

MŽIKOVÁ MIKROPYROLÝZA PLASTŮ

František Procháska, Martin Staš, Ondřej Kapasný

Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav technologie ropy a alternativních paliv
Technická 5, Praha 6, Frantisek.Prochaska@vscht.cz

Odpadní plasty dnes představují velice perspektivní zdroj, a to jak pro produkci energie, tak především pro produkci paliv či surovin pro petrochemický průmysl. Jedním z možných způsobů, jak tento jejich potenciál využít, je termické štěpení – pyrolýza. Cílem publikované práce bylo vytvoření vhodné metodiky k charakterizaci produktů pyrolýzy plastů či jejich směsí realizované pomocí mžíkové mikropyrolýzy s využitím GC-MS instrumentace a následná aplikace této metodiky při sledování závislosti frakčního složení produktů takové pyrolýzy plastů či jejich směsí na použitých experimentálních podmínkách.

Klíčová slova: Waste plastics recycling, Plastics pyrolysis, Micro pyrolysis

Došlo 17. 5. 2012, přijato 8. 8. 2012

1. Úvod

Plasty jsou jednou z nejvýznamnějších skupin materiálů. Díky svým jedinečným vlastnostem, jako je například nízká hustota, odolnost vůči vodě, mnohým chemikáliím nebo biologickým vlivům, tvárnost, tažnost, možnost jejich velkoobjemové výroby atd., umožňují široké uplatnění téměř ve všech oblastech lidské činnosti, přičemž hlavní uplatnění nalézají jako obaly, konstrukční a stavební materiály. Také jsou z nich vyráběny součástky do automobilů a do elektrických a elektronických zařízení. Ze statistik vyplývá, že 75 % veškerých produkováných plastů připadá na polyethylen (nízkohustotní PE-LD, lineární nízkohustotní PE-LLD a vysokohustotní HD-PE), polypropylen (PP), polyvinylchlorid (PVC), polystyren (PS) a polyethylentereftalát (PET) [1, 2].

Dlouhodobě tvoří odpadní plasty v komunálním odpadu přibližně 7 % hmotnosti, což činí cca 24,3 milionů tun. V roce 2009 bylo recyklováno 5,5 milionů tun odpadních plastů a dalších 11,2 milionů tun bylo uloženo na skládky, což představuje značný potenciál pro takzvanou surovinovou recyklaci [2, 3]. Tu je možné realizovat celou řadou fyzikálně-chemických postupů, jako jsou zplyňování, chemická depolymerace a štěpné procesy analogické těm, které se uplatňují při hlubokém zpracování ropy, tedy termické a katalytické krakování či hydrokrakování [4]. Z hlediska teploty se termické procesy štěpení plastů dělí na nízkoteplotní (450 - 600 °C) a vysokoteplotní (nad 600 °C) pyrolýzu. Dále se lze setkat také s termíny pomalá a rychlá resp. mžíková pyrolýza, kdy je hodnotícím kritériem reakční doba procesu, resp. velikost tepelného toku do štěpeného materiálu [5]. Zatímco při experimentech spadajících do oblasti pomalé pyrolýzy se uplatňují především vsádkové reaktory (autoklávy) [6, 7, 8] a při mžíkové pyrolýze nacházejí uplatnění hlavně mikroreaktory [9, 10], tak v provozním měřítku se uplatňují hlavně reaktory s fluidním pískovým či křemenným ložem [11, 12].

Co se chemizmu termického štěpení plastů týče, jedná se o nerozvětvenou radikálovou řetězovou reakci probíhající v třech fázích – iniciaci, propagaci a termi-

naci, kdy ve fázi propagace dochází k štěpení vazby C-C v β -poloze k uhlíku nesoucímu radikál. Při tomto průběhu štěpení dochází pouze k lineární izomeraci, což má za následek produkci nerozvětvených alkanů a alkenů. Kromě štěpných reakcí probíhá také celá řada vedlejších reakcí, jako jsou adice, cykloadice, transfer vodíku a kondenzace, což má za následek tvorbu komplexní směsi produktů [13, 14].

V rámci kinetiky je kromě znalostí, jaké reakce během štěpení plastů mohou probíhat, nutné znát také rychlosti těchto reakcí. Nejvyužívanější metodou ke zjišťování kinetických dat bývá termogravimetrická analýza (TGA), na základě které lze vypočítat rychlostní konstanty, aktivační energie a řady reakcí [15, 16].

Při štěpení plastů vzniká široká škála produktů. Obvykle se produkty dělí na nekondenzující plyny a kondenzující frakci, která se dále může dělit na olejovou netuhnoucí frakci a voskovou tuhnoucí frakci. Poslední podíl produktů štěpení je zbytek, který se skládá jak z nezureagovaných polymerů, tak z koksu. Produkty v těchto frakcích je možné charakterizovat přímo nebo je lze pomocí destilace nebo extrakce rozdělit na užší řazy, které je možné dále podrobit např. skupinové analýze. Další možností jak charakterizovat produkty je on-line analýza. V neposlední řadě je možné u produktů štěpení stanovit parametry, které poukazují na jejich kvalitu z hlediska využití jako složek do motorových paliv.

