OXIDAČNÍ STABILITA PYROLÝZNÍCH OLEJŮ Z ODPADNÍCH PLASTŮ A PRYŽÍ

Eliška Lyko Vachková, Daniel Maxa

Ústav udržitelných paliv a zelené chemie, Fakulta technologie ochrany prostředí, VŠCHT v Praze, lykovace@vscht.cz

V článku jsou shrnuty výsledky hodnocení termicko-oxidační stability a studia procesů stárnutí pyrolýzních olejů získaných ze zpracování odpadních plastů a pneumatik. Vzhledem k vysokému podílu reaktivních nenasycených uhlovodíků podléhají pyrolýzní oleje při skladování sekundárním degradačním reakcím, které nepříznivě ovlivňují jejich vlastnosti. Hlavním cílem práce bylo vybrat vhodnou metodiku stanovení oxidační stability a optimalizovat její podmínky pro specifika pyrolýzních produktů. Dále byl porovnán vliv zrychleného teplotního stárnutí s dlouhodobým přirozeným skladováním. Výsledky ukázaly, že standardní podmínky testů oxidační stability používané pro ropné produkty jsou pro reaktivní pyrolýzní oleje příliš agresivní, a pro hodnocení pyrolyzátů byly zmírněny pro dosažení vyšší citlivosti testu. Při studiu podmínek stárnutí se překvapivě ukázalo, že složení atmosféry nad vzorkem má zanedbatelný vliv na rychlost degradace. Naopak aplikace příliš vysokých teplot při zrychleném stárnutí vede k nežádoucím sekundárním reakcím, které výslednou stabilitu zkreslují. Podmínky testů se projevují jinak na pyrolyzátech z různých surovin – zatímco u olejů z polyolefinů se degradační procesy projeví postupným poklesem oxidační stability, u olejů z pneumatik dochází k odlišnému chování vlivem tvorby nerozpustných úsad. Upravený postup stanovení oxidační stability vycházející z metody PetroOxy se ukázal jako vhodný a rychlý nástroj pro předpověď skladovatelnosti pyrolýzních olejů z odpadních plastů a pryží.

Klíčová slova: oxidační stabilita, pyrolýzní olej, PetroOxy

Došlo 31. 8. 2026, přijato 21. 9. 2026

1. Úvod

Pyrolýzní olej získaný pyrolýzou odpadních plastů či pryží obsahuje široké spektrum uhlovodíků, sloučeniny síry, dusíku, kyslíku a halogenů, jejichž druh a množství souvisí s mnoha faktory [1,2]. Zastoupení přítomných prvků a sloučenin přímo ovlivňuje vstupní surovina, která může obsahovat změkčovadla, zpomalovače hoření, nadouvadla atd. [2,3]. Délku uhlovodíkových řetězců i množství aromatických jader pak ovlivňuje teplota štěpení a doba zdržení v pyrolýzní peci [3,4].

Vlastnosti různých pyrolýzních olejů se tedy značně liší jak z hlediska fyzikálních vlastností (např. bod tuhnutí, hustota viskozita, barva), tak z hlediska chemických vlastností (obsah vody, obsah síry, obsah chloru, množství dvojných vazeb, karboxylových skupin, kondenzovaných jader apod.) [1,5].

Společnou vlastností kapalných pyrolyzátů, na rozdíl od ropných frakcí a produktů, je velká reaktivita a rychlá změna vlastností v čase. Pro hodnocení skladovatelnosti těchto látek před dalším zpracováním je potřeba studovat povahu a rychlost těchto změn vhodnými metodami. Nejjednodušší variantou pro testování stability olejů je jejich stárnutí při okolní teplotě, odpovídající podmínkám reálného zpracování. Takový postup je však velmi časově náročný a pro praxi nevhodný. Výhodnou alternativou je pak možnost zrychleného stárnutí vlivem zvýšených teplot [6,7].

1.1. Stárnutí pyrolýzních kondenzátů

Stabilita pyrolýzních olejů je klíčovým parametrem pro jejich skladování, během něhož probíhá řada sekundárních oxidačních, polymeračních a kondenzačních reakcí. Dochází k interakcím nenasycených uhlovodíků (olefinů a dienů), reakcím karbonylových a fenolických sloučenin a k postupné fázové separaci či tvorbě úsad.

Zheng [8] ve své práci použil pro zrychlené stárnutí pyrolýzních olejů teplotu 60 °C, jejich viskozity porovnal s výsledky vzorků uchovanými při pokojové teplotě (20 °C), přičemž stárnutí probíhalo po dobu 80 dní při 20 °C a 30 dní při 60 °C. V průběhu stárnutí hodnotil viskozitu v závislosti na délce testu, přičemž při akcelerovaném stárnutí došlo během prvních 10 dní k rychlejšímu nárůstu viskozity, dále viskozita vzrůstala jen pomalu. V případě stárnutí za pokojové teploty byl rychlejší nárůst viskozity pozorován do 20. den, pak se rychlost zvyšování viskozity zpomalila.

Fekhar [9] podrobil pyrolýzní oleje z odpadních plastů zrychlenému stárnutí při 80 °C po dobu 7 dní a hodnotil změny hustoty, čísla kyselosti a obsah pevných částic. Během stárnutí se hustota zkoumaných olejů zvyšovala, ale v případě oleje připraveného nekatalytickou pyrolýzou po 5 dnech klesla, neboť došlo k separaci nerozpustných sedimentů. Obsah pevných částic v olejích se během mírně stárnutí zvyšoval, jen v případě nekatalyticky připraveného oleje vzrůstal rychleji a k prudkému nárůstu došlo kolem 5. dne stárnutí. Také číslo kyselosti (TAN) s dobou stárnutí rostlo, opět nejvíce v případě nekatalyticky připraveného oleje.

Trinh [10] ve své práci uvádí, že vystavení vzorku pyrolýzního biooleje teplotě 80 °C po dobu 24 h je ekvivalentem skladování vzorku při 20 °C po dobu 1 roku. Ve studii porovnává střední molekulovou hmotnost čerstvých a stárnutých olejů, přičemž u stárnutých vzorků došlo vlivem polymeračních reakcí k poklesu podílu molekulové frakce s nízkou molekulovou hmotností (pod

300 g/mol) a nárůstu podílu frakce s vyšší molekulovou hmotností (nad 1000 g/mol).

Samanya [11] popisuje tepelnou stabilitu a proces stárnutí pyrolýzních olejů z čistírenských kalů ve směsi s methanolem a bionaftou na základě změn viskozity, GC-MS, FTIR, obsahu vody a pH. Zrychlené stárnutí provádí za teploty 60 a 80 °C po dobu 3 a 7 dní. Viskozita v průběhu stárnutí narůstala u všech zkoumaných vzorků, s vyšší teplotou stárnutí vzrůstala rychleji. Ve vzorcích stárnutých při teplotě 80 °C byly po 3 dnech pomocí GC-MS prokázány esterifikační reakce nárůstem esterů, vznik esterů koreloval s nárůstem množství vody stanoveným ve vzorku. Po 7 dnech stárnutí již nebyly estery detekovány, ale vznikaly alkylbenzeny. Tyto sloučeniny nebyly v průběhu stárnutí za teploty 60 °C ve vzorcích nalezeny. Jako vhodné metody pro posouzení změn pyrolýzních bioolejů uvádí měření viskozity a množství esterů a alkylaromátů pomocí GC-MS.

