



УНИВЕРЗИТЕТ „СВ. КИРИЛ И МЕТОДИЈ“ – СКОПЈЕ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ



ВАЛОРИЗАЦИЈА НА ПОЛИМЕРИТЕ КАКО СЕКУНДАРНА СУРОВИНА

– Докторска теза –

Кандидат
м-р Кармина Митева

Ментор
проф. д-р Гордана Богоева-Гацева

2017, СКОПЈЕ

Комисија за оцена и одбрана:

Претседател:

Проф. д-р Славчо Алексовски, редовен професор
Технолошко - металуршки факултет; Св. „Кирил и Методиј” - Скопје

Ментор:

Проф. д-р Гордана Богоева - Гацева, редовен професор
Технолошко - металуршки факултет; Св. „Кирил и Методиј”- Скопје

Членови:

Проф. д-р Јане Богданов, вонреден професор
Природно математички факултет - Институт за хемија;
Св. „Кирил и Методиј”- Скопје

Проф. д-р Даме Димитровски, вонреден професор
Машински факултет; Св. „Кирил и Методиј”- Скопје

Проф. д-р р Винета Сребренкоска, вонреден професор
Технолошко - технички факултет; „Гоце Делчев”- Штип

БЛАГОДАРНОСТ

Упатувам искрена благодарност до професор д-р Гордана Богоева - Гацева, ментор на мојата докторска теза, за поддршката во подготвувањето и изработката на овој труд, кој без нејзина помош не ќе беше возможно да се реализира.

Особено, би сакала да му се заблагодарам на професор Славчо Алексовски кој има ентузијастичка природа што секогаш ме охрабруваше. Неговата помош, советите, сугестиите и коментарите ми помогнаа при дефинирање на темата, како и во периодот на истражувањата.

Искрено им се заблагодарувам на двајцата професори за нивната трпеливост и разбирање кое го имаа во текот на долгогодишната соработка при изработката на оваа докторска теза. Нивните знаења и професионалност придонесоа за мојот значаен академски напредок. Ми претставува чест и задоволство што ја имав таа можност да работам под менторство на ваков тим.

Понатака, голема благодарност до професор Јане Богданов, кој во секое време несебично одговараше на моите прашања и барања. Исто така голема благодарност до членовите на комисијата чија помош во уредувањето беше многу ценета.

Голема благодарност до вработените на Технолошкиот факултет во Лесковац кои несебично помогнаа во анализа на составот на примероците добиени во ова теза.

Значајна благодарност им должам на моите најблиски, пријатели и колеги кои безрезервно ме поддржуваа.

ABSTRACT

The pyrolysis/thermolysis is an important alternative method for chemical recycling of waste polyolefines. To optimize the process of pyrolysis of polymers, the knowledge of thermal and catalytic degradation kinetics is needed and in this work it is studied by thermogravimetric analysis (TGA). The basic kinetic parameters such as activation energy, reaction order and pre-exponential factor are determined, under non-isothermal conditions at different heating rates (3-20 °C min⁻¹). The pyrolysis process occurred in a one-step decomposition between 400 °C and 500°C. The values of kinetic parameters have been obtained, assuming a first order reaction kinetic. Coast-Redfern integral fitting kinetic model and five model-free methods, proposed by Flynn–Wall–Ozawa, Kissinger–Akahira–Sunose, Friedman, Dynamic and Kissinger were used to analyse non-isothermal solid-state kinetic data from TGA. The activation energy is in the range of 268-322 kJ for thermal and 195-302 kJ for catalytic degradation with 2 wt % ZSM-5 catalyst. Adding a ZSM-5 considerably decrease the E_a , so for 5 wt % the value is in the range of 177- 289 kJ and for 8 % wt is 157-279 kJ.

In order producing a high yield of liquid product, the investigation of thermal and catalytic pyrolysis of waste polyolefine mixture takes place in a stainless steel semi-batch reactor. Different types of catalysts, natural (opalized silicate tuff and SiO₂) synthetic (Al₂O₃ and ZSM-5) and their mixtures, were used. The waste mixture was heated up to 550°C, at a heating rate of 10 °C min⁻¹. For process optimisation, the ratio raw material/catalysts were varied. A high yield liquid fuel (87-92%) is the main product, accompanied by flammable gaseous and minor solid residue (<1%).

