

Miskolci Egyetem

Anyag- és Vegyészmérnöki Kar

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

A doktori iskola vezetője: Prof. Dr. Mertinger Valéria



Műanyag hulladékok pirolízise folyékony üzemanyag előállítása céljából

Tézisfüzet

Készítette:

Hegedüs Balázs

Tudományos témavezető:

Prof. Dr. Palotás Árpád Bence

Dr. Dobó Zsolt

Miskolc

2025.

1. Bevezetés

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

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

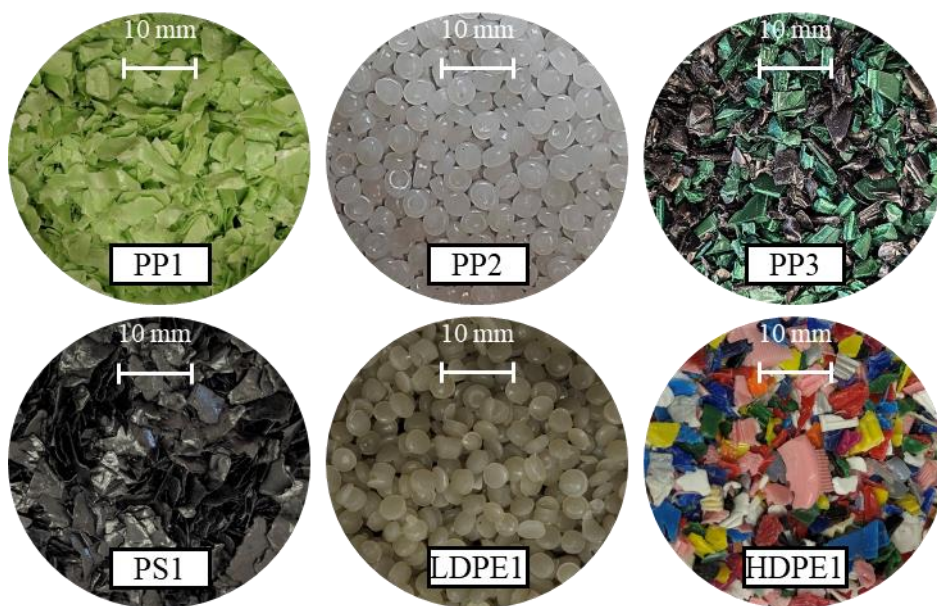
A kutatómunkám másodlagos célja a pirolízis önfenntarthatóságának vizsgálata. A pirolízis során, különösen a PP és PE anyagok felhasználásával nagy mennyiségű és jó minőségű éghető gáz nyerhető. Egy félüzemi, folyamatos üzemű reaktort használva kísérleteimmel a gázhozam minőségét és arányát vizsgáltam 525 és 650 °C között különböző hőmérsékleteken. A mérések során bebizonyosodott, hogy lehetséges olyan mennyiségű és minőségű gázhozam elérése, mely teljes mértékben képes fedezni a hőbontás energiaigényét. A hőmérséklet növelése ugyanakkor a folyékony termék minőségi romlását is eredményezi, üzemanyag célú felhasználás tekintetében.

2. Alkalmazott anyagok és vizsgálati módszerek

2.1. Alapanyagok

2.1.1. Felhasznált műanyag hulladékok

A szakirodalom is alátámasztja, hogy az üzemanyag célú műanyagpirolízishez a legalkalmasabb alapanyagok a PP, PS, LDPE és a HDPE, ezért ezeket az anyagokat alkalmaztam méréseim során. Fontosnak tartottam továbbá, hogy a kísérleteimhez műanyag hulladékot, illetve műanyag hulladékból előállított granulátumot használjak, mivel a kutatásom elsősorban a hulladékok alternatív hasznosítását célozza. A fő, B2-jelölésű kísérletsorozat, és a folyamatos üzemű reaktorral végzett kísérletek során alkalmazott alapanyagokat az 1. ábra szemlélteti.

