

A TERMO-KATALITIKUS HŐBONTÁS MŰVELETI PARAMÉTEREINEK VIZSGÁLATA

INVESTIGATION OF THE THERMAL-CATALYTIC CRACKING PARAMETERS

Zsemberi Andor^{*}, Siménfalvi Zoltán Károly^{**}, Palotás Árpád Bence^{***}

ABSTRACT

Synthetic polymers such as plastics and various rubber derivatives (tyres, structural elements etc.) have become mankind's indispensable tools in the last decades. As their manufacturing capacity is on the rise year after year, so are their generated waste overwhelming our environment in significant volumes.

In this publication we present recycling options of various rubber tyre and plastics derivatives in combined material flow by means of applying thermo-catalytic degradation process at different temperature levels. This technology offers an opportunity to produce a secondary energy source (petrol- and gas oil-type hydrocarbons) and/or raw material for the chemical industry from the mentioned waste fraction. Furthermore, we discuss the influence of the operational parameters and variables affecting the process that influence the product distribution directly and therefore forms the basis for the technical-economic viability of the technology as well.

1. A MŰANYAGOK ÁLTALÁNOS JELLEMZŐI

A műanyagok olyan szintetikus vagy természetes anyagokból előállított óriásmolekulák, amelyeknek kizárólagos, vagy fő alkotóeleme a szén [1]. Ezen kívül tartalmazhatnak még hidrogént, oxigént, nitrogént és egyéb szerves, illetve szervetlen komponenseket.

Előállításuk bonyolult kémiai folyamatok sorozatán keresztül monomerekből történik:

1. katalitikus vagy peroxid iniciált polimerizáció, mint például: etilén, propilén, vagy butadién + sztírol kopolimerizáció;
2. eltérő monomerek polikondenzációja;
3. poliaddíció [2].

A felsorolásban említett első csoportba tartozó polimerek ígéretes alapanyagok a termikus, illetve termo-katalitikus hőbontó folyamatoknak.

Ahhoz azonban, hogy a minden napi életben használni kívánt polimer termékek (gumi, műanyag)

elnyerjék a megfelelő használati funkciójuknak megfelelő minőségi előírásokat ún. adalékanyagokat kell alkalmazni, ami növeli az UV stabilitást, kopásállóságot, hőmérsékletnek történő ellenállást, stb. A legnagyobb mennyiségben felhasznált tulajdonságjavítók tömegszázalékban kifejezve (átlagos értékek, nem együttesen értendő):

- antioxidánsok (1%);
- hő- és fénystabilizátorok (5%);
- lágyítók (40%);
- ütésállóság fokozók (10%);
- pigmentek, színezékek, festékanyagok (5%);
- égésgátló (15%);
- formaelválasztó anyagok;
- habképző anyagok (2%);
- töltőanyagok (40%).

Természetesen a szénláncba beépített különböző heteroatomok (mint például klór a vinil-klorid esetén) jelentős mértékben megnehezítik a kémiai (termikus) újrahasznosítás lehetőségét.

2. A TERMO-KATALITIKUS HŐBONTÁSI FOLYAMAT ISMERTETÉSE

2.1. Az alapanyagok általános jellemzői

A hőre lágyuló műanyagok melegítés hatására meglágyulnak, majd újra lehűtve őket megkeményednek. Ennek az oka az, hogy a polimerszálak között egyáltalán nincs, vagy csak nagyon kicsi mértékű a keresztkötések száma. A hőre keményedő polimerek a hőközlés hatására degradálódnak, bomlanak.

A gumit a hőre -lágyuló és -keményedő szerkezet közé lehet besorolni, mivel a felépítése térhálós szerkezetű és a hosszú szénláncokat a szén-szén kettős kötések keresztül kénhidak kötik össze (átlagosan minden ötvenedik kettős kötés vesz részt a hídban). A krakkolással, illetve pirolízissel történő feldolgozás során hátrányt okoz a gumiban alkalmazott magas töltő-

^{*}doktorandusz, Miskolci Egyetem, Energetikai és Vegyipari Gépészeti Intézet, Vegyipari Gépészeti Intézeti Tanszék

^{**} egyetemi docens, Miskolci Egyetem, Energetikai és Vegyipari Gépészeti Intézet, Vegyipari Gépészeti Intézeti Tanszék

^{***} egyetemi tanár, Miskolci Egyetem, Energia- és Minőségügyi Intézet, Tüzeléstan és Hőenergia Intézeti Tanszék

és adalékanyag koncentráció, amit az 1. táblázatban tüntettünk fel részletesen is.