According to the obtained results the residence time, the quantity of catalysts and raw mixture have the great effect on the liquid product yield. The highest quantity of fuel oil was produced between 420-470 °C. It was found that the greatest amount of condensed liquid products, around 92%, were formed during the catalytic degradation of plastic waste with mixture of Al₂O₃ and SiO₂ as catalysts. The results obtained for physical properties have shown that obtained liquid fuels are gasoline and light fraction of diesel. The oil samples were characterized using FTIR and GC-MS, and the presence of different hydrocarbons, mostly alkanes and alkenes, in the pyrolytic fuel was confirmed. The exception was the fuel obtained by catalytic pyrolysis under ZSM catalyst, in which aromatic compounds such as toluene, xylene and derivate of benzene were the main components.

Also, the density and viscosity of blends, obtained by mixing commercially diesel and pyrolytic fuel, were investigated. The blends of pyrolysis oil with diesel fuel were at ratios of 1, 3, 6, 10, 20, 40, 50 and 75 % vol. Increasing the percent of pyrolytic fuel leads to density and viscosity decreasing. Based on the experimental data, an empirical first order, for density, and second-order equation, for viscosity calculation, as a function of the volume fraction of the fuel, was proposed. There is excellent agreement between the measured values of density and viscosity with estimated values proposed by empirical equations. The density and the kinematic viscosity of pyrolytic fuel and its mixtures are insignificantly lower than the minimum value of diesel fuel according to ASTM and EN 590 standards. The mixing of the fuels, produced by pyrolysis of the polyolefins under the investigated reaction conditions, with commercial diesel represents a promising method for valorisation of the solid plastic waste.

Keywords: waste polyolefin mixture, pyrolysis, kinetic parameters, liquid fuel, semi-batch reactor, physical and chemical properties, oil blends

АПСТРАКТ

Пиролизата/термолизата е многу важна алтернативна метода за хемиското рециклирање на отпадот составен од полиолефини. За оптимизирање на процесот на пиролиза на полимери, потребно е познавање на кинетиката на термичка и каталитичка деградација, и во овој труд тоа е направено со употреба на термогравиметриската анализа (TGA). Определени се основните кинетички параметри, како енергија на активација, ред на реакција и предекспоненцијален фактор, под неизотермни услови и при различни брзини на загревање ($3\text{--}20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Процесот на пиролиза се одвива преку едностепана деградација на смесата помеѓу $400\text{ }^\circ\text{C}$ и $500\text{ }^\circ\text{C}$. Вредностите на кинетички параметри се добиени со претпоставена кинетика за реакција од прв ред. Методата на Coast-Redfern - интегрална метода со фитување, пет слободни методи, предложени од Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose, Friedman, Динамичката и методата на Kissinger се искористени за анализа на неизотермните кинетички податоци од TGA. Енергијата на активација е во опсег $268\text{--}322\text{ kJ mol}^{-1}$ за термичката и $195\text{--}302\text{ kJ mol}^{-1}$ за каталитичката деградација, со 2 мас.% ZSM-5 како катализатор. Додавањето на ZSM-5 значително ја намалува E_a , така за 5 % (m/m) вредноста е во опсег $177\text{--}289\text{ kJ mol}^{-1}$, а за 8 % (m/m) е $157\text{--}279\text{ kJ mol}^{-1}$.

Со цел добивање висок принос на течни производи, истражувањата на термичката и каталитичката пиролиза на отпадната полиолефинска меша се вршат во нерѓосувачки челичен полушаржен реактор. Различни типови катализатори, природни (опализиран силикатен туф и SiO_2), синтетички (Al_2O_3 и ZSM-5) и нивни смеси беа користени. Отпадната меша се загрева до $550\text{ }^\circ\text{C}$ со брзина на загревање од $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. За оптимизација на процесот, соодносот материјал/катализатор варира. Главен производ од пиролизата е течно гориво, со висок принос (87-92%), придружено со запаливи гасови и мала количина на цврст остаток (<1%).

Според добиените резултати, времето на задржување, количината катализатор и суровината имаат голем ефект врз приносот на течен производ. Најголема количина течно гориво се добива од $420\text{ }^\circ\text{C}$ до $470\text{ }^\circ\text{C}$. Најголема количина кондензирани течни производи, околу 92%, се формираат во текот на каталитичката деградација на пластичниот отпад во присуство на меша од Al_2O_3 и SiO_2 како катализатор. Добиените физички величини покажуваат дека добиените горива се бензини или прва дизелска фракција, керозин. Примероците на добиеното гориво се карактеризираат со користење на FTIR и GC-MS, и во пиролитичкото гориво потврдено е присуството на различни јаглевородороди, главно алкани и алкени. Исклучок е горивото добиено со каталитичка пиролиза со ZSM-5 како катализатор, каде главни компоненти беа ароматичните соединенија како толуен, ксилен и дериватите на бензен.