O složení produktů štěpení rozhoduje mnoho faktorů. Jedním z nich je složení štěpené suroviny. PE a PP poskytují při štěpení rozvětvené alkany a alkeny až na případ pyrolýzy PE, kdy vznikají převážně nerozvětvené produkty. Z PS vznikají směsi aromatických uhlovdíků s vysokým obsahem styrenu. V případě směsí plastů je často pozorován synergismus. Velký vliv mají také aditiva přítomná v plastech a nečistoty obsažené v plastovém odpadu. Dalšími významnými faktory jsou teplota, doba zdržení a tlak. Při vyšších teplotách vzniká více plynných produktů, stejně jako při delší době zdržení. Při vyšším tlaku vzniká plynů méně. Nicméně pokud je dostatečná rychlost zahřívání a prostup tepla do celého objemu štěpeného plastového materiálu, což

může být zajištěno mícháním, nejsou potřeba příliš dlouhé doby zdržení v reaktoru. Delší doba zdržení v reaktoru a delší styk kapalných produktů s plynnými způsobuje vyšší tvorbu aromátů, dehtů a koksů. Vyšší tlak také tuto tendenci podporuje.

Co se analýzy produktů štěpení týče, využívají se především instrumentální metody jako např. infračervená spektrometrie (IČ) [7, 17, 18, 19], a ultrafialová spektrometrie (UV), spektrometrie nukleární magnetické rezonance (NMR) jader vodíku ^1H a uhlíku ^{13}C . Nejčastěji se však setkáváme s různými variantami plynové chromatografie, jako je varianta s tepelně-vodivostním detektorem (GC-TCD) [18], určená k analýze plynných produktů štěpení, nebo plynová chromatografie s plamenově-vodivostním detektorem (GC-FID) [17, 18]. GC-FID bývá také využívána ve variantě simulované destilace k určení destilační křivky [17, 20]. V současné době asi nejvíce používanou analytickou techniku pak představuje plynová chromatografie ve spojení s hmotnostně-spektrometrickým detektorem (GC-MS) [7, 15, 16, 17, 18], která umožňuje identifikaci jednotlivých štěpením vzniklých látek, nebo alespoň jejich typů. Krom toho může poskytovat i určité informace o jejich množství. Takováto kvantitativní data lze získat pomocí sledování TIC (total ion current) [10, 17]. Přesnější kvantifikace pak vyžaduje použití metod vnitřního resp. vnějšího standardu nebo standardního přídatku [20].

2. Experimentální část

2.1. Testované vzorky plastů

Přehled testovaných vzorků plastů je uveden v tabulce 1.

Tab. 1 Testované vzorky plastů

Označení vzorku	Popis vzorku
PE-NES	HD-PE homopolymer LITEN 5850, prášek, nestabilizovaný
PE-STA	HD-PE homopolymer LITEN VB 33, granulovaný, stabilizovaný – termooxidací stabilizátory
PE-UPO	HD-PE upotřebený
PP	homopolymer MOSTEN, nestabilizovaný prášek h4b
PS	GP-PS nemazaný, bez minerálních olejů
SMĚS	PE:PP:PS – 52:33:15

2.2. Použitá přístrojová technika a experimentální podmínky

Směs plastů byla připravena pomocí diskontinuálního směšovače Plasti-Corder Lab Station od firmy Brabender. Směs byla zamíchána při teplotě 190 °C za rychlosti otáčení 50 ot./min po dobu 10 minut.

Pyrolyzní experimenty byly provedeny na pyrolyzní mikrosondě, jejíž popis a hodnoty nastavení jsou

uvedeny v tabulce 2. V tabulce 3 jsou uvedeny podmínky GC-MS analýzy produktů.

Tab. 2 Experimentální podmínky použité při pyrolýze

Pyrolýza	Pyroprobe 5000 Series – model 5200
Nosný plyn	He
Teplota rozhraní	300 °C
Rychlost ohřevu	10 °C/ms
Teplota pyrolýzy	850, 750, 650, 550, 450 °C
Doba při teplotě pyrolýzy	15 s
Čištění	750 °C po 15 s, resp. 900 °C po 25s

Tab. 3 Podmínky GC-MS analýzy produktů

Přístroj GC-MS	Focus DSQ od Thermo Electron Finnigan, Software Xcalibur
Předkolona	GUARDIAN délka 5 m, průřez 0,25 mm, tloušťka filmu 0,25 μm
Kolona	ZB-1MS (Phenomenex), délka 30 m, průřez 0,25 mm, tloušťka filmu 0,25 μm
Nosný plyn	He, průtok 1 ml/min
Nástřík	přívod reakčního produktu z pyrolýzy děličem 1:75, teplota 250 °C
Teplotní program kolony	izotermicky 40 °C po dobu 2 min., poté lineárně (8 °C/min.) na teplotu 290 °C (10 min)
Ionizace:	Electron Impact EI+ 70 eV, TIC snímání

2.3. Způsob provedení mikropyrolyzních experimentů

K pyrolyzním experimentům byly použity tenké křemenné kapiláry. Do nich bylo naváženo cca 8 mg vzorku s přesností 0,01 mg. Aby během manipulace s kapilárou nedocházelo ke ztrátám vzorku, byly po obou stranách kapiláry umístěny zátky z křemenné vaty, mezi kterými se vzorek nacházel.

Před každým měřením byla nastavena teplota pyrolýzy, byla vložena kapilára do pyrosondy a následně spuštěna vlastní pyrolýza. Po každém pyrolyzním experimentu bylo nutné nechat pročistit jak pyrosundu, tak chromatografickou kolonu. Čištění pyrosondy probíhalo nejdříve při teplotě 750 °C po dobu 15 s, ale z důvodu nutnosti několikanásobných opakování čištění při tomto nastavení, byla teplota zvýšena na 900 °C, která byla následně udržována po dobu 25 s. Po pročištění byl znovu nastaven program pyrolýzy s požadovanou teplotou a metoda analýzy pyrolyzních produktů na GC-MS. Po každém pyrolyzním experimentu byl gravimetricky určen zbytek, který zůstal v kapiláře, z něho byla určena konverze vzorku.