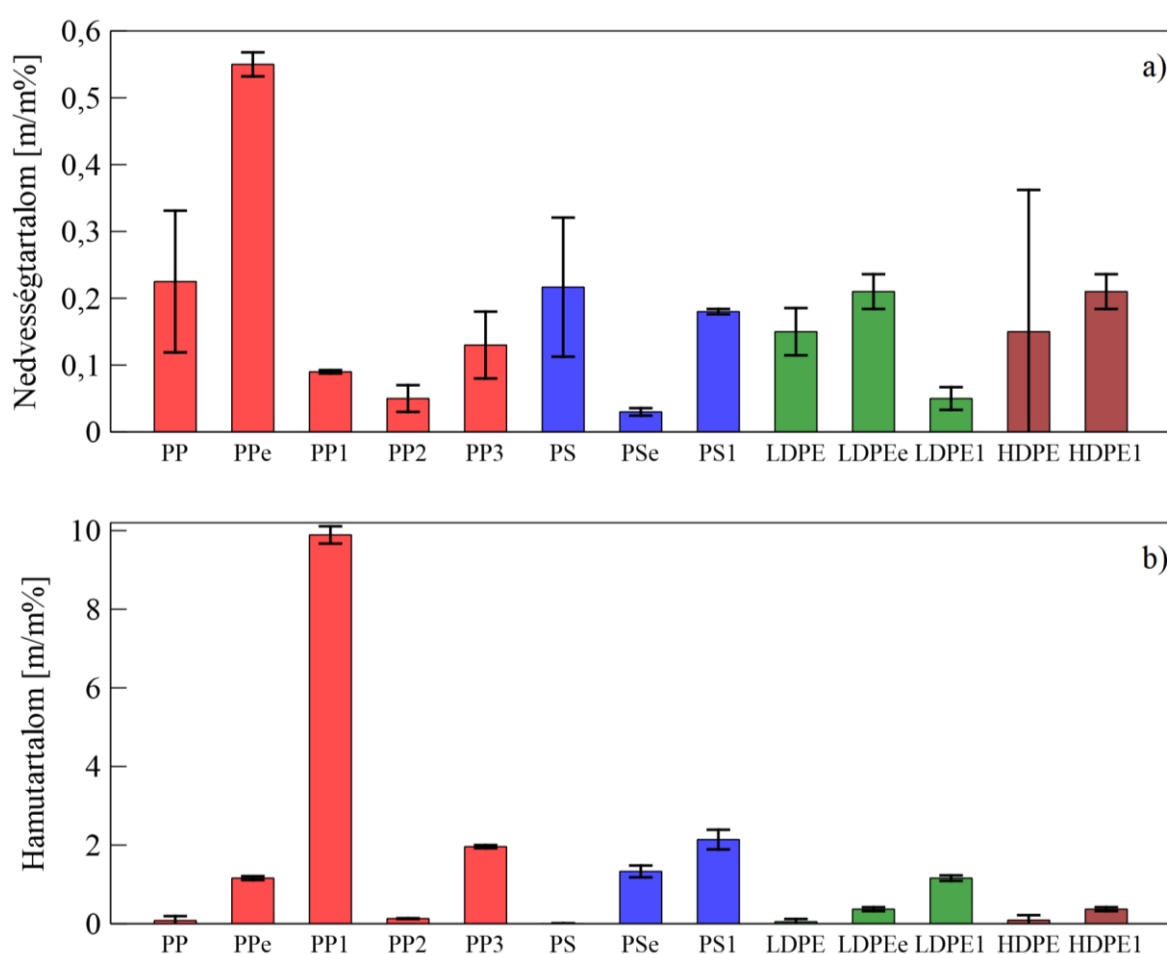


1. ábra A kísérletek során alkalmazott alapanyagok.

A PP1 és PS1 pehelyszerű, darált elektronikai alkatrész tálcákból, a PP2 és az LDPE1 műanyag hulladékokból előállított regranulátumból, a PP3 és a HDPE1 pedig darált lakossági műanyag hulladékból származott. A granulátumok esetén egyértelmű a műanyag típus meghatározása, a közvetlenül használati tárgyakkól származó alapanyagok esetén viszont a környezetvédelmi termékjelek segítségével lehetett azonosítani az anyagokat.

A pirolízis esetén, főleg a kihozatali értékeket befolyásolhatja az alapanyagok nedvesség-, hamu- és illóanyagtartalma, ugyanis ezek előrevetítik a várható illékony és szilárd termékek

arányát. A szakirodalomban megtalálhatók ezek a tulajdonságok [1–5], ugyanakkor azok általában tiszta anyagokra vonatkoznak. Az irodalmi értékek összehasonlítását az elvégzett nedvesség- és hamutartalom mérések eredményeivel a 2. ábra tartalmazza, az illóanyagtartalmakat pedig a TG és DTG görbéket tartalmazó 3. ábra mutatja be. A 2. ábra PP, PS, LDPE és HDPE elemei feletti oszlopok az irodalmi értékeket, az „e”-betűvel ellátott jelzések a B1-es jelölésű előkísérletek során használt, a számozott jelölések pedig a B2-es kísérletsorozatnál, valamint a folyamatos üzemű reaktorral végzett kísérleteknél felhasznált anyagok értékeit mutatják be.

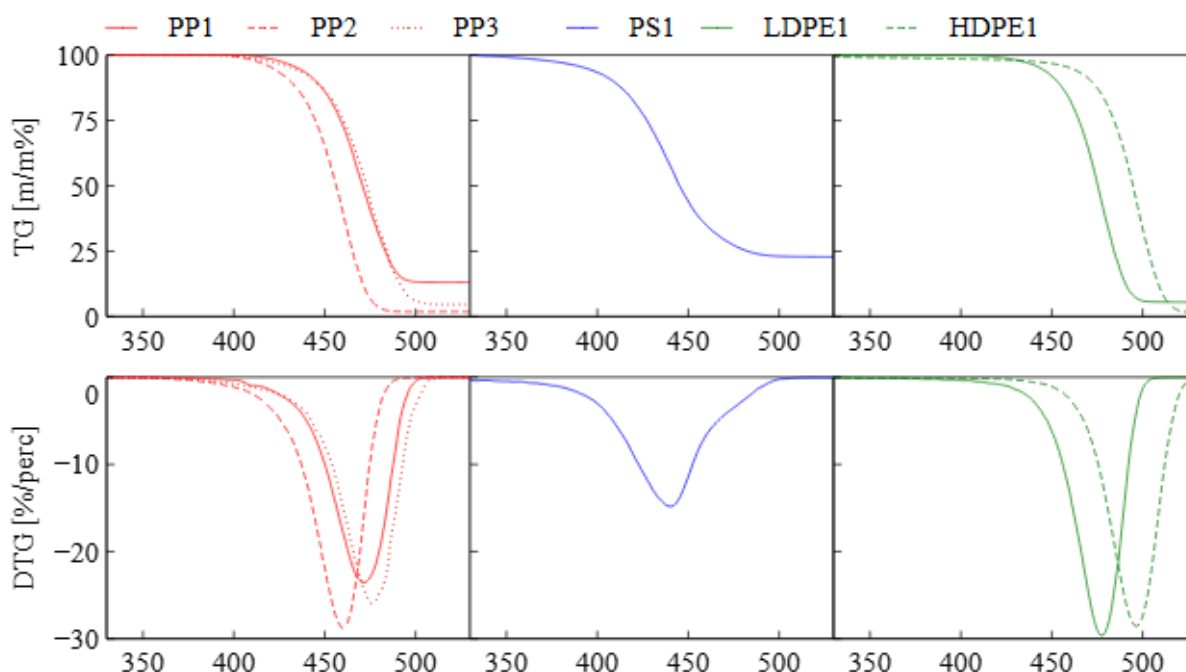


2. ábra Nedvesség- (a) és hamutartalom (b) irodalmi [1–5] és általam mért értékeinek összehasonlítása.

Nedvességtartalom esetén ezen anyagoknál kis mennyiségű tapadó nedvesség van jelen. Ezek szinte elhanyagolható különbséget mutatnak, ugyanakkor a hamutartalom esetében jóval nagyobb különbségek fedezhetők fel az szakirodalomból származó „tiszta” anyag értékek és a műanyag hulladékok között. A megnövekedett hamutartalom származhat szennyeződésekből is,

ugyanakkor nagyobb valószínűséggel a pirolízis szempontjából inert, festék- vagy töltőanyagok okozzák a jelenséget. Ez a kinyerhető olaj és gáz minőségét szignifikánsan nem, ellenben a pirolízis kokszt minőségét befolyásolja. A hamutartalom tekintetében kiemelkedik a PP1, PP3 és PS1. A PP1 és PS1 esetében vékony, pehelyszerű festett anyagokról van szó, ahol elsősorban éghető festékanyag lehet felelős a nagy hamutartalomért, a PP3 minta esetében pedig inert töltőanyag okozza az eltérést.