1. táblázat A gumiabroncs hulladék fő komponensei [3]

A gumiabroncs hulladék fő komponensei	Összetétel [m/m%]
Természetes kaucsuk SMR5CV	29,59
Sztirol butadién kaucsuk	29,59
Korom ISAF N220	29,59
Sztearinsav	0,59
IPPD (antiozonás)	0,89
Cink-oxid	2,96
Fenolgyanta	2,37
Kén	0,89
CSB (gyorsító)	0,89
Hexamin H-7	0,18
PVI (ftálimid)	0,12
Aromás olaj	2,34

Általánosságban kijelenthető, hogy a sokféle adalékanyag és heteroatom jelentős mértékben bonyolítja a kémiai újrahasznosítást, mivel jelenlétük nem csak szennyezőként realizálódik a folyadék- és gáztermékekben, de a lebomlás kinetikáját is befolyásolják [2].

2.2. A termo-katalitikus hőbontási folyamatok általános jellemzői

A termikus és termo-katalitikus hőbontási folyamatok (krakkolás, pirolízis) közötti alapvető különbség abban rejlik, hogy előbbi esetben nem alkalmaznak katalizátort. Közös jellemző, hogy az eljárás során a hosszú szénláncú polimerek rövidebb, kisebb molekulákra bomlanak le, ami lényegében az

újrahasznosítás alapját jelenti. A technológia további lényeges jellemzője, hogy a műveletet inert atmoszférában (oxigénmentes), atmoszféricushoz közeli nyomáson végzik.

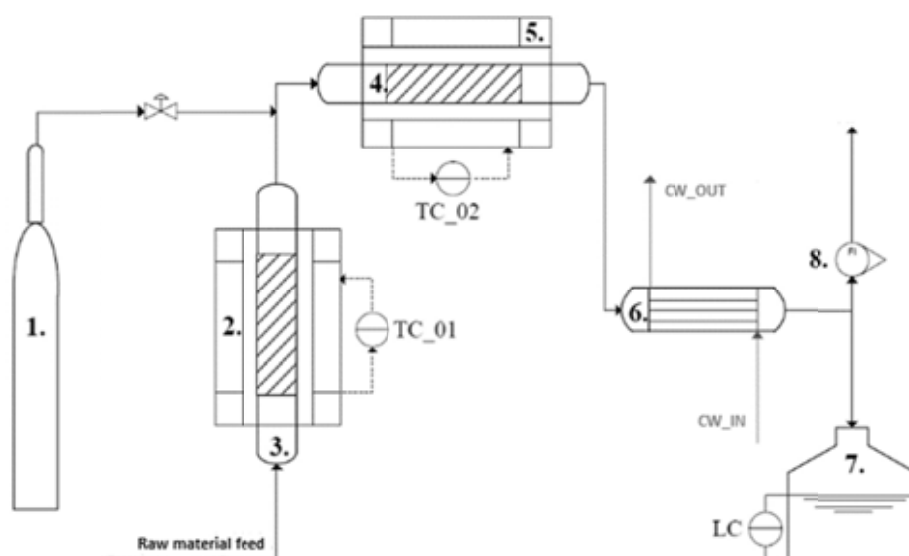
A műanyag hulladékok katalizátorral elősegített krakkolását az elmúlt években egyre nagyobb érdeklődés övezi, mivel értékesebb gáz-, és folyadékfrakciók állíthatók elő alacsonyabb aktiválási energia mellett [4]. A termokatalitikus krakkolás jelentős előnyei a tisztán termikus esethez képest:

- kisebb reakcióhőmérséklet, ami alacsonyabb energiafogyasztást eredményez;
- a krakkolódási reakciók gyorsabban mennek végbe, ami rövidebb tartózkodási időt és kisebb reaktor térfogatot eredményez;
- a katalizátor célszerű kiválasztásával optimalizálható a különböző értékes komponensek kihozatala;
- poliolefinek termo-katalitikus krakkolásával nő a termékfrakció gyűrűs-, elágazó-, és aromás szénhidrogén tartalma, ami növeli az eljárás gazdasági potenciálját [5];

A számos pozitív érv miatt a vizsgálatainkat HZSM-5 (zeolit típusú katalizátor) és nikkel-oxid bevonatú fémháló alkalmazása mellett végeztük el.