Направена е и евалуација на густината и вискозитетот на смеси добиени со мешање на пиролитичко и комерцијално дизел гориво. Соодносот на горивата во направените смеси е 1, 3, 6, 10, 20, 40, 50 и 75 волуменски %.

Зголемување на процентот на пиролитичкото гориво води до намалување на густината и вискозитетот. Врз основа на експерименталните податоци предложена е емпириска равенка од прв ред за пресметка на густината и од втор ред за пресметка на вискозитетот. Постои одлично совпаѓање меѓу измерените вредности на густината и вискозитетот со пресметаните вредности добиени од емпириски равенки. Густината и кинематскиот вискозитет на пиролитичкото гориво и неговите смеси се незначително пониски од минималната вредност на дизел горивото според ASTM и EN 590 стандардите.

Мешањето на горивата, добиени со пиролиза на полиолефини под испитуваните реакциони услови, со комерцијален дизел претставува ветувачки метод за валоризација на цврстиот пластичен отпад.

Клучни зборови: отпадна полиолефинска смеша, пиролиза, кинетички параметри, течни горива, полушаржен реактор, физички и хемиски својства, смеси горива

СПИСОК НА КОРИСТЕНИ ОЗНАКИ И КРАТЕНКИ

A - фреквентен фактор,
ASTM- Американска стандардна тест метода,
 α - степен на конверзија,
 β - брзина на загревање,
CEN - Европски комитет за стандардизација,
CTE - коефициент на линеарна термичка експанзија,
DSC - диференцијална скенирачка калориметрија,
DTA - диференцијална термална анализа,
 E_a - енергијата на активација,
 E_d - енергија на деполимеризација,
 E_p - потребна енергија за полимеризација,
 $f(\alpha)$ - функција која го претставува реакциониот модел,
FID пламено-јонизационит детектор,
FTIR - фурие трансформирана инфрацрвена спектроскопија,
 $g(\alpha)$ - температурен интеграл,
GC/MS - гасна хроматографија и масена спектрометрија,
HDPE- полиетилен со висока густина,
IUPAC – Интернационално здружение за чиста и применета хемија
k - брзинска константна,
% (m/m) – масени проценти,
n - ред на реакција,
LDPE-полиетилен со ниска густина,
PE - полиетилен
PET – полиетилентерафталат,
PP – полипропилен,
PS – полистирен,
PVC – поливинилхлорид,
R - универзална гасна константа,
 R_p - основни радикали,
 R_s - средно стабилни радикали,
t - време,
T - температура,
 T_g - температура на стаклеста транзиција,
 T_d - температура на топлотно нарушување под оптоварување 455 kPa,
 T_m - температура на кристално топење,
 $T_{max}(T_m)$ - температура на максимална брзина на разградба,
 T_{on} – почетна температура од интензивното губење маса на примерокт,
 $T_{1\%}$ - температура од 1% (масен) загуба на маса,
 $T_{99\%}$ - завршна температурата на деградација,
TGA - термогравиметриската анализа,
Y - принос на секој поединечен производ (гас-G, течност- L, цврст остаток- C.O)
% (v/v) – волуменски проценти,

СОДРЖИНА

ВОВЕД.....	5
1. ТЕОРЕТСКИ ДЕЛ.....	9
1.1. ИСТРАЖУВАЧКИ ПРОБЛЕМ И ЦЕЛИ НА ИСТРАЖУВАЊЕТО.....	11
1.2. ЛИТЕРАТУРЕН ПРЕГЛЕД ЗА ПРОЦЕСОТ НА ПИРОЛИЗА НА ПЛАСТИКА.....	12
1.2.1. КЛАСИФИКАЦИЈА И ХЕМИСКИ СОСТАВ НА ПЛАСТИЧНИТЕ СУРОВИНИ....	12
1.2.1.1. Полиетилен.....	13
1.2.1.2. Полипропилен.....	14
1.2.2. МЕТОДИ НА УПРАВУВАЊЕ СО ПЛАСТИЧЕН ОТПАД.....	15
1.2.2.1. Одлагање на депонии.....	15
1.2.2.2. Биолошко рециклирање.....	16
1.2.2.3. Примарно рециклирање.....	16
1.2.2.4. Секундарно - механичко рециклирање.....	17
1.2.2.5. Терцијарно – хемиско рециклирање.....	18
I. Хемолиза - деполимеризација.....	19
II. Парцијална оксидација – гасификација.....	20
III. Крекинг - раскинување на полимерната верига.....	20
i. Хидрогенирање – хидрокрекинг.....	21
ii. Пиролитички методи.....	21
Термичка пиролиза.....	23
Термо-каталитичка пиролиза.....	24
Микробранова пиролиза.....	25
1.2.2.6. Кватернерно рециклирање - обнова на енергијата.....	25
1.2.3. ПИРОЛИЗА НА ПОЛИОЛЕФИНИ.....	26
1.2.3.1. Термичка пиролиза на полиолефини.....	27
1.2.3.2. Каталитичка пиролиза на полиолефини.....	28
I. Катализатори.....	30
II. Микропорозни материјали: природни и синтетички зеолити.....	33
III. Мезопорозни материјали.....	37
IV. FCC катализатори.....	39
Силициум-алуминиумски катализатори.....	40
1.2.4. ЕФЕКТ НА ПРОЦЕСНИТЕ ПАРАМЕТРИ ВРЗ ПИРОЛИЗА НА ПОЛИОЛЕФИНИТЕ.....	41
1.2.4.1. Температура.....	41
1.2.4.2. Брзина на загревање.....	43