Black [12] vystavil bioolej dlouhodobému stárnutí při -17, 9 a 19 °C po dobu 41 měsíců a také akcelerovanému stárnutí při teplotě 40 a 80 °C. U vzorků průběžně měřil viskozitu a obsah karbonylových skupin, přičemž během stárnutí viskozita rostla, zatímco podíl karbonylových skupin nejprve výrazně poklesl (při teplotě stárnutí 80 °C během 10 hodin), a dále jen mírně klesalo do ustálené hodnoty. Black navrhuje použití titrace karbonylových skupin ASTM E3146 jako ukazatele stárnutí bioolejů. Na základě jejich měření a porovnání akcelerovaných dat s daty získanými z dlouhodobého stárnutí došel k závěru, že stárnutí pyrolýzního biooleje při teplotě 80 °C po dobu 2 h odpovídá 1 až 3 měsícům skladování za pokojové teploty.

Faussone [13] se ve své práci zaměřil na dlouhodobé skladování pyrolýzního oleje z odpadních plastů. Vzorky oleje skladoval ve tmě při teplotě 10 °C po dobu 6 a 60 měsíců. Složení stárnutého oleje porovnával také s motorovou naftou plynovou chromatografií s hmotnostním spektrometrem a plamenově ionizačním detektorem (GC-MS/FID), nukleární magnetickou rezonanci (NMR) a infračervenou spektrometrii s Fourierovu transformací (FTIR). Porovnání výsledků GC-MS čerstvého a stárnutého oleje vedlo k odhalení náhodných reakcí v oleji, ty se projevily změnou distribuce uhlovodíků. Čerstvý pyrolyzát vykazoval pík s maximem v oblasti C_{11} – C_{12}, po 6 měsících stárnutí oleje vzniklo maximum v oblasti C_{22}-C_{24}. Porovnání výsledků stárnutých olejů po dobu 6 a 60 měsíců prokázalo oligomeraci alkenů, neboť ve vzorku stárnutém kratší doby byly detekovány výrazně kratší uhlovodíkové řetězce do C_{28}, zatímco u oleje stárnutého 60 měsíců byly nalezeny uhlovodíky až C45 [13]. Výsledky z GC-MS/FID použil pro porovnání simulované destilace olejů, přičemž čerstvý a 6 měsíců stárnutý olej měl podobnou křivku destilace, zatímco olej po 60 měsících stárnutí vykazoval nárůst bodu varu v polovině předestilovaného objemu.

Fekhar [14] se ve své práci zabýval vlivem katalyzátorů na vlastnosti pyrolýzních olejů získaných pyrolýzou odpadních plastů z komunálního odpadu. Získané pyrolýzní oleje podrobil akcelerovanému stárnutí při teplotě 80 °C po dobu 7 dní, průběžně hodnotil vliv stárnutí oleje na hustotu, viskozitu, FTIR spektra a množství olefinů pomocí bromového a jodového čísla. Hustota, viskozita i číslo kyselosti během stárnutí narůstaly, plochy píků FTIR se mírně zmenšily, obsah nenasycených vazeb vyjádřený jodovým číslem také mírně klesal.

Dle normy ASTM D 4625 [7] vystavení středních ropných destilátů teplotě 43 °C odpovídá čtyřnásobnému zrychlení degradace proti 21 °C. Metoda doporučuje délku testu 0, 4, 8, 12, 18, 24 týdnů, vyhodnocení probíhá na základě stanovení množství nerozpustných a lepivých látek.

Metoda zrychleného stárnutí má však také svá úskalí, vlivem vyšší teploty může docházet k nežádoucím reakcím např. interakci dvojných vazeb, ke kterým by při reálných teplotách skladování vůbec nedocházelo [10,12].

1.1.1 Testy stárnutí a kinetika

Pro přepočet degradačních procesů probíhajících za zvýšených teplot na podmínky reálného skladování se využívá kinetický popis pomocí Arrheniovy rovnice (1) vyjadřující závislost rychlosti reakcí na teplotě [15]. Čím větší je aktivační energie, tím pomaleji reakce probíhá a zároveň tím výrazněji vzrůstá reakční rychlost s rostoucí teplotou [15].

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \qquad (1)$$

Kde A je frekvenční faktor, E_a je aktivační energie, k je rychlostní konstanta (degradačních reakcí), T je termodynamická teplota a R je univerzální plynová konstanta. Zlogaritmováním rovnice (1) získáme lineární tvar:

$$ln\, k = ln\, A + \frac{-E_a}{RT} \qquad (2)$$

úpravou pak dostáváme (3)

$$ln\, k = \frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + ln\, A \qquad (3)$$

kterou můžeme zapsat jako rovnici přímky (4)

$$y = ax + b \qquad (4)$$

Kde x odpovídá ($1/T$), y odpovídá ln k, t je čas potřebný k dosažení definovaného stupně degradace.

Vynesením naměřených dat do Arrheniova diagramu (y vs. $1/T$) lze ze směrnice přímky (5) vyčíslit aktivační energii stárnutí konkrétního pyrolýzního oleje a extrapolací určit jeho teoretickou trvanlivost při pokojové teplotě [12, 16].

$$a = \frac{-E_a}{R} \qquad (5)$$

1.2. Metody hodnocení termicko-oxidační stability

Stabilita pyrolýzních olejů je často posuzována na základě změny viskozity [8,10,11,12], vzniku nerozpustných sedimentů [7, 9] a obsahu vody [8,10], zatímco stabilita ropných produktů se posuzuje na základě vzniku nerozpustných sedimentů nebo měřením odolnosti vůči oxidačnímu působení kyslíku, kterou vyjadřuje indukční perioda.

1.2.1 Vyhodnocení vzniku nerozpustných látek

Norma ASTM D6468 [18] pro stabilitu středních destilátů určuje podmínky stárnutí 50 ml vzorku při 150 °C, po dobu 90 nebo 180 min., v otevřené zkumavce do atmosféry. Po filtraci vzorku je obsah nerozpustných látek stanoven světelnou reflektancí zbytků na filtru. Metoda není vhodná pro vzorky s bodem vzplanutí pod 38 °C.

Norma ASTM D4625 [7] popisuje stárnutí 400 ml vzorku středního destilátu při 43 °C, po dobu 0, 4, 8, 12, 18, 24 týdnů. Vyhodnocení je provedeno filtrací stárnutého vzorku s isooktanem a stanovení hmotnosti nerozpustných látek na filtru. Metoda není doporučena pro vzorky s bodem vzplanutí nižším než 38 °C.