2.3. A mérések és a kísérleti berendezés rövid ismertetése

A megvalósított laboratóriumi méretű termo-katalitikus berendezésünk folyamatábráját az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra A kísérleti berendezés folyamatábrája: 1. nitrogén palack, 2. kemence, 3. vertikális reaktor, 4. horizontális reaktor (katalizátor feltét), 5. kemence, 6. kondenzátor, 7. folyadékszedő, 8. rotaméter [3]

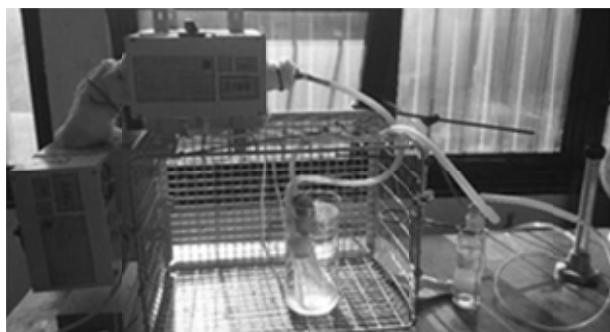
A kutatásunk célja az volt, hogy különböző hőmérsékleti szinteken: 400-, 450-, valamint 500 °C-on vizsgáljuk a termék kihozatal mennyiségeit az idő függvényében. A mért adatokra olyan matematikai modellt fejlesztettünk, amellyel meghatározhatók a reakciókinetikai paraméterek is. Ezen adatok ismeretében a modell alkalmassá válhat arra, hogy a kísérleti berendezésnél nagyobb tömegű anyagáram feldolgozása esetén számítható legyen a keletkező gáz-, folyadék-, és szilárd termékek tömeg-, komponens-, valamint energia árama is.

A mérésekhez csőreaktor rendszert használtunk. Minden esetben 1000 gramm alapanyagból (50 m/m% polisztirol- és 50 m/m% gumiabroncs hulladék) indultunk ki, amely mellé 5 gramm zeolit (HZSM-5) és nikkkel-oxid bevonatú fémhálót helyeztünk be. A kísérletek ideje 50 perc volt. Az alapanyag betáplálása szakaszos módon történt meg a vertikális elhelyezésű csőreaktorba. Első lépésben a bevitt alapanyag szárítását végeztük el 15 percig 105 °C-on, mialatt nitrogén segítségével „átöblítettük” a teljes rendszert (a nitrogén áramot a teljes művelet alatt biztosítottuk). Második lépésben a reaktor hőmérsékletét állítottuk be a különböző műveleti hőmérsékletre. Három különböző hőmérsékleten vizsgáltuk a termékihozatalokat az idő függvényében. 400-, 450-, valamint 500 °C-on.

A kísérletek során a függőleges elhelyezkedésű reaktortestből a szén-hidrogén gőzök a horizontális csőreaktorba távoztak, amit 300 °C-on tartottunk. A termékgőzök innen a kondenzátorba jutottak, ahol 20 °C-ra lettek lehűtve. A folyadék fázis ezek után a folyadékszedőbe került, a gázfázist pedig elfaklyáztuk.

A méréshez használt berendezésről készített képet a 2. ábra szemlélteti, amelyen a két fő egység is látható:

1. vertikális elhelyezésű fluidágyas reaktor;
2. horizontális elhelyezésű fixágyas reaktorrendszer



2. ábra A vertikális fluidágyas-, valamint a horizontális fixágyas reaktorrendszer

3. A FŐ MŰVELETI PARAMÉTEREK FOLYAMATRA GYAKOROLT HATÁSAI

3.1. A hőmérséklet hatása

A hőmérséklet a krakkolási folyamatok egyik legfontosabb műveleti paramétere. Általánosságban kijelenthető, hogy 600 °C feletti hőmérsékleten jelentősen megnő a kis szénatomszámú gáztermékek mennyisége (metán, etán, propán, stb.). Alacsonyabb hőmérsékleti szinten (<400 °C) a fő termék-frakció viszkózus folyadék fázis [6].

A legtöbb műanyag esetén a krakkolódás 300 °C körüli hőmérsékleten megkezdődik, amit azonban az adalékanyagok (stabilizátorok, lágyítók, pigmentek) igen jelentősen befolyásolhatnak. A legtöbb folyamatban ezért 350-500 °C közötti hőmérsékletet alkalmaznak [7]. A polimerek bomlására a hőmérséklet emelése jelentős hatással van, mivel a reakciósebességi állandó is jelentősen nő a hőmérséklettel. Megfigyelhető, hogy magasabb hőmérsékleten jóval rövidebb idő alatt, sokkal több illékony termék keletkezik [8].