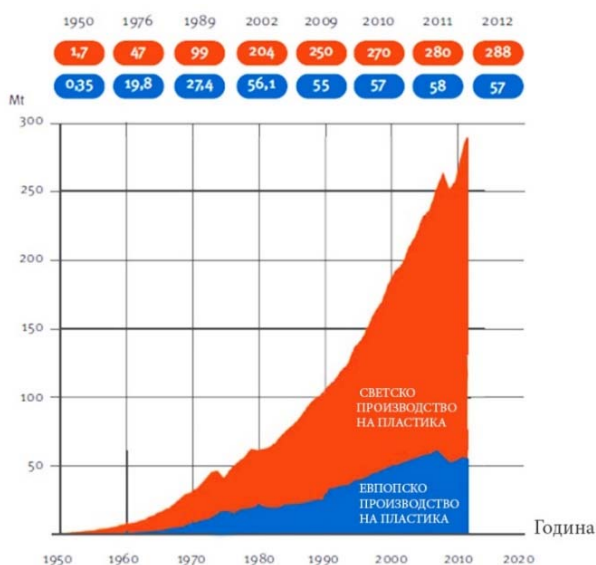
1.2.4.3. Време на реакција	43
1.2.4.4. Притисок.....	43
1.2.4.5. Тип на реактор.....	43
1.2.5. МЕХАНИЗАМ НА ПРОЦЕСОТ НА ДЕГРАДАЦИЈА НА ПОЛИОЛЕФИНИ.....	45
1.2.5.1. Механизам на реакција на термичка пиролиза	45
1.2.6. Механизам на реакција на каталитичка пиролиза	47
1.2.6. КИНЕТИКА НА РЕАКЦИЈА НА ПИРОЛИЗА НА ПОЛИОЛЕФИНИ.....	50
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ	53
2.1. МАТЕРИЈАЛИ	55
2.1.1. Отпадна пластика.....	55
2.1.2. Катализатори	55
2.2. МЕТОДИ НА ИСПИТУВАЊЕ.....	56
2.2.1. Диференцијално скенирачка калориметрија (DSC).....	56
2.2.2. Термогравиметриска анализа (TGA).....	57
2.2.3. Испитување на кинетика на деградација со TGA	58
2.3. ТЕРМИЧКА И КАТАЛИТИЧКА ПИРОЛИЗА.....	59
2.3.1. Пиролиза во цевен реактор	59
2.3.2. Постапка за работа.....	60
2.3.3. Пиролиза во полушаржен реактор	61
2.3.4. Постапка за работа.....	62
2.4. КОРИСТЕНИ МЕТОДИ ЗА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА ДОБИЕНО ТЕЧНО ПИРОЛИТИЧКО ГОРИВО.....	63
2.4.1. Фурие трансформирана инфрацрвена спектроскопија (FTIR)	63
2.4.2. Гасна хроматографија со масена спектрометрија (GC/MS).....	64
2.5. СМЕШИ ДОБИЕНИ СО МЕШАЊЕ НА ПИРОЛИТИЧКО И КОМЕРЦИЈАЛНО ДИЗЕЛ ГОРИВО.....	65
2.5.1. Користени материјали и постапка на работа.....	65
3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	67
3.1. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА ПОЧЕТНИТЕ МАТЕРИЈАЛИ	69
3.1.1. DSC анализа	69
3.1.2. TG анализа	70
ZSM-5.....	72
БЕЛ ОПАЛИЗИРАН СИЛИКАТ-ТУФ	73
АЛУМИНИУМ ОКСИД - Al_2O_3	74
КВАРЦЕН ПЕСОК - SiO_2	75
3.2. ИСПИТУВАЊЕ КИНЕТИКА НА РЕАКЦИЈА НА ПИРОЛИЗА НА ПОЛИОЛЕФИНИ СО КОРИСТЕЊЕ НА TG АНАЛИЗА.....	77