Podle normy ČSN EN ISO 12205 [19] probíhá stárnutí 350 ml vzorku při 95 °C po dobu 16 h za průtoku kyslíku 3 l/h vzorkem. Vyhodnocení je provedeno součtem nerozpustných látek po filtraci s isooktanem a lepivých částic získaných z aparatury směsí 3 rozpouštědel (toluen, aceton, metanol) a jejich následném odpaření. Tuto normu nelze aplikovat na paliva obsahující složky neropného původu.

Norma ASTM D5304 [20] popisuje stárnutí 100 ml vzorku při 90 °C po dobu 16 h za přetlaku kyslíku (800 kPa). Vyhodnocení probíhá stejně jako v případě normy ČSN EN ISO 12205 [19].

Tyto normované metody simulují stárnutí v definovaném objemu kapaliny za zvýšené teploty a následně kvantifikují množství vzniklých částic filtrací. Aplikace těchto postupů na pyrolýzní oleje je však limitovaná, neboť některé normy přímo definují platnost pouze pro ropné produkty [19] a bod vzplanutí je u pyrolýzních olejů z polyolefinů běžně nižší než doporučených 38 °C.

1.2.2 Metody stanovení oxidační stability – normované postupy

Odolnost vzorku vůči oxidaci je vyjádřena jako indukční perioda vyjadřující dobu, po kterou je vzorek schopen odolávat rozsáhlé oxidaci.

Norma ČSN EN ISO 7536 [21] pro letecké a automobilové benzíny a norma ASTM D525 [22] pro benzíny popisuje metodu stanovení indukční periody. 50 ml vzorku v uzavřené nádobě je za přetlaku kyslíku (700 kPa) zahřáto na 100 °C. Vyhodnocení probíhá na základě poklesu tlaku. Délka testu je obvykle 8-10 h.

Norma ČSN EN ISO 6886 [23] popisuje oxidační stabilitu živočišných tuků a rostlinných tuků, norma ČSN EN 14112 [24] se věnuje oxidační stabilitě derivátů tuků a olejů, methylesterů mastných kyselin a norma ČSN EN 15751 [25] je zaměřena na oxidační stabilitu motorové nafty, methylesterů mastných kyselin a jejich směsí metodou Rancimat. Při Rancimat testu je 5 g vzorku vystaveno teplotě 100, 110 nebo 120 °C a kontinuálně probubláváno vzduchem o průtoku 10 l/h. Během této doby je měřena změna elektrické vodivosti destilované vody způsobená uvolněnými těkavými složkami, zejména kyselinou mravenčí, z této změny je vyhodnocena doba oxidační stability tzv. indukční perioda. Test obvykle trvá 6–25 hodin a není vhodný pro vzorky obsahující těkavé složky.

Normy IP 595 [26], ASTM D 7545 [27], ČSN EN 16091 [28] popisují metodu stanovení oxidační stability pro střední destiláty, methylestery mastných kyselin a jejich směsí pomocí PetroOxy testu při kterém je 5 ml vzorku vystaveno teplotě 140 °C a tlaku 700 kPa. Indukční perioda je dobou trvání testu do poklesu tlaku o 10 %. Tento test pro motorové nafty obvykle trvá kolem 2 hodin.

Metoda PetroOxy je normovanou metodou také pro stanovení oxidační stability benzínu ASTM D7525 [29]. Během testu je 5 ml vzorku za přetlaku kyslíku 500 kPa vystaveno teplotě 140 °C.

2. Experimentální část

2.1. Pyrolýzní oleje

Celkem bylo testováno 7 pyrolýzních olejů z různých zdrojů a surovin. Údaje o technologii a provozních podmínkách pyrolýzních procesů nebyly k dispozici.

Dva druhy pyrolýzních olejů vznikly zpracováním odpadních pneumatik a pět druhů olejů bylo vyrobeno z různých polyolefinů, viz. tab. 1.

2.2. Oxidační stabilita metodou PetroOxy

Základem hodnocení oxidační stability je stanovení indukční periody metodou PetroOxy, což je normovaná metoda hodnocení motorových naft, bionaft a jejich směsí ASTM D7545 a také ČSN EN 16091 pro kapalné ropné výrobky – střední destiláty a FAME.

5 ml vzorku je uzavřeno v pozlacené cele. Cela se vzorkem je nejprve natlakována kyslíkem na 700 kPa, obsah cely vypuštěn a poté znovu natlakována a zahřáta na 140 °C. Test je ukončen při poklesu tlaku o 10 % proti maximálnímu tlaku v cele. Indukční perioda je čas uplynulý mezi natlakováním cely na maximální tlak a poklesem tlaku o 10 %.

Data byla měřena na přístroji Petrotest od firmy Anton Paar ProveTec GmbH (Automatic Rapid Small Scale Oxidation Tester (RSSOT) PetroOXY) s ohřevem/chlazením Peltierovým článkem, data byla zaznamenávána na PC pomocí OxyLogger Software 1.2.8.2.

2.2.1 Nastavení metody PetroOxy

Na základě podobnosti pyrolýzních olejů z odpadních plastů a pryží s motorovou naftou byla vybrána jako první metoda testování v oxidační cele metodou PetroOxy metoda vhodná pro motorové nafty a jejich směsi s FAME, tj. 700kPa a 140 °C.

Dále byly pro vybrané oleje použity testovací teploty 100, 110, 120 a 160 °C.

Na základě těchto výsledků byly pro hodnocení stárnutí pyrolýzních olejů vybrány podmínky testu oxidační stability tak, aby byly přijatelně dlouhé a zároveň byly citlivé na stárnutí olejů (tj. 120 °C).

Tab. 1 Seznam pyrolýzních olejů
Tab. 1 List of pyrolysis oil samples

Parametr	Metoda	Olej č. 1 (PE, PP)	Olej č. 2 (pryž)	Olej č. 3 (pryž)	Olej č. 4 (PP)	Olej č. 5 (PW)	Olej č. 6 (výmět)	Olej č. 7 (výmět)
Obsah uhlíku (% hm.)	ASTM D5291	86.8	86.4	87.7	85.6	76.4	85.6	85.5
Obsah vodíku (% hm.)	ASTM D5291	13.4	11.1	10.6	14.2	12.6	14.4	14.4
Obsah síry (% hm.)	ASTM D5453	0.008	1.11	0.88		0.29		
Obsah dusíku (% hm.)	ASTM D5762	0.057	0.43	0.82				
Obsah chloru (mg.kg^{-1})	EPA 9076	<10	43	23.2	<10	115	<10	<10
Obsah vody (% hm.)	ASTM D4928	75	9133	2.79	46	10.91	nelze	98
Hustota při 15 °C (kg.m^{-3})	ASTM D4052	791	924	888	762	850	805	783
Kinematická viskozita (40 °C)	ASTM D7042	1.11	4.81	1.34	1.03	5.33	4.06	1.93
Bod vzplanutí (°C)	ASTM D93	<22	<22					
Bod tekutosti (°C)	ASTM D97	-24	-18			3	>12	
Číslo kyselosti (mg KOH/g)	ASTM D664	0.05	10	0.9	<0.1	1.69	0.04	0.13
Jodové číslo (g I_2/100g)	EN 14111	86	102	95	143	68		