3.2. A katalizátor hatása

A katalitikus folyamatok során ionos mechanizmussal játszódnak le a bomlási folyamatok. Katalizátor jelenlétében a gázhozam részaránya jelentősen megnő, továbbá a képződött folyadékfázis átlagos molekula tömege is kisebb lesz, mint termikus esetben. Ez a jelenség annak köszönhető, hogy a katalizátor megnöveli a másodlagos krakkolódást. Így a hulladék polimerekből keletkezett termékek értékesebb szénhidrogén frakciókká alakultak át. Az eredmények egyértelműen alátámasztották a katalizátor krakkoló és izomerizáló hatását is. Előnyös továbbá az is, hogy a katalitikus eljárás során kevesebb energiát kell a rendszerrel közölni [8].

3.3. A tartózkodási idő hatása

A különböző krakkolási hőmérsékleteken a tartózkodási idő növelésével arányos mértékben nő az illékony termékek hozama is. A jelenségnek az az oka, hogy a hosszú szénláncok krakkolódásának valószínűsége megnő a tartózkodási idővel, így végeredményben könnyebb szénhidrogének keletkeznek rövidebb szénláncal. Továbbá a nem illékony frakcióban is alacsonyabb az átlagos molekulatömeg. Az is megfigyelhető, hogy nagyobb tartózkodási idővel a kokszosodási hajlam is megnő.

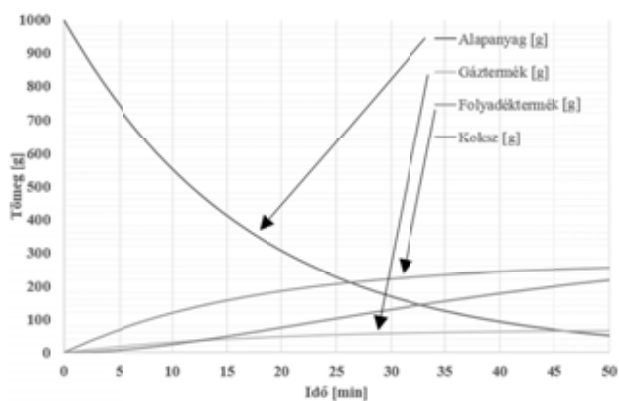
4. EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA

A közleményünkben az időben diszkrét mért adatsorainkra illesztett folytonos görbéket mutatjuk be, amelyet a matematikai modellünk segítségével hoztunk létre. A mellékelt ábrákon (3.-5.) az alapanyag, gáz-, folyadéktermék, valamint a szilárd (kokszszerű) termékek görbéit tüntettük fel. A kátrány, valamint a köztitermékek lefutását nem ábrázoltuk, mivel a célunk kifejezetten a folyadékfázis maximalizálása volt a kísérleti szakasz jelenlegi fázisában.

Az eljárás fontos bemeneti paramétere a hőmérséklet, amelynek számottevő hatása van a termékeloszlásra, ezért vizsgálatot végeztünk három különböző hőmérsékleten is.

4.1. 400 °C-on kapott eredmények

A 3. ábrán a 400 °C-on kapott eredmények láthatóak.



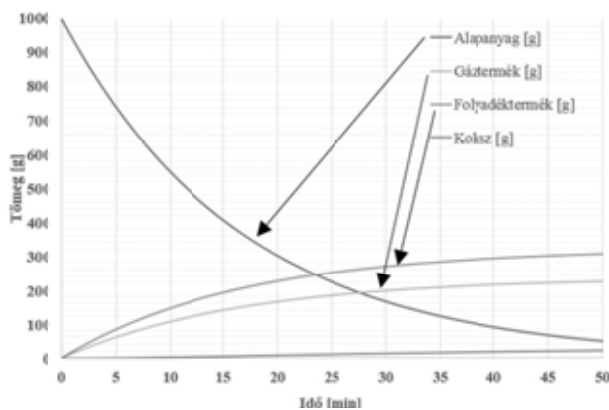
3. ábra 400 °C-on kapott eredmények

A 3. ábrán a tömegfogyási (alapanyag) görbe lefutásából is látható, hogy a konverzió 50 perc alatt sem volt teljes, ami jelentős veszteségként jelentkezik az eljárásban. Emellett fontos hátrány még az is, hogy igen jelentős mennyiségű szilárd (kocszszerű) frakció maradt vissza a reaktorban, ami káros a folyamat összességét tekintve.

4.2. 450 °C-on kapott eredmények

A 4. ábra a 450 °C-on mért adatokat szemlélteti.