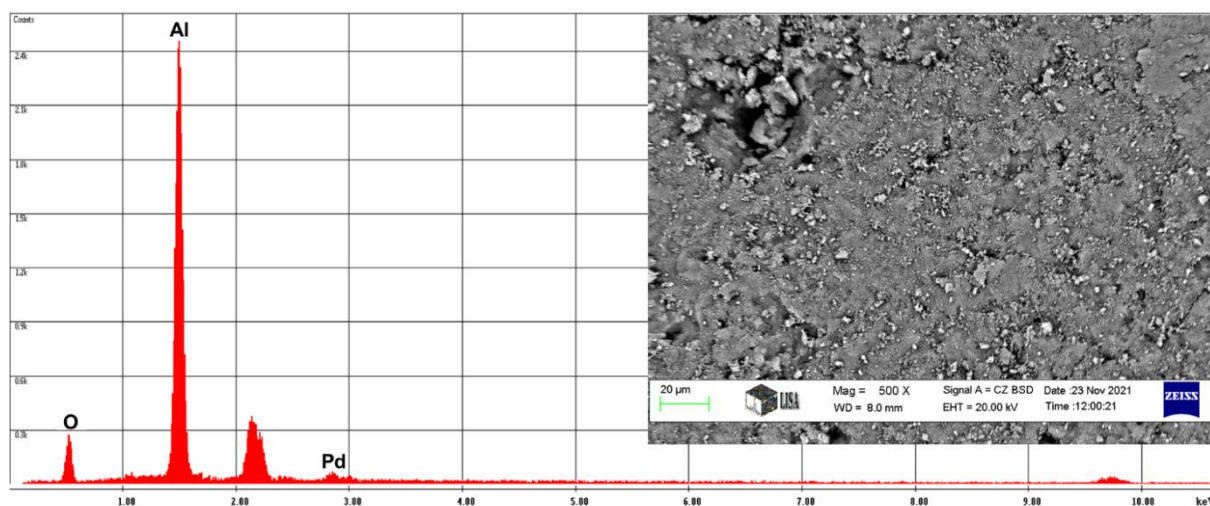
A vizsgált négy anyagtípus esetén a polimerláncok termikus degradációja 330 és 530 °C között megy végbe, így csak ez a hőmérséklettartomány került ábrázolásra (3. ábra). A TG görbék alapján a PP1 és PS1 anyagok 87,28 és 78,07 m/m% illóanyagtartalommal rendelkeznek, ami alátámasztja, hogy éghető, de pirolízis szempontjából inert adalékanyagot tartalmaznak, hasonlóan az LDPE1 anyaghoz. Az azonos alapanyag típusok esetén elmondható, hogy a bomlási folyamatok forrástól függetlenül közel azonos hőmérsékleten kezdődnek és fejeződnek be, ami alapján feltételezhető, hogy a nyerhető folyékony és gáz fázisú termékek minősége is hasonlóságot mutathat. Nagyobb különbség az LDPE1 és HDPE1 között van. Ezek azonos monomerből előállított műanyagok, ugyanakkor az LDPE számos elágazást tartalmazó molekulaszerkezete kisebb termikus stabilitást eredményez az egyenes molekulaláncokból álló HDPE-vel szemben, ami kihatással lehet a keletkező szénhidrogének minőségére.



3. ábra A felhasznált anyagok TG és DTG görbéi.

2.1.2. Alkalmazott katalizátor

A pirolízis olajok olefintartalmának csökkentéséhez hidrogénezést alkalmaztam. Ehhez egy 3 g/kg névleges Pd tartalmú katalizátort (K1) használtam. A katalizátor jellemzéséhez szükséges SEM felvétel és EDS spektrum (4. ábra) elkészítésében a Miskolci Egyetem AVK-FKNI részéről Kovács Árpád, míg a BET fajlagos felület mérések esetén Miskolci Egyetem AVK-MI részéről Ferenczi Tibor segített. A katalizátorról megállapítható volt, hogy alumínium-oxid hordozóval rendelkezik, valamint az EDS spektrumon látható egy határozott Pd csúcs is. Több helyen mérve a szoftveres meghatározás átlagos 6,43 m/m% Pd tartalmat mutatott. A SEM felvétel alapján nagy fajlagos felület feltételezhető, amit alátámaszt a BET meghatározásból származó 111,1 m²/g érték.



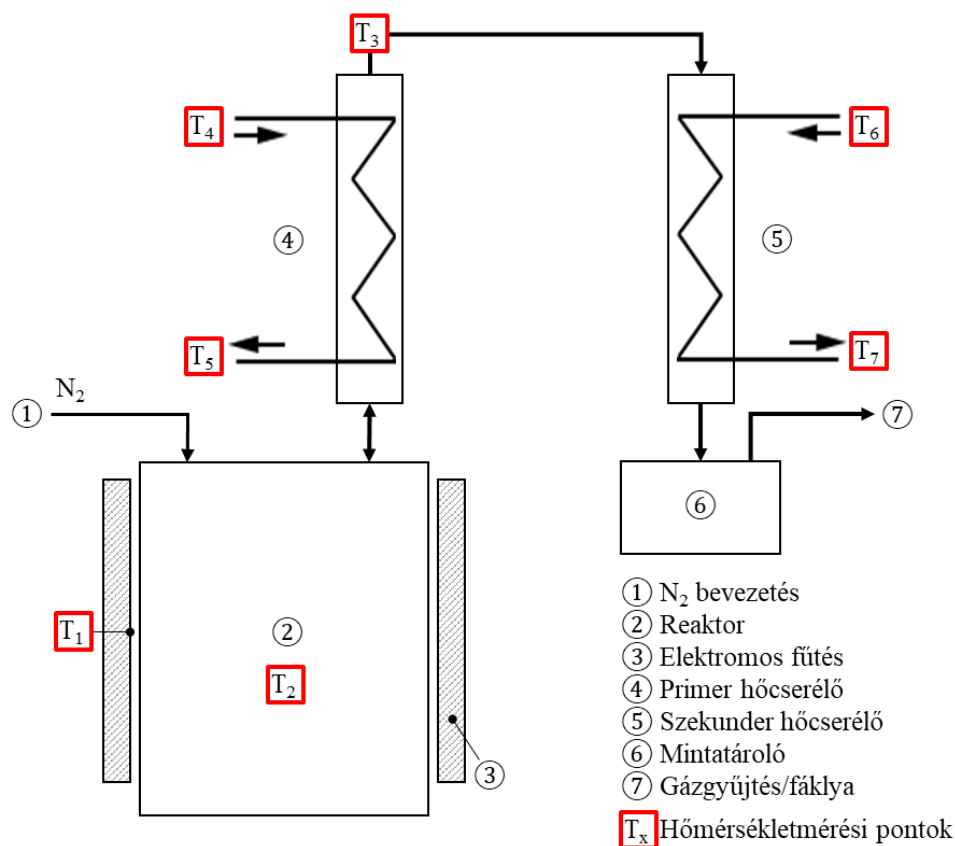
4. ábra A felhasznált katalizátor SEM felvétele és a hozzá tartozó EDS spektrum.