Suroviny pro výrobu pyrolyzátů: PE – polyetylen, PP – polypropylen, pryž – použité pneumatiky, PW – směsný plastový odpad, výmět – směsný plastový odpad po oddělení PVC a PET

2.3. Zrychlené stárnutí

Na základě rešerší byly vybrány 3 teploty zrychleného stárnutí 70, 90 a 160 °C, které byly testovány na dvou vzorcích pyrolýzních olejů (z polyolefinů a z pneumatik). Stárnutí probíhalo v nemíchaných uzavřených tlakových nádobách pro tři různé atmosféry nad vzorkem (inertní atmosféra dusíku, vzduch a kyslík).

2.4. Stárnutí pyrolýzních olejů

Čerstvé vzorky pyrolýzních olejů byly podrobeny dlouhodobému stárnutí v uzavřených nádobách za přítomnosti vzduchu při pokojové teplotě (20 °C). Experimenty probíhaly 2 roky (přibližně 730 dní).

Na základě výsledků indukčních period pro zrychlené stárnutí pyrolýzních olejů byly čerstvé vzorky pyrolýzních olejů podrobeny zrychlenému stárnutí v uzavřených nádobách při teplotě 70 °C za přítomnosti vzduchu po dobu 1, 2, 3, 4 a 5 dní.

Vzorky podrobené akcelerovanému stárnutí nebyly během testu míchány. Vzorky vystavené dlouhodobému stárnutí byly míchány vždy jen před odběrem vzorku k analýze, aby byl co nejméně narušen vznik sedimentujících částic. Všechny oleje byly skladovány ve tmě.

Pro porovnání stárnutých vzorků byla využita indukční perioda měřená optimalizovanou metodou PetroOxy tj. ohřev cely na teplotu 120 °C a tlak 700 kPa.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Nastavení metody PetroOxy

Indukční perioda byla měřena na čerstvých a stárnutých pyrolýzních olejích č. 1 z polyolefinů a č. 2 z pneumatik. Vliv teploty reakční cely při PetroOxy testu na délku indukční periody je patrný z tabulky 2. Indukční perioda se výrazně prodlužuje s nižší teplotou testu, při použití 100 °C je délka testu v porovnání se 140 °C v případě pyrolýzního oleje z polyolefinů 20-násobná (viz tab. 2.), proto tato teplota již nebyla měřena.

Tab. 2 Indukční perioda čerstvých vzorků č. 1 a č. 2
Tab. 2 Induction period fresh oils samples No. 1 and 2

Teplota testu		Indukční perioda (min)	
T (°C)	1/T (K^{-1})	Vzorek 1	Vzorek 2
160	0.0063	7	25
140	0.0071	20	46
120	0.0083	78	103
110	0.0091	152	148
100	0.0100	402	-

Na základě naměřených indukčních period čerstvých (referenčních) pyrolýzních olejů a stejných olejů podrobených stárnutí při 70, 90 a 160 °C za podmínek inertní atmosféry dusíku, atmosféry vzduchu a kyslíku viz. tab. 3 a 4 byla vybrána teplota měření PetroOxy testu tak, aby byla schopna rozlišit různé podmínky skladování zkoumaného pyrolýzního oleje a to 120 °C. Pro lepší přehlednost jsou řádky zobrazující indukční periody při 120 °C zvýrazněny.

3.2. Zrychlené stárnutí za různých podmínek

Teplotní závislosti indukční periody podle Arrheniovy rovnice (2) pro pyrolýzní olej č. 1 z polyolefinů jsou uvedeny na obr. č. 1 až 4.

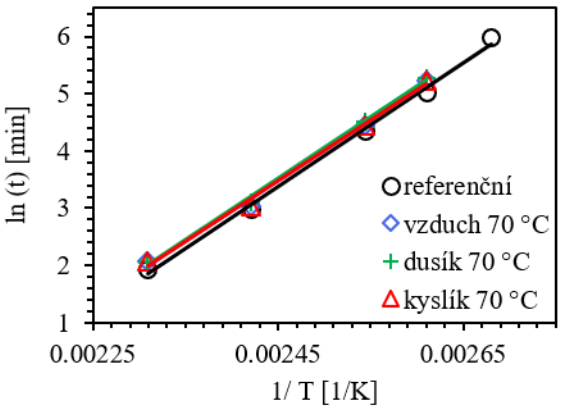
Z obrázků č.1 až 3 je vidět, že na rychlost stárnutí oleje z polyolefinů má zanedbatelný vliv atmosféra nad stárnutým vzorkem. Na obr. 4 je porovnán vliv teploty stárnutí na indukční periodu za přítomnosti vzduchu nad stárnutým vzorkem, lze pozorovat výrazné prodloužení v indukční periodě v případě stárnutí oleje při teplotě 160 °C. Tato změna je pravděpodobně způsobena urychlením chemických reakcí probíhajících během stárnutí čerstvého vzorku, ve výsledku dochází ke zvýšení oxidační stability stárnutého vzorku.

Tab. 3 Indukční perioda (min) stárnutého pyrolýzního oleje č. 1 za různých podmínek stárnutí
Tab. 3 Induction period of aged pyrolysis oil No. 1 under various aging conditions

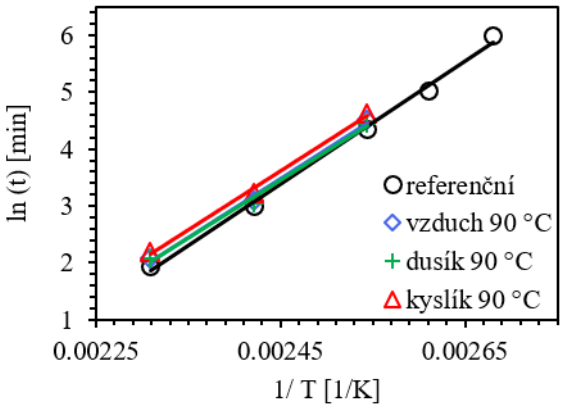
Teplota stárnutí (°C)	ref.	70	70	70	90	90	90	160	160	160
Atmosféra	vzduch	vzduch	kyslík	dusík	vzduch	kyslík	dusík	vzduch	kyslík	dusík
Teplota PetroOxy (°C)										
160	7	8	8	8	8	9	8	12	-	-
140	20	21	21	22	22	25	21	37	36	38
120	**78**	**86**	**86**	**91**	**91**	**103**	**86**	**158**	**152**	**160**
110	152	188	188	197	-	-	-	350	326	367