2.4. Vyhodnocování výsledků GC-MS analýzy produktů pyrolýzy

GC-MS chromatogramy byly zaznamenány a vyhodnocovány v programu Xcalibur. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí programové funkce QualBrowser a knihovny hmotnostních spekter. Integrovaní chromatogramů bylo provedeno manuálně po jednotlivých nadefinovaných frakcích (viz níže). Výsledky byly uvedeny v % TIC (total ion current), protože nebyla provedena standardizace pro převod % TIC na hmotnostní procenta. Aby pak bylo možné vzájemně porovnávat výsledky jednotlivých měření, byly plochy % TIC vynásobeny konverzí příslušného měření, a tak převedeny na % TIC_{kor}. Tento výpočet je popsán v rovnici 1, kde ζ(i) vyjadřuje konverzi v i-tém měření získanou z hmotnostní bilance analyzovaného vzorku, % TIC(f, i) podíl frakce f v i-tém měření a % TIC_{kor}(f, i) podíl frakce f v i-tém po korekci na konverzi.

$$\% \text{TIC}_{\text{kor}(f, i)} = \% \text{TIC}_{(f, i)} \cdot \zeta(i) \quad (1)$$

Analýzou standardu obsahujícího n-alkany C₅ až C₄₀ bylo stanoveno rozmezí retenčních časů definující jednotlivé frakce produktů. A sice plyny C₁-C₄ (ret. čas 1,93 - 2,15 min), benzínová frakce C₅-C₁₁ (2,16 až 12,18 min), střední destiláty C₁₂-C₁₉ (12,19 až 24,00 min), lehké oleje C₂₀-C₂₅ (24,01 až 30,30 min) a zbytková frakce C₂₆⁺ (nad 30,30 min.). Zbytková frakce nebyla v chromatogramu integrována, ale její zastoupení bylo získáno odečtením sumy % TIC_{kor} od 100 %. Do zbytkové frakce byly zařazeny těžké oleje, které byly součástí GC-MS chromatogramů, dále produkty, které byly zachyceny v rozhraní mezi pyrosondou a chromatografem a nakonec nezreagovaný vzorek.

Problém rostoucí základní linie chromatogramů a kolísající odezvy detektoru projevující se fluktuujícími hodnotami % TIC při opakovaných měřeních byl řešen korekcí, kdy z chromatogramů vzorku a slepého pokusu byly v retenčním čase 1,6 min odečteny intenzity a vypočten poměr mezi nimi. Tímto poměrem byly vynásobeny intenzity získané z chromatogramu slepého pokusu v retenčních časech, které oddělovaly jednotlivé frakce. Předpokládalo se, že průběh základní linie chromatogramu vzorku má mezi vypočtenými hodnotami intenzit lineární průběh. Takto byla odhadnuta základní linie chromatogramu vzorku.

Aby mohlo být zjištěno, zda se polymery v připravené směsi vzájemně ovlivňují, byly z příslušných konverzí ζ složek směsi plastů a ze složení směsi plastů (w) vypočteny hodnoty teoretické konverze směsi plastů (ζ_{SMĚSteor}) pomocí rovnice 2. Pomocí rovnice 3 pak bylo vypočteno teoretické zastoupení frakcí v produktech pyrolýzy připravené směsi plastů.

$$\zeta_{\text{SMĚSteor}} = \zeta_{\text{PE-NES}} \cdot w_{\text{PE-NES}} + \zeta_{\text{PP}} \cdot w_{\text{PP}} + \zeta_{\text{PS}} \cdot w_{\text{PS}} \quad (2)$$

$$\% \text{TIC}_{\text{kor}(\text{SMĚSteor})} = \% \text{TIC}_{\text{korPE-NES}} \cdot w_{\text{PE-NES}} + \% \text{TIC}_{\text{korPP}} \cdot w_{\text{PP}} + \% \text{TIC}_{\text{korPS}} \cdot w_{\text{PS}} \quad (3)$$

Kromě integrování frakcí byla provedena také identifikace některých významných uhlovodíků přítomných v produktech pyrolýzy PP, PS a připravené směsi. Píky těchto uhlovodíků byly integrovány individuálně.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Konverze

Konverze vzorků plastů resp. jejich směsi při různých teplotách vypočtené z úbytků vzorků při pyrolyzních experimentech jsou uvedeny v tabulce 4. K těmto hodnotám jsou dále uvedeny hodnoty teoretické konverze směsi (SMĚSteor) získané pomocí rovnice 2.

Tab. 4 Konverze plastů v % hm.

T (°C)	PE-NES	PE-STA	PE-UPO	PP
450	2,35	2,59	2,98	*
550	3,16	3,97	5,59	7,83
650	59,50	62,15	58,19	77,06
750	98,13	97,25	95,45	97,51
850	97,37	97,63	95,13	95,98

T (°C)	PS	SMĚS	SMĚS teor
450	5,51	3,85	*
550	62,45	27,74	13,59
650	96,74	68,97	70,88
750	99,51	*	98,13
850	99,88	99,11	97,29

*experimenty nebyly realizovány z důvodů dlouhodobé poruchy zařízení.