2.2. Kísérletek és kísérleti berendezések

2.2.1. Szakaszos üzemű pirolízis reaktor

Kutatómunkám meghatározó berendezése a Miskolci Egyetem Energia-, Kerámia- és Polimertechnológiai Intézetében található, rozsdamentes acélból készült, szakaszos üzemű reaktor (5. ábra). A 2,25 dm³ befogadó képességű acél reaktor (2) ~1 kW teljesítményű elektromos fűtéssel rendelkezik (3). Működés során az alapanyag reaktortérbe helyezése után a reaktor (2) lezárásra kerül. A gáztömörség biztosításához a reaktor és annak fedele között grafit tömítőgyűrű helyezkedik el. A rendszerben levő levegő eltávolításához inert gázos öblítés

alkalmazható. Ehhez a fedélen kialakításra került egy bevezető szelep (1). A rendszerhez két hőcserélő tartozik.



5. ábra A szakaszos üzemű reaktor felépítése.

A primer hőcserélő (4) hőmérséklete (T_4 - T_5) állítható térfogatáramú és hőmérsékletű levegővel szabályozható. A hőcserélővel lehetőség nyílik a szénhidrogén termékek megoszlásának irányítására azáltal, hogy a nagyobb molekulatömegű, nagyobb forrásponttal rendelkező komponenseket kondenzálni lehet ezen a szakaszon, így azok visszatérnek a reaktorba, ahol további krakkoláson mennek keresztül. A vízhűtéses szekunder hőcserélő (5) feladata ezzel szemben a szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú szénhidrogének kondenzálása, melyek olaj formájában gyűlnek össze az alatta elhelyezkedő mintatároló edényben (6). A szekunder hőcserélő (5) megfelelő hőmérsékletét (T_6 - T_7) egy zártkörű vízkeringtető rendszer biztosítja. A szobahőmérsékleten gáz halmazállapotú szénhidrogének a mintagyűjtő edényből eltávozva gázszákban gyűjthetők későbbi elemzés érdekében, vagy biztonságosan fáklyázhatók (7). A kutatás során több kísérletsorozatot is végrehajtottam a

berendezéssel, melyek B1 és B2 jelöléssel szerepelnek a disszertációmban. A kísérletsorozatok során készített minták jelöléseit az 1. táblázat foglalja össze.

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

Jelölés	Alapanyagösszetétel [m/m%]				Alapanyag	Megjegyzés
	PP	PS	LDPE	HDPE		
B1PP	100	-	-	-	PPe	
B1PS	-	100	-	-	PSe	
B1LDPE	-	-	100	-	LDPEe	
B1HDPE	-	-	-	100	HDPE1	
B1MIX1	45,5	20	20,5	14		Magyar termelési statisztikák alapján
B1MIX2	56,88	-	25,62	17,5		Magyar termelési statisztikák alapján, PS nélkül
B1MIX2H	-	-	-	-		B1MIX2 benzínfrakciója hidrogénezve
B2PP	100	-	-	-	PP1	
B2PS	-	100	-	-	PS1	
B2LDPE	-	-	100	-	LDPE1	
B2HDPE	-	-	-	100	HDPE1	
B2LDPEg350	-	-	100	-		B2LDPE 350 °C-on hidrogénezve
B2LDPEg210	-	-	100	-		B2 LDPE 210 °C-on hidrogénezve
B2MIX1	-	-	-	-		B2PP, B2PS, B2LDPE és B2HDPE benzínfrakciójának 25-15-40-20 V/V% arányú keveréke
B2MIX1h	-	-	-	-		B2MIX1 210 °C-on hidrogénezve
B2MIX1k	-	-	-	-		B2MIX1 és B2MIX1h 20-80 V/V% arányú keveréke
B2MIX1k+	-	-	-	-		B2MIX1k 10% etanol hozzáadását feltételező keveréke

A két sorozat között a legnagyobb eltérés a reaktorba adagolt alapanyag mennyiség volt. Az első, B1-es jelölésű sorozat esetén minden alkalommal 150 g, a B2-es sorozat esetén ~200-330 g műanyag hulladék került feldolgozásra mérésenként. A termogravimetrikus vizsgálatok alapján megállapítható volt, hogy a PS bomlása indul el és megy végbe leghamarabb, míg a HDPE rendelkezik a legnagyobb termikus stabilitással, ebben az esetben a bomlási folyamatok 530 °C-nál érnek véget. A rendszerben az inert atmoszférát a kísérleteket megelőző 10-15 perces N₂ öblítés biztosította. Az öblítést követően a reaktor külső hőmérséklete 710 °C-ra lett beállítva ~20 °C/perc felfűtési sebesség mellett. Minden esetben környezeti hőmérsékletre indulva történt a felfűtés, a reaktor külső hőmérsékletére szabályozva, és 530 °C belső hőmérséklet eléréseig tartottak a kísérletek, ami a