Tab. 4 Indukční perioda (min) stárnutého vzorku č. 2 za různých podmínek stárnutí
Tab. 4 Induction period of aged pyrolysis oil No. 2 under various aging conditions

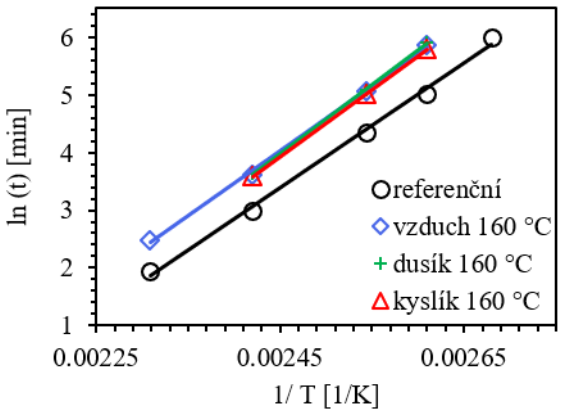
Teplota stárnutí (°C)	ref.	70	70	70	90	90	90	160	160	160
Atmosféra	vzduch	vzduch	kyslík	dusík	vzduch	kyslík	dusík	vzduch	kyslík	dusík
Teplota PetroOxy (°C)										
160	25	28	28	28	25	25	25	22	-	-
140	46	48	45	47	38	38	31	46	33	42
120	**103**	**109**	**104**	**101**	**97**	**94**	**69**	**115**	**101**	**106**
110	148	169	88	176	-	-	-	194	177	209



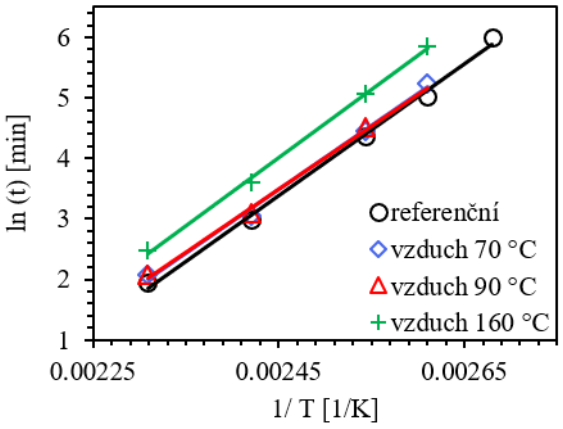
Obr. 1 Teplotní závislost indukční periody podle Arrheniovy rovnice vzorku č. 1 z polyolefinů stárnutého při teplotě 70 °C v atmosféře vzduchu, dusíku a kyslíku
Fig. 1 Temperature dependence of the induction period, as determined by the Arrhenius equation, for pyrolysis oil No. 1 derived from polyolefins aged at 70 °C in an atmosphere of air, nitrogen, and oxygen



Obr. 2 Teplotní závislost indukční periody podle Arrheniovy rovnice vzorku č. 1 z polyolefinů stárnutého při teplotě 90 °C v atmosféře vzduchu, dusíku a kyslíku
Fig. 2 Temperature dependence of the induction period, as determined by the Arrhenius equation, for pyrolysis oil No. 1 derived from polyolefins aged at 90 °C in an atmosphere of air, nitrogen, and oxygen



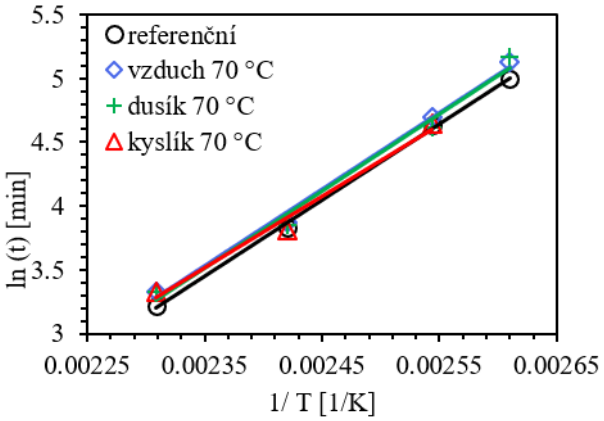
Obr. 3 Teplotní závislost indukční periody podle Arrheniovy rovnice vzorku č. 1 z polyolefinů stárnutého při teplotě 160 °C v atmosféře vzduchu,dusíku a kyslíku
Fig. 3 Temperature dependence of the induction period, as determined by the Arrhenius equation, for pyrolysis oil No. 1 derived from polyolefins aged at 160 °C in an atmosphere of air, nitrogen, and oxygen



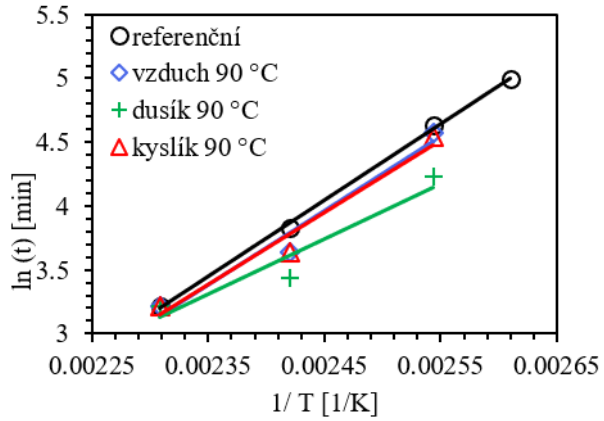
Obr. 4 Teplotní závislost indukční periody podle Arrheniovy rovnice vzorku č. 1 z polyolefinů stárnutého za různých teplot v přítomnosti vzduchu
Fig. 4 Temperature dependence of the induction period, as described by the Arrhenius equation, for pyrolysis oil No. 1 derived from polyolefins aged at various temperatures in the presence of air

Teplotní závislosti indukční periody podle Arrheniovy rovnice (2) pro pyrolýzní olej č. 2 z pneumatik jsou uvedeny na obr č.5 až 8.

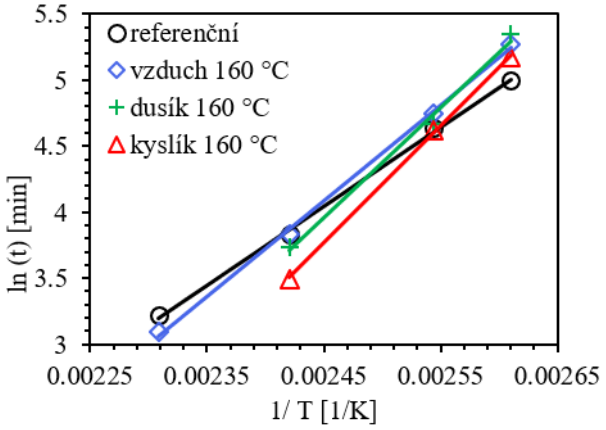
Z obrázků č. 5 a 7 je patrno, že na rychlost stárnutí oleje z pneumatik má zanedbatelný vliv atmosféra nad stárnutým vzorkem. Lze předpokládat, že posun u vzorku s atmosférou dusíku na obr. č. 6 je pravděpodobně způsoben chybou provedení experimentu, neboť při 70 a 160 °C se tato odchylka neprojevila. Na obr. 8 je porovnán vliv teploty stárnutí na indukční periodu za přítomnosti vzduchu nad stárnutým vzorkem, v případě pyrolýzního oleje z odpadních pneumatik se zdá, že zvýšení teploty má na délku indukční periody malý vliv.