Konverze plastů i připravené směsi dle očekávání rostla zároveň s pyrolyzní teplotou. Z výsledků je patrné, že při teplotách 750 °C a 850 °C byla konverze všech zkoumaných vzorků téměř úplná – dosahovala více než 95 %, u PS dokonce více než 99 % hm. Na druhou stranu je také možné pozorovat, že při teplotě 450 °C se vzorky rozkládaly velice málo (konverze méně než 10 % hm.). Nejsnáze štěpitelný se z testovaných plastů jevil PS, jehož konverze přesahovala 60 % hm. již při 550 °C. Naproti tomu konverze ostatních zkoušených plastů se při této teplotě pohybovala v rozmezí 3 až 8 % hm.

Určitý synergický efekt štěpení směsi plastů byl pozorován při teplotě 550 °C, kdy zjištěná konverze 27,74 % hm. dvojnásobně přesahovala hodnotu konverze směsi teoreticky vypočtenou pomocí rovnice 2.

Vliv stabilizace plastu resp. zestárnutí plastu vlivem upotřebení, jež by se projevil v rozdílných konverzích PE-NES, PE-STA a PE-UPO pozorován nebyl.

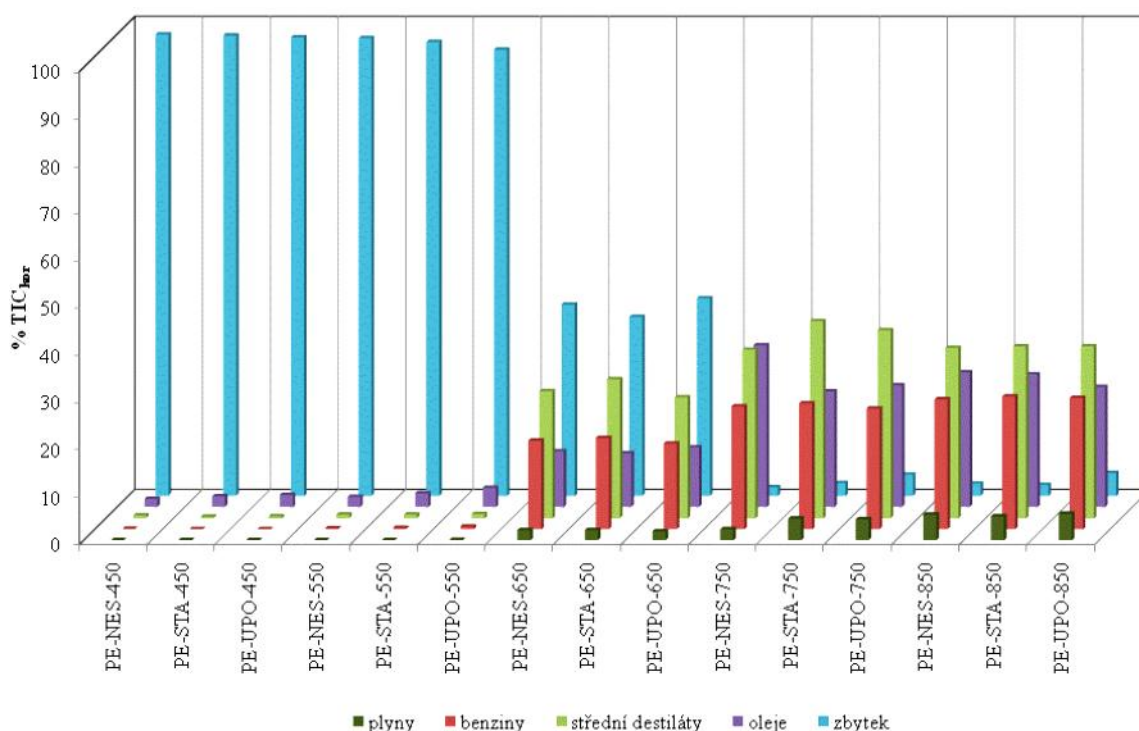
3.2. Distribuce produktů

Výtěžky frakcí vzniklých pyrolýzou jednotlivých typů PE v závislosti na teplotě jsou uvedeny na obrázku 1.

Při teplotách 450 a 550 °C vzorky všech typů PE poskytují méně než 1 % TIC_{kor} plynů, benzínů a středních destilátů, olejové frakce pak vzniká jen mezi 2 až

4 %, což souvisí s nízkou celkovou konverzí PE (viz tab. 4). Při vysokých reakčních teplotách (750 a 850 °C) se ovšem již tvoří nad 5 % plynů, 25 až 28 % benzínů, 35 až 42 % středních destilátů a 25 až 28 % TIC_{kor} olejů. Nejvíce středních destilátů vzniká ze vzorků PE-STA a PE-UPO při teplotě 750 °C. Na druhou stranu stejná teplota způsobuje překvapivě vyšší tvorbu olejů z nesta-

bilizovaného PE na úkor středních destilátů než u ostatních vzorků PE. V porovnání s teplotou 750 °C vzniká při 850 °C více benzínů a olejů na úkor středních destilátů, což se dá vysvětlit jednak větším rozsahem štěpení, jednak průběhem kondenzačních reakcí za vzniku těžších produktů.