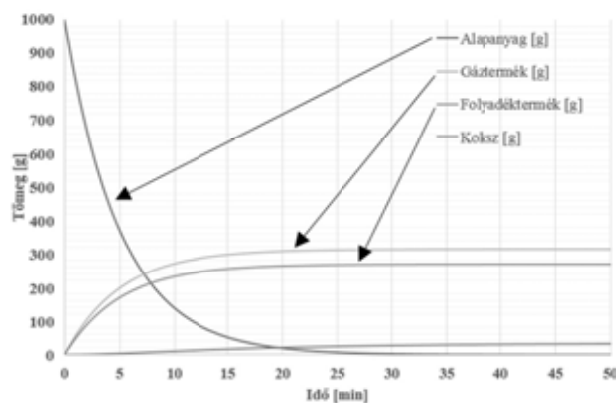
A 4. ábrán megfigyelhető a tömegfogyási görbe alapján, hogy 50 perc alatt a betáplált hulladékfrakció szinte teljesen terméké alakult. Emellett látható még az is, hogy gyakorlatilag teljesen visszaszorult a káros kocszképződés és jelentősen javult az előállított illékony termékek mennyisége (folyadék-, gáztermék). Összességében tehát elmondható, hogy 450 °C-on előnyösebb eredményeket produkáltunk, mint 400 °C-on.



4. ábra 450 °C-on kapott eredmények

4.3. 500 °C-on kapott eredmények

Az 5. ábra az 500 °C-on végzett kísérlet eredményeit szimbolizálja.



5. ábra 500 °C-on kapott eredmények

Az 5. ábrán látható, hogy az alapanyag átalakulása már 25 perc alatt végbemegy, emellett a képződő folyadék- és gázfázis mennyisége is kielégítő.

Azonban érdemes megjegyezni, hogy a folyadék frakció mennyisége csökkent, a gázfázis pedig nőtt a 450 °C-on mért eredményekhez képest, ami esetünkben nem célravezető.

5. KÖVETKEZTETÉSEK LEVONÁSA ÉS A KUTATÁSI CÉLOK MEGHATÁROZÁSA

Munkánk során termo-katalitikus krakkolási technológiát vizsgáltunk különböző hőmérsékleti szinteken, amely alkalmas gumi-, műanyag hulladék, illetve egyéb szilárd szén-hidrogén alapú nyersanyagot főként folyékony- és gáz halmazállapotú értékes frakcióvá konvertálni. A kísérleti eredményeinket alapul véve olyan általános matematikai modellt alkottunk, amely segítségével nagy biztonsággal végezhetünk vizsgálatokat is.

Az eredményekből látható, hogy a matematikai modell kidolgozása nagyban megkönnyíti a tudományos kutatást, mivel a rendszeren végzett konkrét fizikai mérések nélkül is végezhető elemzések az optimális működési körülmények pontosítására. Vizsgáltuk a termo-katalitikus eljárás fontos műveleti paramétereit is. Megállapítottuk, hogy adott paraméterkombináció mellett 450 °C-on érdemes a jövőben kísérleteket végeznünk.

A jövőbeni kutatásaink célja ezen felül az is, hogy a jelenlegi modellt ún. „Flowsheet” szimulátorba is tudjuk implementálni, amivel a számítási eredmények és érzékenységvizsgálatok tovább pontosíthatóak.

6. IRODALOM

- [1] G. S. BRADY, H. R. CLAUSER, *Materials Handbook*, 13th edn, McGraw-Hill Inc., ISBN 0-07-007074-1, 1991.
- [2] J. SCHEIRS AND W. KAMINSKY, *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, 2006 John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-470-02152-7.
- [3] V. MIKÁCSÓ, A. ZSEMBERI, Z. K. SIMÉNFALVI, Á. B. PALOTÁS, Investigation of tyre recycling possibilities with cracking process, *Lect. Notes Mechanical Engineering*, Springer Nature, *Vehicle and Automotive Engineering*, Proceedings of the JK2016, Miskolc, Hungary, ISBN 978-3-319-51188-7, Chapter 17.
- [4] J. AGUADO and D. P. SERRANO, *Feedstock Recycling of Plastic Wastes* (J. H. Clark ed.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
- [5] M. BLAZSÓ and E. JAKAB, Effect of metals, metal oxides, and carboxylates on the thermal decomposition processes of poly-(vinyl chloride), *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **49**, 125 (1999).
- [6] J. AGUADO, D. P. SERRANO, J. L. SOTELO, R. VAN GRIEKEN, J. M. ESCOLA, Influence of the operating variables on the catalytic conversion of a polyolefin mixture over HMCM-41 and nanosized HZSM-5, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 5696 (2001).
- [7] P. N. SHARRATT, 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**, 5118 (1997).
- [8] N. MISKOLCZI; R. NAGY, Hydrocarbons obtained by waste plastic pyrolysis: Comparative analysis of decomposition describe by different kinetic models, *Fuel Processing Technology*, 2012