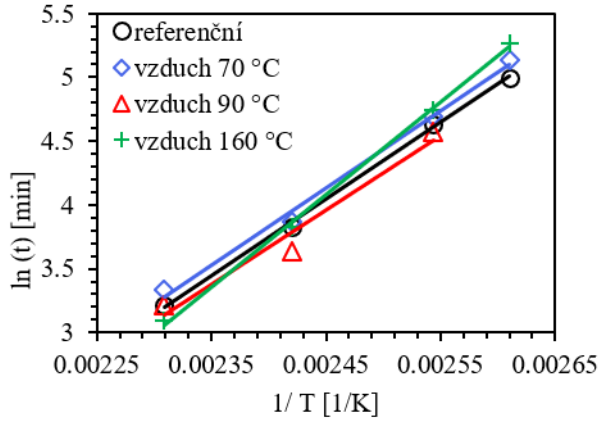
Obr. 5 Teplotní závislost indukční periody podle Arrheniovy rovnice vzorku č. 2 z pneumatik stárnutého při 70 °C v atmosféře vzduchu,dusíku a kyslíku
Fig. 5 Temperature dependence of the induction period, as determined by the Arrhenius equation, for pyrolysis oil No. 2 derived from tires aged at 70 °C in an atmosphere of air, nitrogen, and oxygen



Obr. 6 Teplotní závislost indukční periody podle Arrheniovy rovnice vzorku č. 2 z pneumatik stárnutého při 90 °C v atmosféře vzduchu,dusíku a kyslíku
Fig. 6 Temperature dependence of the induction period, as determined by the Arrhenius equation, for pyrolysis oil No. 2 derived from tires aged at 90 °C in an atmosphere of air, nitrogen, and oxygen



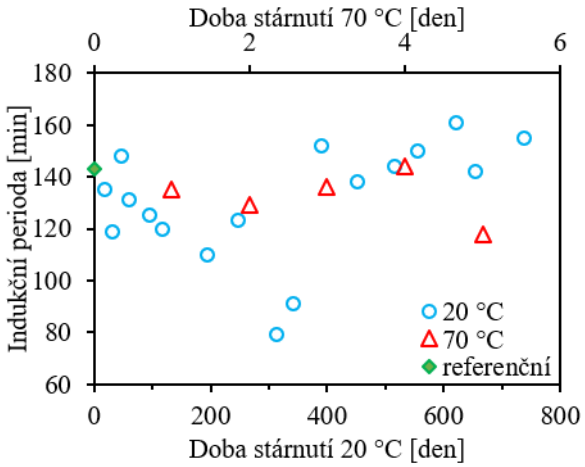
Obr. 7 Teplotní závislost indukční periody podle Arrheniovy rovnice vzorku č. 2 z pneumatik stárnutého při 160 °C v atmosféře vzduchu, dusíku a kyslíku
Fig. 7 Temperature dependence of the induction period, as determined by the Arrhenius equation, for pyrolysis oil No. 2 derived from tires aged at 160 °C in an atmosphere of air, nitrogen, and oxygen



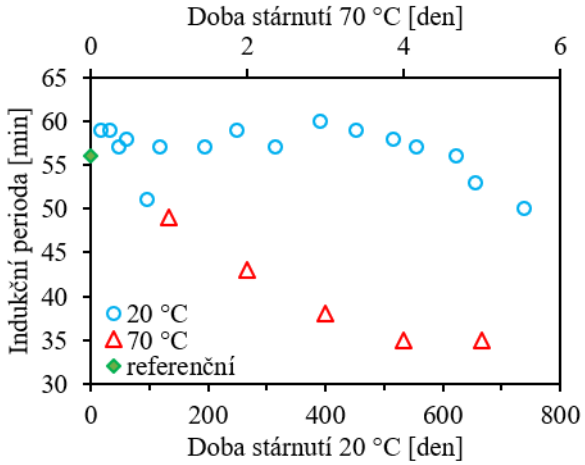
Obr. 8 Teplotní závislost indukční periody podle Arrheniovy rovnice vzorku č. 2 z pneumatik stárnutého za různých teplot v přítomnosti vzduchu
Fig. 8 Temperature dependence of the induction period, as described by the Arrhenius equation, for pyrolysis oil No. 2 derived from tires aged at various temperatures in the presence of air

3.3. Stárnutí pyrolýzních olejů

Porovnání dlouhodobého stárnutí pyrolýzních olejů za pokojové teploty (20 °C) s výsledky zrychleného stárnutí za teploty 70 °C je uvedeno na obr. 9 až 13. Indukční perioda byla měřena PetroOxy testem při 120 °C, 700 kPa.

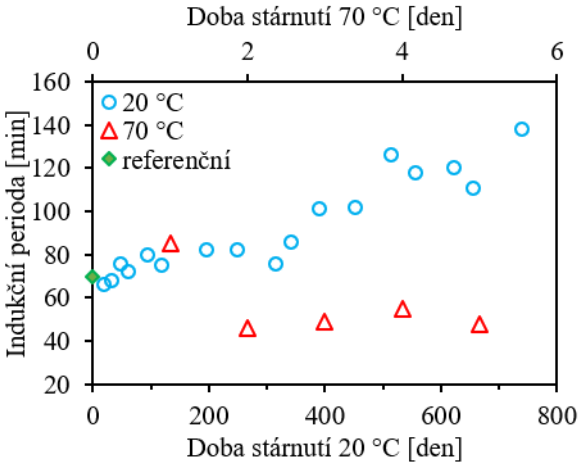


Obr. 9 Závislost indukční periody vzorku č. 3 z pneumatik na době dlouhodobého skladování při 20 °C a akcelerovaného stárnutí při 70 °C
Fig. 9 The dependence of the induction period of pyrolysis oil No. 3 from polyolefins on the duration of long-term storage at 20 °C and accelerated aging at 70 °C