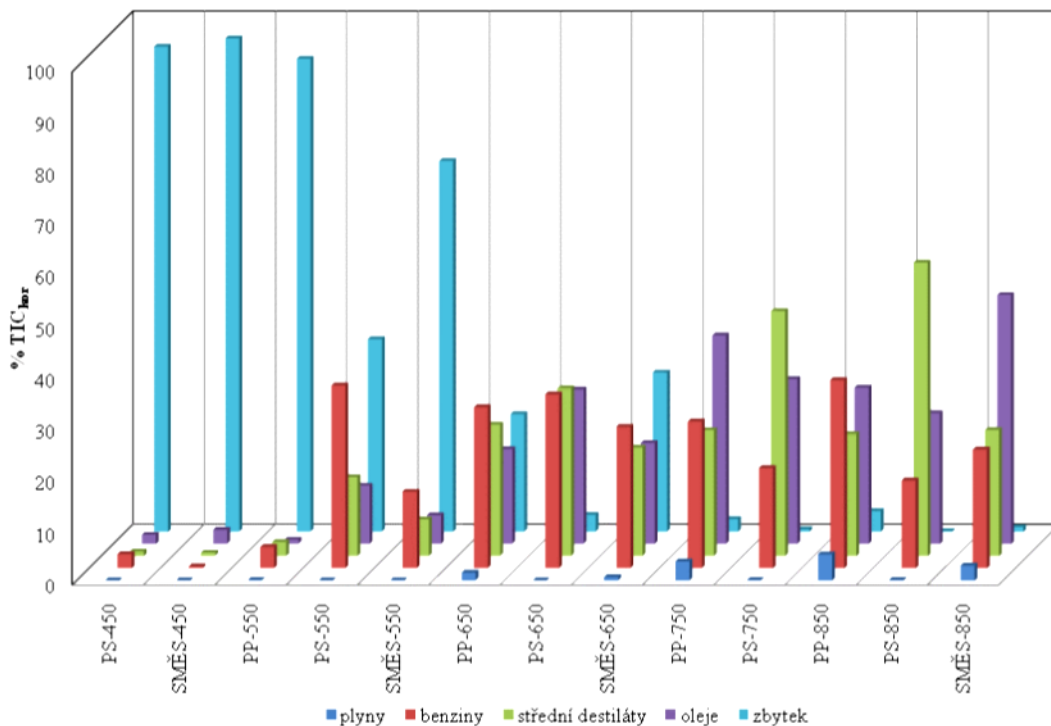
Obr. 1 Distribuce produktů pyrolýzy jednotlivých typů PE v závislosti na teplotě

Na obrázku 2 je zobrazena teplotní závislost distribuce frakcí vznikajících při pyrolýze PP, PS a připravené směsi.

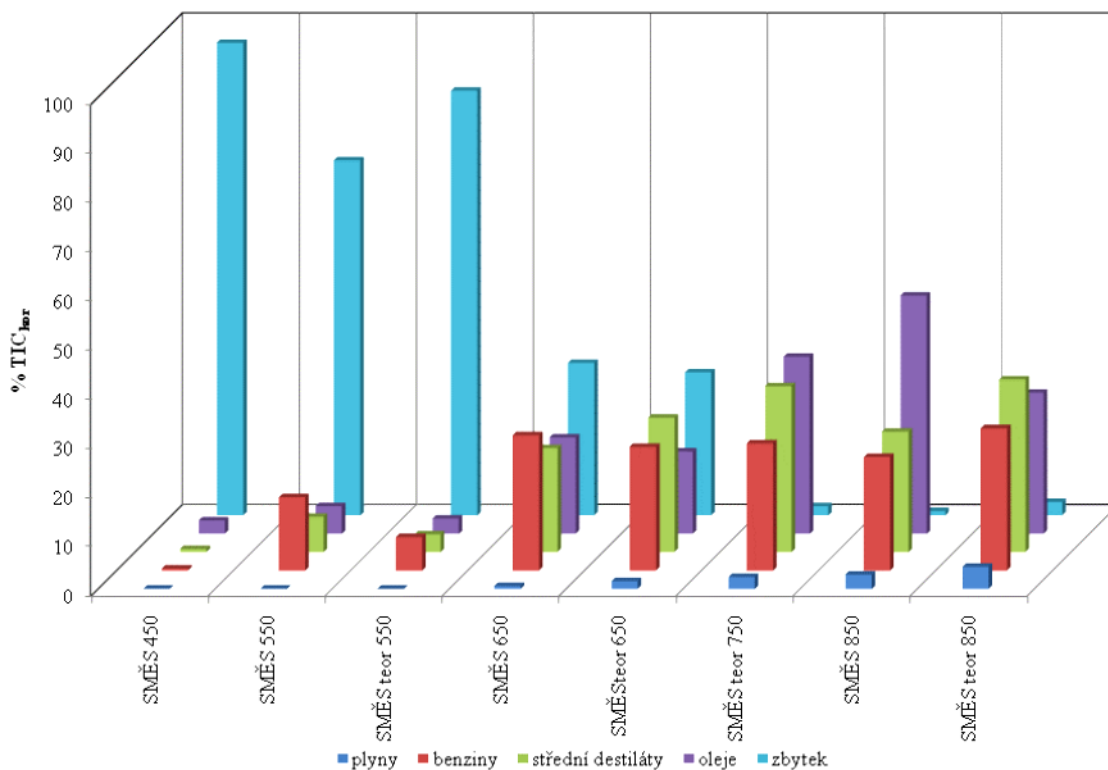
Jak již naznačily výsledky získané na základě výpočtu celkové konverze, v testovaném teplotním intervalu dochází k rozvoji štěpných reakcí, což se projevuje nárůstem produkce lehčích frakcí s rostoucí reakční teplotou, přičemž při 850 °C štěpení PP, PS i směsi dosahuje nejvyšší míry. V případě PP mezi teplotami 750 a 850 °C dochází především k úbytku olejové frakce za současného nárůstu benzínové frakce a plynů, střední destiláty zůstávaly v přibližně stejném množství. U PS dochází nejen k úbytku olejové frakce, ale také benzínové frakce za nárůstu frakce středních destilátů. U směsi dochází od 650 do 850 °C k mírnému poklesu benzínové frakce, k mírnému nárůstu plynů a středních destilátů a zároveň k výraznému vzrůstu množství olejů na úkor zbytkové frakce.

