing MWCNT could be widened the application area of this material.

Publications

Papers in periodicals in English language

- 1) Norbert Miskolczi, Funda Ateş, **Nikolett Borsodi**: Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts, Part II: contaminants, char and pyrolysis oil properties, *Bioresource Technology* 144, 370-379, IF=4,980 (2011)
- 2) Funda Ateş, Norbert Miskolczi, **Nikolett Borsodi**, Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts, Part I: product yields, gas and pyrolysis oil properties, *Bioresource Technology*, 2013, 133, 443-454, IF=4,980 (2011)
- 3) **N. Borsodi**, N. Miskolczi, I. Lázár, L. Bartha, A. Gerencsér: Hydrocarbon fractions obtained from recycling of waste material, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, Vol. 39, 2011, 51-56.
- 4) N. Miskolczi, W. J. Hall, N. **Borsodi**, P. T. Williams, A. Angyal, A comparison of different analytical techniques (energy dispersive x-ray fluorescent spectrometry, bomb calorimetry combined with ion chromatography and inductively coupled plasma - optical emission spectrometry) for the determination of the bromine and antimony content of samples, *Microchemical Journal*, 2011, 99, 60-66, IF=3,048, (2/2)
- 5) **N. Borsodi**, N. Miskolczi, A. Angyal, A. Gerencsér, I. Lázár, L. Bartha, Environmental saving disposal of contaminated plastics wastes by their pyrolysis, *Chemical Engineering Transaction*, 2011, 24, 1183-1189
- 6) N. Miskolczi, **N. Borsodi**, F. Buyong, A. Angyal, P.T. Williams, Production of pyrolytic oils by catalytic pyrolysis of Malaysian Refuse-derived Fuels in continuously stirred batch reactor, *Fuel Processing Technology*, 2011, 92, 925-932, IF=2,945, (2/0)
- 7) N. Miskolczi, **N. Borsodi**, A. Angyal, F. Buyong, P.T. Williams, Valuable hydrocarbons by pyrolysis of MSW, *Journal of Energy and Power Engineering*, 2011, 4(5), 291-299.

Papers in periodicals in Hungarian language

- 1) **Borsodi Nikolett**, Miskolczi Norbert, Bartha László, Auer Róbert: Kőolaj-finomítói alapanyagok előállítása műanyag és egyéb hulladékok krakkolásával, *Magyar Kémikusok Lapja*, 2013, 10, 297-302
- 2) Miskolczi N., Bartha L., **Borsodi N.**, Műanyag-hulladékok: értéktelen „szemét”, vagy értékes másodnyersanyag?, *Műanyag- és Gumiipari Évkönyv*, 2012, 49-53

Conference proceedings in English language

- 1) N. Miskolczi, **N. Borsodi**, L. Bartha, In-situ decreasing of contaminants in products of agricultural plastic waste pyrolysis, *International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR)*, 23-26 October, New-Delhi, India, 2013
- 2) N. Miskolczi, **N. Borsodi**, L. Bartha, Effect of the catalyst (HZSM-5 and Ni-Mo-catalysts) grain size to the product yield, composition and contaminants during waste plastic pyrolysis, *Frontiers in Chemistry*, 25-30 August, Yerevan, Armenia, 2013
- 3) **Nikolett Borsodi**, Norbert Miskolczi, Hajnalka Szakács, Vladimir Sedlarik, Pavel Kuharczyk, Recycling of plastic wastes, Pécs, 8th International PhD & DLA Symposium, 2012. 10. 29-30
- 4) **N. Borsodi**, N. Miskolczi, A. Zsemberi, L. Bartha, Two Steps Pyrolysis of Contaminated Waste Plastics, *PYRO 2012 – 19th International Symposium on Analytical and Applied*, May 21-25, Linz, Austria, 2012
- 5) A. Angyal, L. Bartha, N. Miskolczi, **N. Borsodi**, J. Kohán, Hydrocarbon fractions derived from thermal cracking of low halogen containing plastic waste, *Interfaces* 2011, September 28-30, Sopron, Hungary, 2011

- 6) **Nikolett Borsodi**, Norbert Miskolczi, Márta Mudri, László Bartha, Pyrolysis of biodegradable plastic wastes in a batch reactor, *Interfaces* 2011, September 28-30, Sopron, Hungary, 2011
- 7) **Nikolett Borsodi**, Norbert Miskolczi, András Angyal, László Bartha, József Kohán, András Lengyel, Hydrocarbons obtained by pyrolysis of contaminated waste plastics, *International Petroleum Conference*, June 6-8, Bratislava, Slovak Republic, 2011
- 8) N. Miskolczi, **N. Borsodi**, A. Angyal: Utilization possibilities of hydrocarbon fractions obtained by waste plastic pyrolysis, *International Green Energy Conference-VI (IGEC-VI)*, June 5-9, Eskisehir, Turkey (2011)
- 9) **N. Borsodi**, N. Miskolczi, A. Angyal, A. Gerencsér, I. Lázár, L. Bartha: Environmental saving disposal of contaminated plastics wastes by their pyrolysis, *ICheaP-10*, 8-11 May, Florence, Italy (2011)