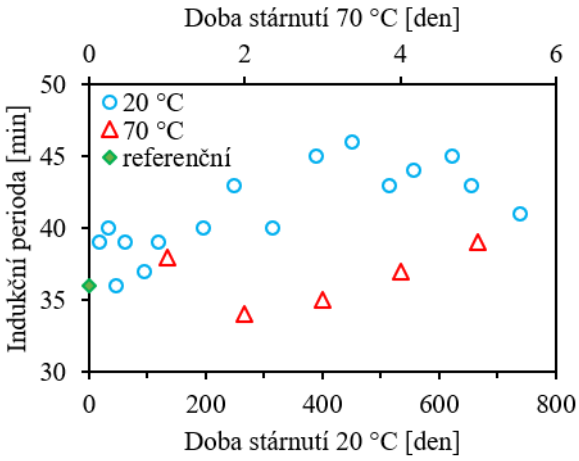
Obr. 10 Závislost indukční periody vzorku č. 4 z PP na době dlouhodobého skladování při 20 °C a akcelerovaného stárnutí při 70 °C
Fig. 10 The dependence of the induction period of pyrolysis oil No. 4 from polyolefins on the duration of long-term storage at 20 °C and accelerated aging at 70 °C

Z dat získaných ze vzorků skladovaných za laboratorní teploty je vidět, že ve třech případech viz. obr. 10, 12 a 13 dochází u pyrolýzních olejů z polyolefinů nejprve k mírnému nárůstu indukční periody oproti čerstvému (referenčnímu) vzorku a lze tedy předpokládat, že v tomto období u olejů č. 4, 6 a 7 při 20 °C nedochází k oxidační degradaci způsobující změny ve složení. Nicméně následuje postupný pokles po 400. dni, což poukazuje na začínající degradaci olejů.



Obr. 11 Závislost indukční periody vzorku č. 5 z polyolefinů na době dlouhodobého skladování při 20 °C a akcelerovaného stárnutí při 70 °C

Fig. 11 The dependence of the induction period of pyrolysis oil No. 5 from polyolefins on the duration of long-term storage at 20 °C and accelerated aging at 70 °C

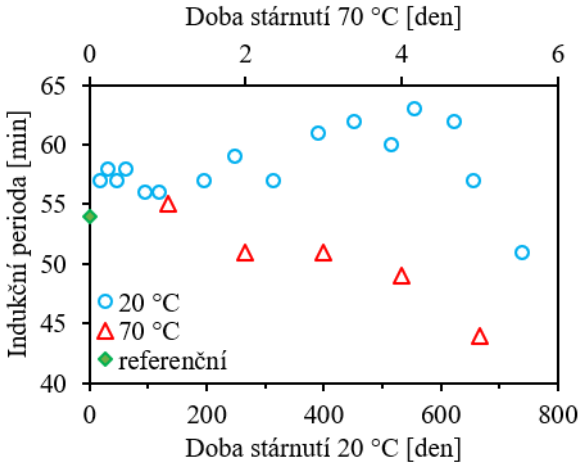


Obr. 12 Závislost indukční periody vzorku č. 6 z polyolefinů na době dlouhodobého skladování při 20 °C a akcelerovaného stárnutí při 70 °C

Fig. 12 The dependence of the induction period of pyrolysis oil No. 6 from polyolefins on the duration of long-term storage at 20 °C and accelerated aging at 70 °C

Naopak u oleje z pneumatik dochází postupně ke zvyšování indukční periody, viz. obr. 9. Možné vysvětlení nabízí postupný vznik lepivých částic, při jejichž vzniku se pravděpodobně snižuje množství látek náchylných k oxidační degradaci.

V případě pyrolýzního oleje č. 5 na obr. 11 byl nejprve zaznamenán mírný růst oxidační stability, a to až do 250. dne ve shodě s výše popsaným chováním polyolefinických olejů. Poté došlo k výraznému prodloužení indukční periody pravděpodobně způsobené vyčerpáním reaktivních látek v pyrolýzním oleji.



Obr. 13 Závislost indukční periody vzorku č. 7 z polyolefinů na době dlouhodobého skladování při 20 °C a akcelerovaného stárnutí při 70 °C

Fig. 13 The dependence of the induction period of pyrolysis oil No. 7 from polyolefins on the duration of long-term storage at 20 °C and accelerated aging at 70 °C

Porovnáním indukčních period naměřených po 1, 2, 3, 4 a 5 dnech zrychleného stárnutí s indukčními periodami získanými v průběhu přirozeného stárnutí je jasně viditelný trend kratší indukční periody při zrychleném stárnutí u pyrolýzních olejů získaných z polyolefinů. Nejvýraznější je tento pokles u čistého polypropylenu obr. 10. Lze tedy říct, že v případě polyolefinických pyrolýzních olejů dochází k výrazně rychlejší degradaci vzorku při 70 °C než za laboratorní teploty.

4. Závěr

Na základě testování 7 vzorků za různých podmínek stárnutí a měření indukční periody byly vyvozeny následující závěry:

Snížení teploty při zkoušce oxidační stability metodou PetroOxy je nezbytné pro to, aby byla použitelná pro testování pyrolýzních kondenzátů. Standardní normovaná teplota pro ropné produkty (140 °C, 700 kPa) je pro studium pyrolýzních olejů příliš vysoká a zjištěné indukční periody velmi krátké. Jako optimální byla pro pyrolyzáty vybrána teplota 120 °C a tlak 700 kPa; tyto podmínky poskytují dostatečnou citlivost pro rozlišení stupně degradace v přijatelném čase.

Složení atmosféry nad vzorkem (vzduch, O_2, N_2) při akcelerovaném stárnutí mělo zanedbatelný vliv na rychlost a rozsah sledovaných změn. Vhodnými podmínkami pro simulaci reálného stárnutí je teplota 70 °C po dobu 1–5 dní. Teplota stárnutí 160 °C se ukázala jako nevhodná pro akceleraci stárnutí, neboť spouští sekundární reakce, které ve výsledku zvyšují oxidační stabilitu.

Během skladování za pokojové teploty (20 °C) došlo u pyrolýzních olejů z polyolefinů k poklesu stability až po cca 400 dnech. Během zrychleného stárnutí při 70 °C došlo u těchto olejů k výrazně rychlejší degradaci vzorku než za laboratorní teploty, přičemž nejvýraznější

pokles vykazoval vzorek pyrolýzního oleje z čistého polypropylenu.

Pyrolýzní oleje z pneumatik vykazovaly odlišné chování; vlivem postupné tvorby nerozpustných úsad docházelo ke stabilizaci vyjádřené prodlužování indukční periody. U olejů z pneumatik je vhodné metodiku doplnit o stanovení nerozpustných látek.