Pro zjištění vzájemného ovlivňování plastů tvořících směs za podmínek pyrolýzy byly pomocí rovnice 3 (viz kapitola 2.4) vypočteny hodnoty teoretického zastoupení frakcí v produktech pyrolýzy směsi. Ty byly

následně porovnány s experimentálními výsledky získanými štěpením reálné směsi plastů, což je prezentováno na obrázku 3. Z uvedeného obrázku je dobře patrné, že při teplotě 550 °C jsou experimentální hodnoty % TIC_{kor} benzínů, středních destilátů a olejů dvakrát větší než hodnoty vypočtené. Při této teplotě je i experimentální konverze vzhledem k teoretické přibližně dvojnásobná. Z toho lze usuzovat, že při teplotě 550 °C dochází k synergickému efektu, který podporuje průběh štěpných reakcí a tudíž i produkci štěpných frakcí. Synergismus lze zřejmě pozorovat i při vyšších teplotách, ačkoli jsou experimentální a vypočtené konverze srovnatelné. Během štěpení směsi při teplotě 650 °C vzniká ve srovnání s výpočty více benzínů a olejů, ale méně středních destilátů. Na druhou stranu při teplotě 850 °C se uvolňuje méně benzínů a středních destilátů a výrazně více olejů než odpovídá výpočtu. Větší výtěžek olejů na úkor středních destilátů a benzínů je způsoben překrakováním, které je navíc zesíleno vlivem již zmíněného synergismu.



Obr. 2 Distribuce produktů pyrolýzy PP, PS a směsi plastů v závislosti na teplotě



Obr. 3 Porovnání skutečné a teoretické distribuce produktů pyrolýzy směsi plastů

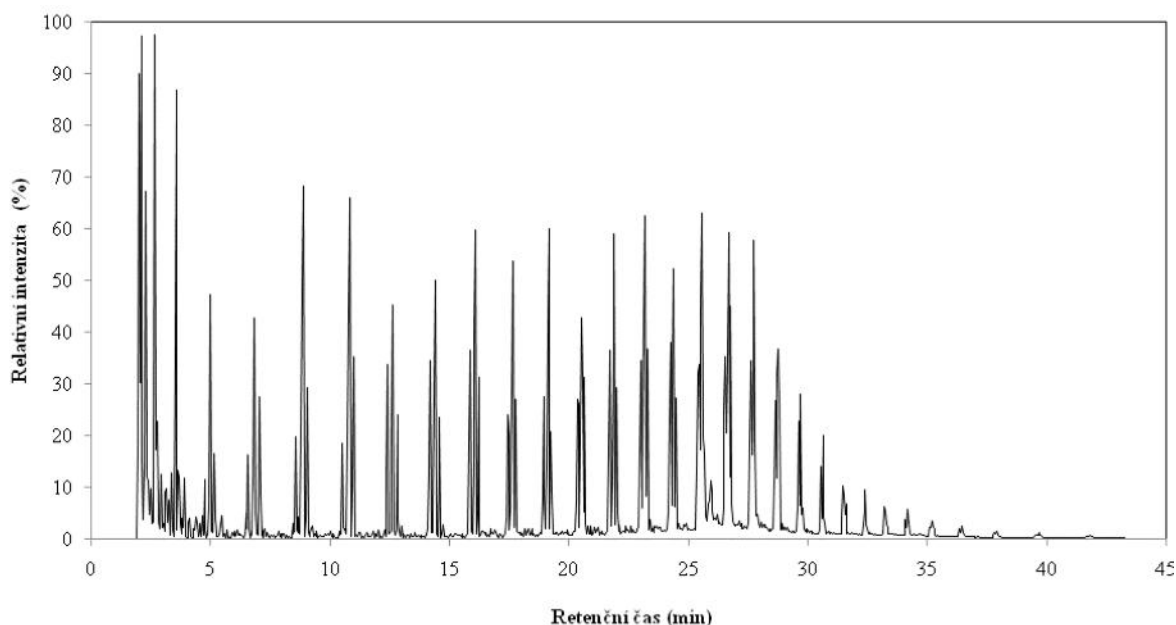
3.3. Chemismus pyrolýzy plastů

Ve snaze prohloubit poznání o chemismu štěpení plastů při pyrolýze bylo věnováno zvýšené úsilí de-