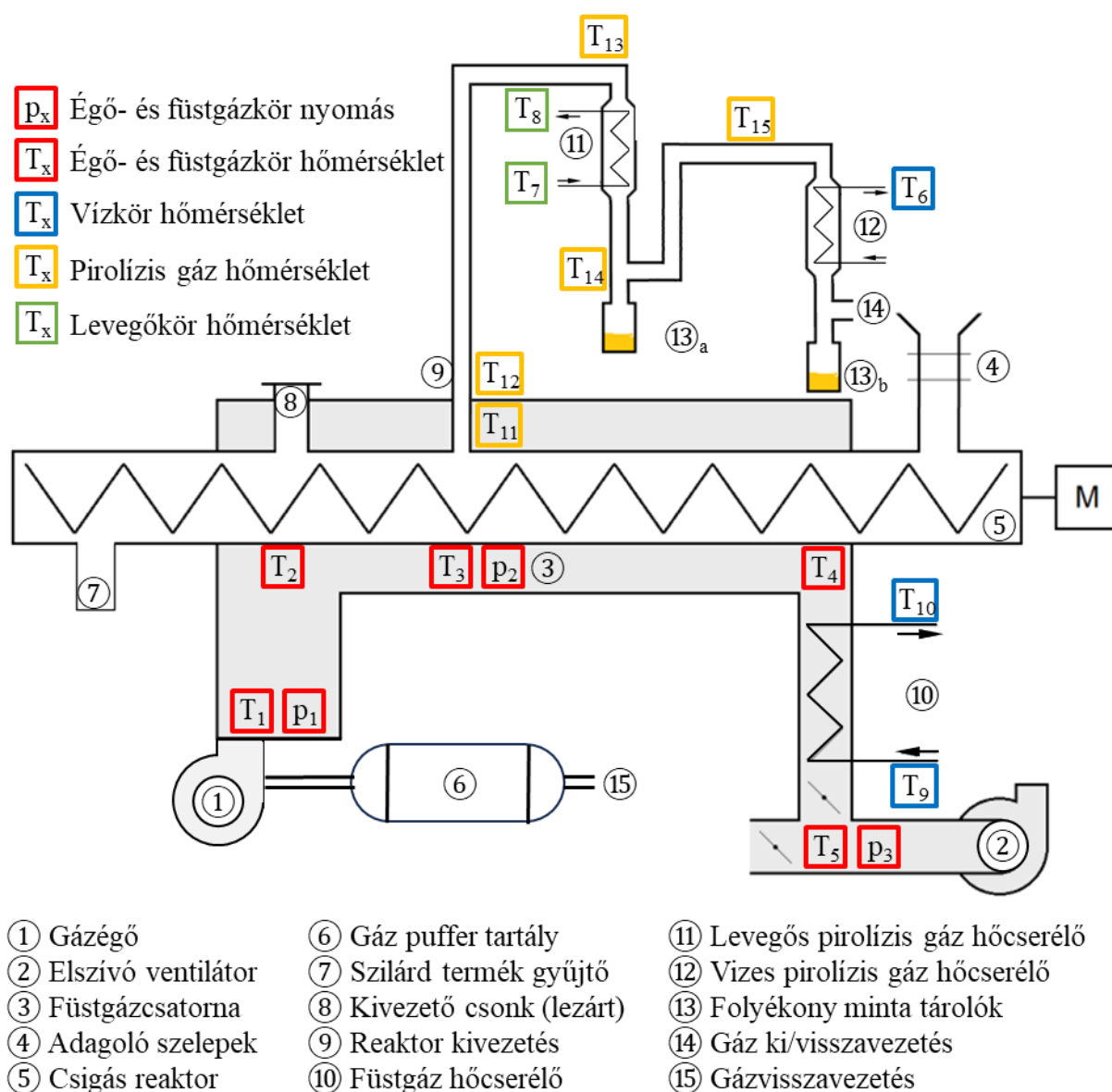
termogravimetriás mérések alapján elegendő az összes bomlási folyamat befejeződéséhez. A reflux hőmérséklet 230 °C-ra volt beállítva növelve ezzel a kisebb forráspontú szénhidrogének arányát az olajban [6]. A mérések során képződött kis molekulatömegű, szobahőmérsékleten nem kondenzálódó gázok (C₁-C₄) a B1-es sorozat esetén teljes térfogatban gyűjtésre kerültek későbbi elemzés céljából. A B1 sorozat során az egyes alapanyagokon felül (B1PP, B1PS, B1LDPE, B1HDPE) két keverék pirolízisét is elvégeztem. A B1MIX1 esetén a PP, PS, LDPE és a HDPE felhasználásával készült keverék tükrözi a magyarországi műanyagfelhasználás megoszlását a négy komponensre vetítve. A B1MIX2 jelölésű keverék esetében PS nem került felhasználásra. A B2-es sorozat esetén az egyes műanyagok csak külön-külön kerültek feldolgozásra, a további mintákat ezek benzinfrafrakcióinak keverésével, illetve további hidrogénezéssel és azok keverésével állítottam elő.

2.2.2. Folyamatos üzemű pirolízis reaktor

Kutatómunkám során egy méretnövelt, földgáztüzelésű csigás reaktorral is végeztem méréseket. A berendezés mely az elmúlt évek alatt számos átalakításon és fejlesztésen esett át szabadalmi bejelentésre is került, melyben 30%-os részesedéssel rendelkezem. A rendszer jelenlegi felépítését a 6. ábra mutatja be. Ezzel a rendszerrel már inkább félüzemi körülmények között lehetett vizsgálni a műanyagpirolízisben rejlő lehetőségeket, kiemelten a folyamat energiamérlegét, és a pirolízis önfenntartó működésének lehetőségét.

A reaktor fűtése egy 10-70 kW teljesítményű földgázégővel (1) biztosított. Az égőhöz tartozik egy, az égési levegőt biztosító ventilátor, biztonsági mágnesszelep, manuálisan szabályozható szelep, valamint lángőr. A gázégő (1) mellett furatok találhatók, melyeken keresztül levegő áramolhat a füstgázcsatornába (3). A beáramló levegő mennyisége elsősorban az elszívó ventilátor (2) fordulatszámának állításával szabályozható. Mivel a levegőbevezető furatok keresztmetszete is állítható, ezért a reaktort körülvevő forró füstgáz hőmérséklete (T₁-T₅) és nyomása (p₁-p₃) is állítható. A füstgáz hűtését egy vízhűtéses hőcserélő (10) biztosította. Az adagolás során egy pneumatikus, duplázaras zsiliprendszeren (4) keresztül jut az alapanyag a reaktorba (5). A szelepek működtetése során egyszerre mindig csak egy szelep lehet nyitva, így megakadályozva a reaktorban lévő gázok/gőzök környezetbe történő kijutását. A reaktorban az alapanyag szakaszosan közeledik a nagyhőmérsékletű térhez, ahol a bomlási folyamatok megtörténnek. A pirolízis során keletkező szilárd anyag egy, a reaktorhoz csatlakoztatott, gyűjtőedénybe (7) került, míg az illékony szénhidrogének a 9-es kivezetési ponton távoztak a rendszerből. A pirolízis gáz hőmérséklete folyamatosan nyomon követhető

volt, a reaktorból való kilépéstől kezdve (T_{11}). A reaktorból kijutó gázok hőmérséklete a felszálló ágon, a reaktor szigetelését elhagyva ismét ellenőrzésre kerültek (T_{12}). A tovább haladó szénhidrogének egy levegőhűtéses hőcserélőben (11), 80-120 °C-ra hűlve és egy vízűtéses hőcserélőben (12) kondenzálódtak, az olaj a két, hőcserélők után elhelyezkedő folyékony minta tárolókban kerültek összegyűjtésre (13). A kis molekulatömegű, nem kondenzálható gázok a gázkivezetésen (14) át a fáklyára, vagy a gázvisszavezetés (15) irányába egy puffertartályba (6) kerültek. A puffertartály (6) az esetlegesen ingadozó gáztermelődés kiegyenlítésére szolgált, hogy megbízható, állandó mennyiséget lehessen visszavezetni az égőbe (1). Gázmintavétel a (13_b)-as és (14)-es pontok között történt.