Literatura

1. Sharuddin, S. D. A., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W., Aroua, M. K. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, 2016, 115, 308–326. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.02.037
2. Miandad, R., Barakat, M. A., Aburiazaiza, A. S., Rehan, M., Ismail, I., Nizami, A. S. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2017, 119, 239-252. DOI: 10.1016/j.ibiod.2016.09.017
3. Czajczyńska, A., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyzyńska, R., Reynolds, A. J., Spencer, N., Jouhara, H. Potential pyrolysis processes in the waste management sector. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2017, 3, 171-197. DOI: 10.1016/j.tsep.2017.06.003
4. Onwudili, J. A., Insura, N., Williams, P. T. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polypropylene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 86 (2), 293–303. DOI: 10.1016/j.jaap.2009.07.008
5. Butler, E., Devlin, G., McDonnel, K. Waste polyolefins to liquid fuels via pyrolysis: Review of Commercial State-of-the-Art and Recent Laboratory Research. *Waste and Biomass Valorization*, 2011, 2 (3), 227–255. DOI: 10.1007/s12649-011-9067-5
6. Diebold, J. P. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils. *Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory (NREL)*, 2000. Report No. NREL/SR-570-27613. DOI: 10.2172/753818
7. ASTM D4625 / ISO 12205**.** Standard Test Method for Middle Distillate Fuel Storage Stability at 43 °C (110 °F). *ASTM International / International Organization for Standardization*
8. Zheng, J. Pyrolysis oil from fast pyrolysis of maise stalk. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2008, 83 (2), 205-212. DOI: 10.1016/j.jaap.2008.08.005
9. Fekhar, B., Miskolczi, N. Stability and storage properties of hydrocarbons obtained by pilot scale pyrolysis of real waste HDPE-PVC in tubular reactor. *Chemical Engineering Transactions* 2018, *70*, 1141-1146. DOI: 10.3303/CET1870191
10. Trinh, T. N., Jensen, P. A., Dam-Johansen, K., Knudsen, N. O., Sørensen, H. R., Hvilsted, S. Comparison of lignin, macroalgae, wood, and straw fast pyrolysis. *Energy & fuels* 2013, *27* (3), 1399-1409. DOI: 10.1021/ef301927y
11. Samanya, J., Hornung, A., Jones, M., Vale, P. Thermal stability of Sewage Sludge Pyrolysis oil. *International Journal Of Renewable Energy Research* 2011, 1 (3), 66-74. https://izlik.org/JA66PS64LD
12. Black, S., Ferrell, J. R. Accelerated aging of fast pyrolysis bio-oil: a new method based on carbonyl titration. *RSC Advances* 2020, *10* (17), 10046-10054. DOI: 10.1039/d0ra00046a
13. Faussone, G. C., Seljak, T., Jasiukaityte-Grojzdek, E., Baškovič, U. Ž., Katrašnik, T., Grilc, M. Pyrolysis oil from post-consumer packaging and its ageing: Physical and chemical properties and drop-in performance in a power generating unit. *Energy Reports* 2023, 10, 613–627. DOI: 10.1016/j.egyr.2023.07.018
14. Fekhar, B., Gombor, L., Miskolczi, N. Pyrolysis of chlorine contaminated municipal plastic waste: In-situ upgrading of pyrolysis oils by Ni/ZSM-5, Ni/SAPO-11, red mud and $Ca(OH)_2$ containing catalysts. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92, 1270-1283. DOI: 10.1016/j.joei.2018.10.007
15. Atkins, P., De Paula, J. The rates of chemical reactions. *Atkins' Physical Chemistry*. 11th ed. Oxford: Oxford University Press, 2018, 807 – 809. ISBN 978-0198769866
16. Elliott, D. C., Oasmaa, A., Meier, D., Preto, F., Bridgwater, A. V. Results of the IEA round robin on viscosity and aging of fast pyrolysis bio-oils: Long-Term tests and repeatability. *Energy & Fuels*, 2012, 26 (12), 7362–7366. DOI: 10.1021/ef301607v
17. Schwarz, J., Burian, M. Měření oxidační stability FAME, naft a jejich směsí metodami Rancimat a PetroOxy. *Paliva* 2019,11 (1), 26–31. DOI: 10.35933/paliva.2019.01.05
18. ASTM D6468-99 Standard Test Method for High Temperature Stability of Distillate Fuels. *ASTM International / International Organization for Standardization*
19. ČSN EN ISO 12205 Ropné výrobky-Stanovení oxidační stability středních destilátů. *Český normalizační institut*
20. ASTM D5304-03 Standard Test Method for Assessing Middle Distillate Fuel Storage Stability by Oxygen Overpressure. *ASTM International / International Organization for Standardization*
21. ČSN EN ISO 7536 Ropné výrobky-Stanovení oxidační stability benzinu-Metoda indukční periody. *Český normalizační institut*
22. ASTM D 525-01 Standard Test Method for Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method). *ASTM International / International Organization for Standardization*
23. ČSN EN ISO 6886:2016 Živočišné tuky a oleje-Stanovení oxidační stability (zrychlený oxidační test). *Český normalizační institut*
24. ČSN EN 14112 Deriváty tuků a olejů-Methylestery mastných kyselin-Stanovení oxidační stability

(zrychlený oxidační test). *Český normalizační institut*
25. ČSN EN 15751 Motorová paliva - Methylestery mastných kyselin (FAME) a směsi s motorovou naftou - Stanovení oxidační stability metodou zrychlené oxidace. *Český normalizační institut*
26. IP 595 Liquid petroleum products - Middle distillates and fatty acid methyl ester (FAME) fuels and blends - Determination of oxidation stability by rapid small scale oxidation method. *Energy Institute*
27. D7545 - 14 Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels—Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT). *ASTM International / International Organization for Standardization*
28. ČSN EN 16091 Kapalné ropné výrobky-Stř. destiláty a FAME-Stanovení ox. stability zrychlenou oxidační mikrometodou. *Český normalizační institute*
29. ASTM D7525 - 14 Standard Test Method for Oxidation Stability of Spark Ignition Fuel—Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT). *ASTM International / International Organization for Standardization*

Summary

Oxidation Stability of Pyrolysis Oils from Waste Plastics and Tyres

Eliška Lyko Vachková, Daniel Maxa

This study addresses the evaluation of the thermal-oxidative stability and aging processes of pyrolysis oils obtained from the processing of waste plastics and scrap tires. Due to a high proportion of reactive unsaturated hydrocarbons, pyrolysis oils undergo secondary degradation reactions during storage, which adversely affect their properties. The main objective of this work was to select and optimize a methodology for determining the induction period specifically tailored to pyrolysis products and to compare the effects of accelerated thermal aging with long-term natural storage. The results revealed that the standard conditions used for conventional diesel fuels are overly aggressive for reactive pyrolysis oils; therefore, the test temperature was optimized to achieve higher sensitivity. When investigating aging conditions, the atmospheric composition above the sample was found to have a negligible effect on the rate of degradation. Conversely, the application of excessively high temperatures during accelerated aging leads to undesirable secondary reactions that distort the resulting stability. While polyolefin-derived oils exhibit degradation processes through a gradual decline in oxidative stability, tire-derived oils display distinct behavior due to the formation of insoluble deposits. The modified PetroOxy oxidation measurement method proved to be a suitable and rapid tool for predicting the storage stability of pyrolysis oils derived from waste materials.