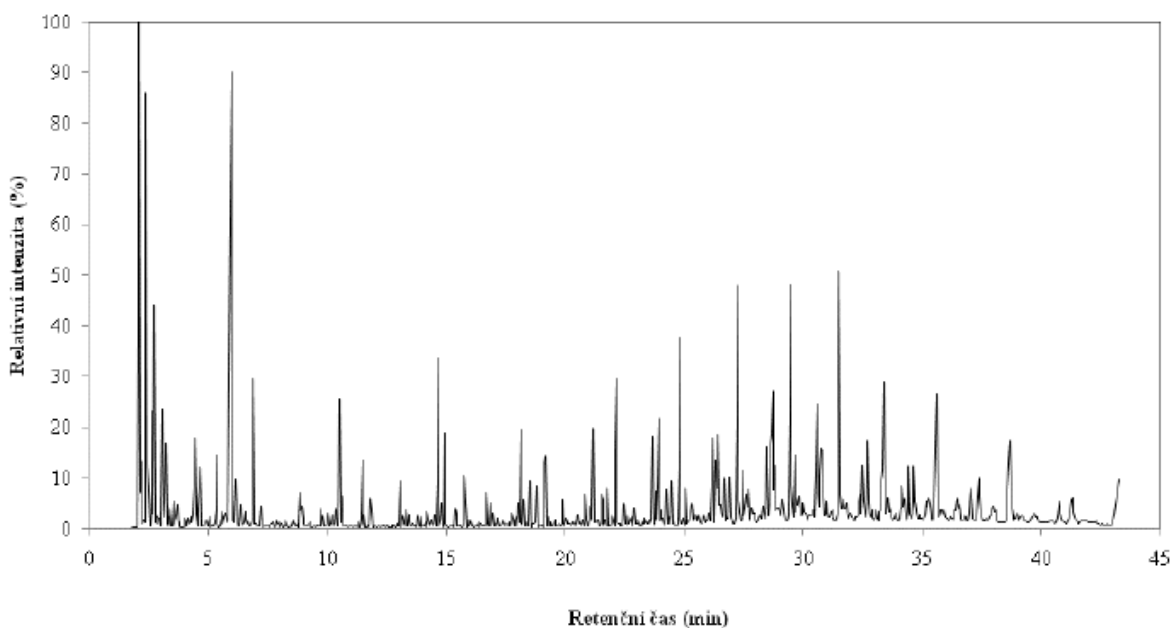
tailnějšímu rozboru chromatogramů získaných při reakční teplotě 850 °C.

Na obrázku 4 je zobrazen chromatogram získaný při pyrolýze nestabilizovaného PE, na kterém je možné vidět výrazné triplety píků. Rozdíly retenčních časů po sobě eluujících tripletů jsou přibližně stejné. Každý uhlovdík v tripletu má vždy o jeden uhlík více, než mají uhlovdíky v nejbližším předchozím tripletu. Pořadí látek v tripletu je podle analýzy hmotnostních spekter alkadien s dvojnými vazbami na obou koncích řetězce, dále 1-alken (nejintenzivnější pík tripletu) a nakonec n-alkan. V celém rozmezí zkoušených pyrolyzních teplot docházelo při štěpení PE především k produkci zmiňovaných alkadienů, 1-alkenů, a n-alkanů. Dále byly

identifikovány cykloalkany a cykloalkeny. Z aromátů byly identifikovány jen benzen a toluen, nicméně ve velmi malém množství. Na chromatogramu produktů štěpení PP při teplotě 850 °C (obrázek 5) lze pozorovat nejintenzivnější pík v čase 5,8 min. Podle porovnání hmotnostního spektra příslušné sloučeniny s knihovnou hmotnostních spekter se jedná o 4,6-dimethylhept-2-en, což je trimer propylenu. Zastoupení tohoto trimeru v produktech štěpení je cca 9,5 % TIC_{kor.} Na chromatogramu je také zjevná jistá pravidelnost. Píky elují ve skupinách s přibližně stejným rozsahem elučních časů. Na konci každé skupiny je dominantní jeden pík.



Obr. 4 Chromatogram produktů pyrolýzy nestabilizovaného PE při 850 °C



Obr. 5 Chromatogram produktů pyrolýzy PP při 850 °C

Pomocí porovnání molekulových iontů bylo zjištěno, že dva po sobě jdoucí dominantní píky se od sebe liší o tři atomy uhlíku. Vše nasvědčuje tomu, že pozorované skutečnosti souvisí s mechanismem štěpení PP, kdy zřejmě dochází k odštěpování relativně „stabilního“ propylenu.

V chromatogramu produktů pyrolýzy PS získaného při teplotě 850 °C jsou dominantní píky v retenčních časech cca 7, 21 a 29 min. Ty odpovídají monomeru, dimeru a trimeru styrenu. Při jejich vzájemném porovnání vzniká v nejvíce monomer styrenu a to cca 20 % TIC_{kor}. S klesající teplotou štěpení jeho množství nejprve roste na úroveň 30 % TIC_{kor} a posléze klesá až na 3 % TIC_{kor} při 450 °C. Takovýto průběh tvorby styrenu opět svědčí o překrakování PS při nejvyšší reakční teplotě 850 °C.

Závěr

Konverze plastů na štěpné produkty při teplotách 850 a 750 °C přesahovala u všech vzorků 95 % hm. U PS bylo těchto hodnot dosaženo již při 650 °C, zatímco PE a PP měli při této teplotě konverzi mezi 60 a 80 % hm. Konverze PE a PP při 450 a 550 °C klesly po 10 % hm., zatímco PS měl při 550 °C konverzi přesahující 60 % hm.

Z PE v největším množství vznikaly střední destiláty, ve významném množství ovšem vznikaly i benzíny a olejové destiláty na rozdíl od plynů, kterých se tvořilo méně než 10 % TIC_{kor} (vztaženo na konverzi). Zbytková frakce dosahovala při 750 a 850 °C méně než 5 % TIC_{kor}. Z polypropylenu při všech testovaných teplotách vznikaly jako hlavní frakce benzíny s výjimkou teploty 750 °C, kdy v největším množství vznikala frakce olejová. Z polystyrenu vznikalo 550 a 650 °C nejvíce benzínů, přičemž s rostoucí teplotou štěpení rostlo množství olejové frakce a především pak množství středních destilátů. Naproti tomu množství benzínu prudce klesalo. Při pyrolýze směsi docházelo k vzájemnému pozitivnímu ovlivňování jednotlivých plastů ve směsi obsažených (synergismu). Při nižších teplotách byla díky tomu pozorována zvýšená konverze a vyšší výtěžek benzínů, středních destilátů i olejů, při vyšších teplotách pak bylo získáno více olejů, než se očekávalo dle výpočtů. Při vyšších teplotách se tak u směsi mohlo projevit překrakování, které tuto zvýšenou tvorbu olejů díky intenzivnějším kondenzačním reakcím mohlo způsobit.