Conference proceedings in Hungarian language

- 1) Szentés A., **Borsodi N.**, Miskolczi N., Horváth G., Szén nanocsövek előállítása hulladék műanyagokból, *XVIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, November 22-24, Nagyvárad, Románia, 2012
- 2) Tóth L., **Borsodi N.**, Miskolczi N., Szeifert F., Polietilén termikus krakkolásának matematikai modellezése, *XVIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, November 22-24, Nagyvárad, Románia, 2012
- 3) **Borsodi N.**, Miskolczi N., Bartha L., Fazekas Attila, Szennyezett műanyag hulladékok újrahasznosítása krakkolással és a termékek további hasznosíthatóságának vizsgálata, *XVIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, November 22-24, Nagyvárad, Románia, 2012
- 4) **Borsodi N.**, Miskolczi N., Bartha L., Fazekas Attila, Szennyezett műanyag hulladékok újrahasznosítása krakkolással, *Anyagtudományi konferencia*, November 12-15, Veszprém, 2012
- 5) **Borsodi N.**, Miskolczi N., Bartha L., Szennyezett szilárd hulladékok értékesebb anyagokká történő átalakításának, *Műszaki Kémiai Napok '12*, Április 24-26, Veszprém, 2012
- 6) Bartha L., Miskolczi N., **Borsodi N.**, Szennyezőanyagok szerepe műanyagok krakkolós újrahasznosításánál, *Siófoki Országos Környezetvédelmi Konferencia és Szakkiállítás*, Szeptember 20-22, Siófok, 2011
- 7) **Borsodi Nikolett**, Miskolczi Norbert, Lázár Ildikó, Bartha László, Gerencsér Anita, Szénhidrogén frakciók előállítása hulladékok újrahasznosításával, *Mobilitás és környezet konferencia*, Augusztus 28-31, Veszprém, 2011
- 8) **Borsodi N.**, Miskolczi N., Mudri M., Angyal A., Bartha L.: „Biológiai úton lebomló műanyag hulladékok” krakkolása szakaszos reaktorban, *Műszaki Kémiai Napok '11*, Veszprém, Április 27-29 (2011)
- 9) I. Lázár, N. **Borsodi N.**, Miskolczi, A. Angyal, A. Gerencsér, L. Bartha: Szénhidrogénfrakciók előállítása szennyezett műanyag hulladékok krakkolásával, *Műszaki Kémiai Napok '11*, Veszprém, Április 27-29 (2011)
- 10) **Borsodi N.**, Lengyel A., Miskolczi N., Angyal A., Kohán J.: Kenőolajjal szennyezett műanyag hulladék enyhe pirolízise, *16. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, November 11-14, Kolozsvár, Románia (2011)
- 11) Angyal A., Csukás B., Varga M., Bartha L., Miskolczi N., Balogh S. **Borsodi N.**: Műanyag hulladékok krakkolásának szimulációja közvetlen számítógépes leképzéssel, *16. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, November 11-14, Kolozsvár, Románia (2011)
- 12) **Borsodi N.**, Lengyel A., Miskolczi N., Angyal A., Kohán J.: Szennyezett műanyag hulladékok pirolízise során nyert szénhidrogén-frakciók szennyezőanyag tartalmának csökkentése, *Műszaki Kémiai Napok 2010, április 26-29, Veszprém* (2010)

- 13) Angyal András, Varga Mónika, Balogh Sándor, Bartha László, Miskolczi Norbert, Csukás Béla, **Borsodi Nikolett**: Csőrektorban végzett polipropilén hulladék krakkolásának modellezése közvetlen számítógépi leképezéssel, *Műszaki Kémiai Napok 2010, április 26-29, Veszprém* (2010)

Papers in periodicals not closely related to the thesis

- 1) Szakács H., **Borsodi N.**, Nagy R., Varga Cs., Miskolczi N., Bartha L., Új típusú kompatibilizáló adalékok felhasználása PET palack regranulátumból készített polimer blend mechanikai tulajdonságának javítására, *Műanyag és Gumi*, 2012, 49 (3), 91-95.