6. ábra A folyamatos üzemű pirolízis reaktor felépítése.

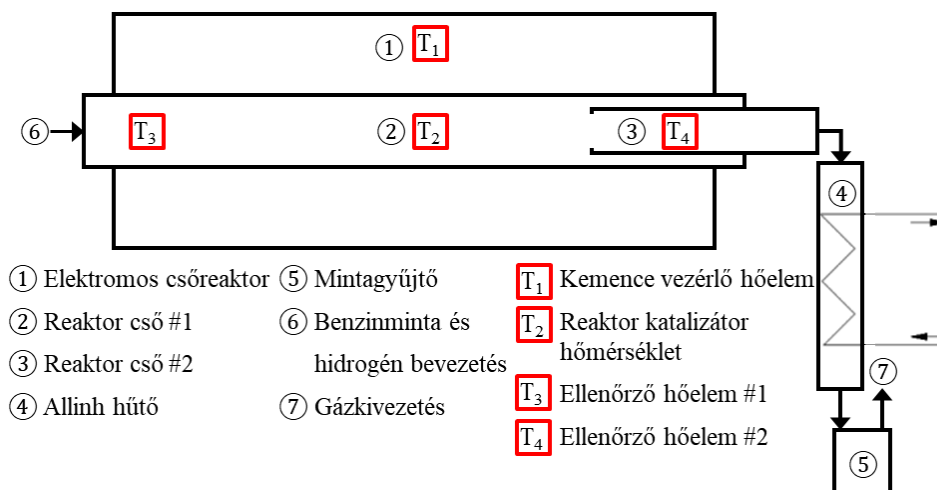
A reaktoron található vízűtéses hőcserélők két külön vízkörön voltak, mindkét kör esetén a víz térfogatárama manuálisan szabályozható. Az egyik vízkör a füstgáz hőcserélőt (10), (T_9 - T_{10}), míg a másik a vízűtéses pirolízisgáz hőcserélőt (12), (T_6) látja el. A betáplált víz közös a két hőcserélőnél,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

A reaktorról több kísérletet is elvégeztem, melyek során egyrészt az anyag és energiamérleg alakulásának vizsgálata volt a cél a hőmérséklet változtatásának hatására. Ehhez PP2-PP3 és LDPE1 anyagok kerültek felhasználásra 0,6 kg/h anyagáram mellett. Másrészt a gázvisszavezetés megvalósíthatóságát is vizsgáltam, melyhez PP1 anyagot használtam 1,4 kg/h anyagárammal. Kísérleteim során az adagolás 20 perces adagolási periódusokra volt felosztva. Az adagolási periódus elején került az alapanyag a reaktorba. Ezután a reaktor csiga szakaszos mozgatásával közelített a nagyhőmérsékletű térhez, ahova 15-20 percen belül jutott. A gáztérfogatáram meghatározásához egy Itron G4 RF1-es típusú gázmérőt alkalmaztam.

2.2.3. Hidrogénező reaktor

A szakaszos üzemű reaktorról végzett mérésekből, a B1 és B2 kísérletsorozatból származó olajok atmoszférikus desztillációjával 205 °C-ig nyert frakcióját további hidrogénezéssel finomítottam a nyers pirolízisolajban lévő kettős kötésű szénhidrogének csökkentésének érdekében. Ehhez egy egyedi tervezésű reaktort használtam, mely elvi vázlatát a 7. ábra szemlélteti. A mérésekhez felhasznált olaj mennyisége minden esetben 30 ml volt. A kísérletek minden esetben elszívófülke alatt kerültek elvégzésre. A folyamatok hőigényét egy 650 W teljesítményű elektromos csökemence biztosította (1). A katalizátor a (2)-es számú reaktor csőbe került betöltésre, amire azért volt szükség, hogy a katalizátor teljes keresztmetszetben kitöltse a reaktort, ezzel biztosítva, hogy a szénhidrogén gázok és a hidrogén is áthaladjon rajta. A Pd tartalmú katalizátorok esetén a beadagolt katalizátor tömege 15 g volt. Kiseb katalizátor mennyiség esetén betölthető a (3)-as számú reaktor csőbe is, mely helyzete állítható, így a katalizátor minden esetben a (T_2)-es hőmérési pontnál helyezkedhet el. A reaktorba külön vezetéken (6) történt a hidrogén és az olaj adagolása külön bevezetőcsöveken. A reaktorba jutva a hőmérséklet hatására az olaj gázhalmazállapotúvá vált. Minden kísérlet esetén a hidrogén térfogatáram 15 l/h, míg az olaj adagolási sebessége 50 ml/h

volt. A reaktorból távozó gázok egy Allinh hűtőn (4) haladtak át. A hűtőközeg, ellenáramú bekötésben, ~10 °C hőmérsékletű víz volt, mely az illékonyabb (C₅-C₆) komponensek kondenzációját is elősegítette. A le nem kondenzált gázok és a hidrogén elvezetésre (7) került.



7. ábra Hidrogénező csőreaktor felépítése.

2.3. Egyéb vizsgálatok

A pirolízis kísérletek során vett gázminták elemzése gázkromatográfias módszerrel történt, egy három kolonnás TCD detektorral és egy kolonnás FID detektorral szerelt Dani Master típusú gázkromatográfval és TCD detektorral és két kolonnával felszerelt Agilent 490 Micro GC típusú gázkromatográfval, melyben Dr. Nagy Gábor a Miskolci Egyetem AVK-EKPI részéről segített. A mérés során a komponensek térfogatarányai 0,01 V/V% pontossággal kerültek meghatározásra. A gázminták égéshőinek (HHV) meghatározása az alábbi képlet alkalmazásával történt:

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

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

A kísérletek során kondenzált szénhidrogénolajok tárolása légmentesen zárt tárolóedényekben történt -10 °C-on. Az olajok további finomításához első lépésben

atmoszférikus desztillációt alkalmaztam, mely során „benzin” (20-205 °C) és „dízel” (205-350 °C) frakciókra választottam szét a mintákat. A desztillációhoz a gömblobbikba töltött olajokat egy fűtőkosárba helyeztem, majd 8 °C/perc sebességgel hevíteni kezdtem. A szénhidrogének kondenzálásához egy vízhűtéses Liebig hűtőt használtam. Az olaj és a hőcserélőbe távozó gáz hőmérsékletét folyamatosan nyomon követtem. 205 °C elérésénél a gyűjtőedényt lecseréltem biztosítva az EN 228-as szabványban előírt végső desztillációs paraméter teljesülését [7]. A módszer pontosságát biztosítva egy benzinkúton vásárolt, 10 V/V% etanolt tartalmazó referencia benzin (R.B.) minta desztillációját is elvégeztem.