Při pyrolýze PE vznikaly především 1-alkeny, n-alkany a alkadieny, dále pak cykoalkany a cykloalkeny, naproti tomu aromáty vznikaly pouze v malém množství. Při pyrolýze PP byla pozorována produkce významného množství 4,6-dimethylhept-2-enu a jeho analogů vzájemně se lišících vždy o 3 atomy uhlíku. Při štěpení PS vznikalo významné množství styrenu, jeho dimeru a trimeru.

Z výsledků je možné usoudit, že rychlá pyrolýza polyethylenu, polypropylenu a polystyrenu by mohla být vhodná pro získání frakcí na výrobu motorových

paliv. Nicméně vzhledem k značné nenasycenosti produkovaných látek lze očekávat špatnou oxidační stabilitu získávaných frakcí stejně jako nevyhovující některé další palivářské ukazatele (nízkoteplotní vlastnosti, obsah aromátů atd.). Následná hydrogenační rafinace by se proto jevila jako nezbytná pro dosažení v dnešní době požadované jakosti motorových paliv.

Poděkování

Tato práce byla podporována Ministerstvem školství mládeže a tělovýchovy v rámci projektu MSM 6046137304.

Literatura

1. The Compelling Facts About Plastics 2007, 2008. http://www.plasticsconverters.eu/uploads/Compelling%20facts%20about%20plastics2008_web.pdf (staženo 18. listopadu, 2010).
2. Plastics – the Facts 2010; An analysis of European plastics demand and recovery for 2009; http://www.plasticseurope.org/documents/document/20101006091310-final_plasticsthefacts_28092010_lr.pdf (staženo 1. března 2011)
3. Buekens, A. G.; a kol.: Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes. *Resources, Conservation and Recycling* 1998, 23, 163–181.
4. Panda, A. K.; a kol.: Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010, 14 (3), 233–248.
5. Jung, G.; a kol.: Production of Gaseous and Liquid Fuels by Pyrolysis and Gasification of Plastics: Technological Approach. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, Velká Británie, 2006; Kapitola 3, pp 251–284.
6. de Marco, I.; a kol.: Pyrolysis of the rejects of a waste packaging separation and classification plant. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2009, 85 (1-2), 384–391.
7. Walendziewski, J.: Engine fuel derived from waste plastics by thermal treatment. *Fuel* 2002, 81 (4), 473–481.
8. Procháska, F.: Studium visbreakingu a hydrovisbreakingu vakuového zbytku. Disertační práce, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007.
9. Sodero, A. F. a kol.: UltrapYROLYTIC cracking of polyethylene - a high yield recycling method. *Chemical Engineering Science* 1996, 51 (11), 2805–2810.
10. Predel, M.; a kol.: Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes. *Polymer Degradation and Stability* 2000, 70 (3), 373–385.

11. Scheirs, J.: Overview of Commercial Pyrolysis Processes for Waste Plastics. Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, Velká Británie, 2006; Kapitola 15, pp 383–434.
12. Kim, J. S.: Pyrolysis of Plastic Waste using the Non-Catalytic Hamburg-Process and a Catalytic Process Using Cycled-Sphered-Reactor. Environ. Eng. Res. 2004, 9 (1), 31–37.
13. Blažek, J., Rábl, V.: Základy zpracování a využití ropy. Druhé vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006
14. Aguado, J.; a kol.: Catalytic Upgrading of Plastic Wastes. Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels; John Wiley & Sons: Chichester, Velká Británie, 2006; Kapitola 3, pp 73–110.
15. Kiran, N.; a kol.: Recycling of plastic wastes via pyrolysis. Resources, Conservation and Recycling 2000, 29, 273–283.
16. Kiran, N. a kol.: Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene. Waste Management 2003, 24, 173–181.
17. Siddiqui, M. N.; a kol.: Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products. Fuel Processing Technology 2009, 90, 545–552.
18. Hall, W. J.; Williams, P. T.: Analysis of products from the pyrolysis of plastics recovered from the commercial scale recycling of waste electrical and electronic equipment. J. Anal. Appl. Pyrolysis 2007, 79 (1-2), 375–386.
19. Eldori, G.; a kol.: Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor. J. Anal. Appl. Pyrolysis 2009, 85 (1-2), 345–351.
20. Lee, M. L.; Yang, F. J.; Bartle, K. D.: Open Tubular Column Gas Chromatography; John Wiley & Sons, Inc.: USA, 1984. Pinto, F.; a kol. Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 1999, 51 (1-2), 39–55.

Summary

František Procháska, Martin Staš, Ondřej Kapasný

*Institute of Chemical Technology, Prague
Faculty of Environmental Technology, Department of
Petroleum Technology and Alternative Fuels*

Flash Plastics Micro Pyrolysis

In recent time waste plastics are very perspective source for energy, fuels or petrochemical compounds production. One of the possible ways how to take advantage of that represents thermal cracking pyrolysis. The aim of published work was to develop and apply an appropriate methodology for plastics pyrolysis products evaluation and characterization using flash micro pyrolysis unit connected with GC-MS analytical device. At the same time study of production of fuel fraction in dependence on reaction condition was performed too.