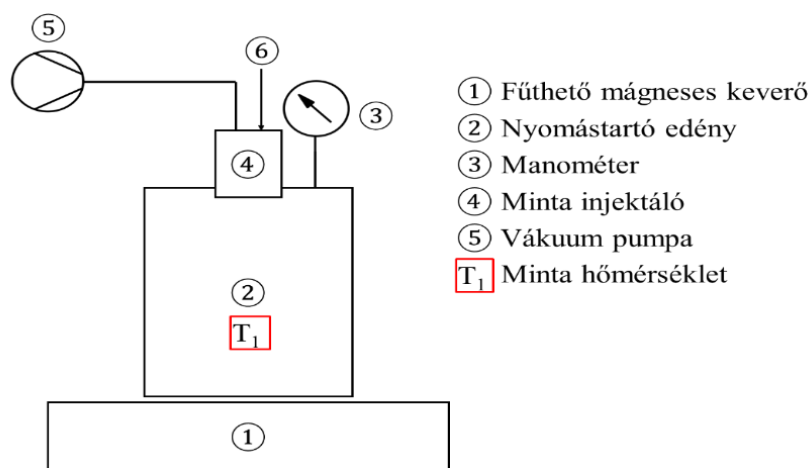
A desztillációval nyert benzin frakciók, a hidrogénezett minták, valamint az R.B. minta összetételének meghatározása egy Agilent 5975C MSD detektorral, Restek Rtx-DHA-150 kolonnával szerelt Agilent 7890A GC típusú gázkromatográf és tömegspektrométer (GC-MS) segítségével történt. A kalibráláshoz és a mennyiségi meghatározáshoz Restek DW-VOC Mix #2 (cat. no.: 30038) és Restek DHA PiONA (cat. no.: 30730) standardok voltak használva. A mérések elvégzésében a Miskolci Egyetem AVK-KI részéről Muránszky Gábor segített. A mérés során a komponensek tömegarányai 0,01 m/m% pontossággal kerültek meghatározásra.

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

Az illékonyság paraméterként a különböző szabványokban, mint nyári gőznyomás szerepel. A megfelelőségi tartomány szabványon belül is eltérhet, például az EN 228-as szabványban is eltérés van az adott tagállam nyári átlaghőmérsékletétől függően. Hidegebb éghajlattal rendelkező tagállamok esetén a megengedett felső határérték 70 kPa, míg a többi tagállam

esetén 60 kPa [8]. Az illékonyság esetén a szárazgőznyomás-egyenértéket (DVPE - Dry Vapour Pressure) szükséges meghatározni, melyet a levegővel telített gőznyomásból (ASVP – Air Saturated Vapour Pressure) lehet számolni. Utóbbi meghatározása az EN 13016-1 szabvány szerint történik. A DVPE megfelelő értéke többek között az illékony szerves vegyületek (VOC – Volatile Organic Compounds) okozta környezetszennyezés szempontjából is fontos, ami gépjárművek esetében az üzemanyag párolgásából származó kibocsátást jelenti [9]. A környezeti hatások mellett a gépjármű indításánál is nagy szerepe van a gőznyomás értéknek [10].

A pirolízisolajokból származó benzinfrafrakciók esetén a DVPE meghatározását az EN 130016-1 szabványnak megfelelően végeztem el. A méréshez használt saját összeállítású eszköz vázlatát a 8. ábra szemlélteti.



8. ábra Gőznyomás meghatározásához összeállított berendezés elvi vázlata.

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

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

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

3. Új tudományos eredmények

1. Kutatómunkám során megállapítottam, hogy polipropilén (PP), polisztirol (PS), kis sűrűségű polietilén (LDPE), nagy sűrűségű polietilén (HDPE) 45,5-20-20,5-14 és 56,88-0-25,62-17,5 tömegarányú keverékek szakaszos üzemű üstreaktorban, 20 °C/perc felfűtési sebesség mellett, inert atmoszférában, 230 °C-os reflux alkalmazásával, 530 °C eléréséig végzett pirolízise során termelt olajok atmoszferikus desztillációjával nyert 20-205 °C közötti párlatok összetétele, valamint az egyes műanyag hulladék típusok során külön-külön termelt olajok 20-205 °C közötti párlatainak azonos arányú vegyítéséből származó termékek vegyülettípus, mint alifás, aromás és ciklikus vegyületek szerint átlagosan $2,43 \pm 2,55$ V/V%, míg szénszám szerint átlagosan $1,29 \pm 0,79$ V/V% eltérés tapasztalható a C₅-C₁₀ tartományban.

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

2. Kutatómunkám során megállapítottam, hogy polipropilén (PP), polisztirol (PS), kis sűrűségű polietilén (LDPE) és nagy sűrűségű polietilén (HDPE) szakaszos üzemű üstreaktorban, 20 °C/perc felfűtési sebesség mellett, inert atmoszférában, 230 °C-os reflux alkalmazásával, 530 °C eléréséig végzett pirolízisek során termelt olajok atmoszferikus desztillációjával nyert 20-205 °C közötti párlatok összetételi elemzéséből származó adatok alapján létrehozott modell segítségével meghatározott, 25-15-40-20 térfogatarányú keverékének 20-80 térfogatarányú nyers és hidrogénezett keveréke megfelel az EN 228 európai benzin szabvány nyári gőznyomás és sűrűség előírásainak, a 70- 100- 150- és 210 °C-os desztillációs követelményeinek, valamint a megengedett olefin, aromás, benzol, oxigén és etanol komponensek mennyiségi előírásainak, mely által a szabvány kritériumai közül 11 teljesül.
3. Kutatómunkám során megállapítottam, hogy polipropilén (PP) és kis sűrűségű polietilén (LDPE) műanyag hulladékok folyamatos üzemű, külső fűtésű, félüzemi méretű csigas reaktorban 525–650 °C közötti hőmérséklet-tartományban végzett pirolíziseinek vizsgálata alapján a standard állapotban gázfázisú pirolízisgáz elégetéséből nyerhető energiamennyiség tekintetében a 600-625 °C hőmérséklettartomány tekinthető

optimális pirolízishőmérsékletnek, magasabb hőmérsékleten már csökken az energetikai hatékonyság növekedésének mértéke. PP esetében, 87,28 m/m% illóanyagtartalmú műanyag hulladékkal, a kutatómunkám során alkalmazott reaktorban az önfenntartás a termelt standard állapotú gázfázisú pirolízis termékek gázégőhöz történő visszavezetésével és az abban történő elégetésével, 600 °C-on végzett pirolízis során 1400 g/h adagolási sebesség mellett megvalósítható volt.

4. Kutatómunkám során megállapítottam, hogy polipropilén (PP) és kis sűrűségű polietilén (LDPE) műanyag hulladékok folyamatos üzemű, csigás reaktorban 525–650 °C közötti hőmérséklet-tartományban, végzett pirolízisei során a hőmérséklet emelésével a standard állapotú gázfázisú termékek égéshője csökken, mivel a gázkomponensek megoszlása a kisebb (C_2H_x , CH_4 és H_2) molekulatömegű gázkomponensek felé tolódik el, ugyanakkor a gázhozam arányának növekedésével az égetéssel felszabadítható hőenergia mennyisége nő. A vizsgált hőmérséklet tartományban PP esetén a gáztermékek égetésével egy órás üzemi periódusra vetítve 525 °C-on $12,46 \pm 0,17$ MJ/h volt, 650 °C-on $23,76 \pm 0,32$ MJ/h, amely ~91%-os növekedést jelent. LDPE esetén a gáztermékek égetésével egy órás üzemi periódusra vetítve 525 °C-on $12,13 \pm 0,16$ MJ/h volt, 650 °C-on $24,43 \pm 0,32$ MJ/h, amely ~101%-os növekedést jelent.
5. Kutatómunkám során megállapítottam, hogy polipropilén (PP) és kis sűrűségű polietilén (LDPE) műanyag hulladékok folyamatos üzemű, csigás reaktorban 525–650 °C közötti hőmérséklet-tartományban végzett pirolízisei során a hőmérséklet emelkedésével a 20-205 °C közötti párlatban az aromás szénhidrogének aránya növekedést mutat rendre 8,39 és 6,36 V/V%-ról 54,67 és 38,77 V/V%-ra. Az aromás tartalom belül nő a benzol komponens aránya is, PP esetén 0,70-ről 12,71 V/V%-ra, LDPE esetén 1,29-ről 14,96 V/V%-ra. Ezek alapján az EN 228 benzinszabvány által maximum 1 V/V% megengedett benzoltartalomra vonatkozó előírását csak az 525 °C-on történő PP pirolízise teljesíti.

Publikációs tevékenység

Nemzetközi rangos folyóiratcikkek

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

Folyóiratcikkek

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

Nemzetközi konferenciakiadványban publikált cikkek

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

Nemzetközi konferencia előadások

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

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

Egyéb konferencia előadások

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

Szabadalom

- 1) Dr. Dobó Zsolt, **Hegedüs Balázs**, Prof. Dr. Palotás Árpád Bence - Pirolízis rendszer és eljárás műanyag hulladékok feldolgozásához, pirolízis olaj kinyerésére, ügyiratszám: P2200060/1, bejelentés dátuma: 2022.03.01

Irodalomjegyzék

- [1] S.-H. Jung, M.-H. Cho, B.-S. Kang, J.-S. Kim, Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.009>.
- [2] S.S. Park, D.K. Seo, S.H. Lee, T.-U. Yu, J. Hwang, Study on pyrolysis characteristics of refuse plastic fuel using lab-scale tube furnace and thermogravimetric analysis reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 97 (2012) 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.06.009>.
- [3] J.M. Heikkinen, J.C. Hordijk, W. de Jong, H. Spliethoff, Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71 (2004) 883–900. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.001>.
- [4] I. Ahmad, M. Ismail Khan, M. Ishaq, H. Khan, K. Gul, W. Ahmad, Catalytic efficiency of some novel nanostructured heterogeneous solid catalysts in pyrolysis of HDPE, *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 2512–2519. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.009>.
- [5] K.-B. Park, Y.-S. Jeong, B. Guzelciftci, J.-S. Kim, Two-stage pyrolysis of polystyrene: Pyrolysis oil as a source of fuels or benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes, *Applied Energy* 259 (2020) 114240. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114240>.
- [6] Z. Dobó, T. Mahner, G. Kecsmár, G. Nagy, THE INFLUENCE OF REFLUX TEMPERATURE ON THE YIELD OF TRANSPORTATION FUELS DURING

- PLASTIC WASTE PYROLYSIS, *Materials Science and Engineering* 45 (2020) 77–83. <https://doi.org/10.32974.mse.2020.007>.
- [7] E. Standards, BS EN 228:2012+A1:2017 Automotive fuels. Unleaded petrol. Requirements and test methods, <https://www.en-standard.eu> (n.d.). <https://www.en-standard.eu/bs-en-228-2012-a1-2017-automotive-fuels-unleaded-petrol-requirements-and-test-methods-1/> (accessed May 5, 2022).
 - [8] Directive 2009/30/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 amending Directive 98/70/EC as regards the specification of petrol, diesel and gas-oil and introducing a mechanism to monitor and reduce greenhouse gas emissions and amending Council Directive 1999/32/EC as regards the specification of fuel used by inland waterway vessels and repealing Directive 93/12/EEC (Text with EEA relevance), 2009. <http://data.europa.eu/eli/dir/2009/30/oj/eng> (accessed May 5, 2022).
 - [9] G. Martini, U. Manfredi, G. Mellios, A. Krasenbrink, G. De Santi, S. McArragher, N. Thompson, J. Baro, P.J. Zemroch, F. Boggio, A. Celasco, C. Cucchi, G.F. (Barry) Cahill, Effects of Gasoline Vapour Pressure and Ethanol Content on Evaporative Emissions from Modern European Cars, in: 2007: pp. 2007-01–1928. <https://doi.org/10.4271/2007-01-1928>.
 - [10] V.F. Andersen, J.E. Anderson, T.J. Wallington, S.A. Mueller, O.J. Nielsen, Vapor Pressures of Alcohol–Gasoline Blends, *Energy Fuels* 24 (2010) 3647–3654. <https://doi.org/10.1021/ef100254w>.