3.2.1. АНАЛИЗА НА РЕЗУЛТАТИТЕ ДОБИЕНИ ОД TG АНАЛИЗА.....	78
3.2.2. МОДЕЛИ И МЕХАНИЗМИ НА КИНЕТИКАТА НА РЕАКЦИЈА ВО ЦВРСТА ФАЗА	86
3.2.2.1. Неизотермни, методи со слободен модел (model-free methods).....	87
I. Метод на Flynn – Wall – Ozawa (FWO).....	89
II. Метод на Kissinger–Akahira–Sunose (KAS).....	89
III. Метод на Friedman.....	90
IV. Метод на Kissinger.....	91
V. Динамички (Dynamic) метод.....	91
3.2.2.2. Методи на неизотермни модели со фитовање (model-fitting methods).....	92
I. Coats – Redfern (CR) метод.....	93
3.2.2.3. Пресметка на кинетички параметри со користење на неизотермни методи на слободни модели (англ. model-free methods).....	94
I. Изоконверзиони методи.....	95
i. Метод на Flynn–Wall–Ozawa (FWO).....	95
ii. Метод на Kissinger–Akahira–Sunose (KAS).....	99
iii. Метод на Friedman.....	105
II. Неизоконверзиони методи.....	108
i. Метод на Kissinger.....	108
ii. Динамички метод.....	110
3.2.2.4. Методи на неизотермни модели со фитовање (англ. model - fitting methods).....	111
Coats – Redfern метод.....	111
3.2.3. СПОРЕДБА НА КИНЕТИЧКИТЕ ПАРАМЕТРИ ОПРЕДЕЛЕНИ СО РАЗЛИЧНИ МЕТОДИ	118
3.3. ПРЕЛИМИНАРНИ ИСПИТУВАЊА НА ПИРОЛИЗА НА ПОЛИОЛЕФИНИ ВО ЦЕВЕН РЕАКТОР	119
3.4. ДОБИВАЊЕ ТЕЧНИ ГОРИВА И НИВНА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ПРЕКУ ПРОЦЕСОТ НА ПИРОЛИЗА НА ОТПАДНИ ПОЛИОЛЕФИНИ ВО ПОЛУШАРЖЕН РЕАКТОР	121
1.4.1. Термичка пиролиза.....	121
1.4.2. Каталитичка пиролиза со смеси од катализатори	127
1.4.2.1. Каталитичка деградација со ZSM-5 и кварцен песок, SiO ₂	127
1.4.2.2. Каталитичка деградација со Al ₂ O ₃ и бел опализиран силикат - Туф	131
1.4.2.3. Каталитичка деградација со смеси од катализатори	135
I. Al ₂ O ₃ - SiO ₂	136
II. Al ₂ O ₃ - ТУФ.....	142
1.4.3. Споредба на ефектот од различни чисти катализатори врз приносот на добиено течно гориво добиен при идентични услови.....	145

1.4.4.	Споредба на ефектот од различни смеси катализатори врз приносот на течно гориво	148
1.5.	ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА СОСТАВОТ НА ДОБИЕНОТО ПИРОЛИТИЧКО ГОРИВО ...	152
3.5.1.	АНАЛИЗА НА ДОБИЕНИТЕ ПИРОЛИТИЧКИ ГОРИВА СО ИНФРАЦРВЕНА СПЕКТРОСКОПИЈА.....	152
3.5.1.1.	FTIR спектри на течно гориво добиено со каталитичка пиролиза.....	153
I.	Чисти катализатори	153
II.	Смеша на катализатори	155
3.5.1.2.	Споредба на FTIR спектри на добиени течни горива во процесот на термичка и каталитичка пиролиза.....	156
3.5.2.	АНАЛИЗА НА ДОБИЕНИТЕ ПИРОЛИТИЧКИ ГОРИВА СО ГАСНА ХРОМАТОГРАФИЈА СО МАСЕНА СПЕКТРОМЕТРИЈА.....	156
3.5.2.1.	GC-MS анализа на течно гориво од термичка пиролиза.....	156
3.5.2.2.	GC-MS анализи на течно гориво добиено со каталитичка пиролиза.....	158
I.	Чисти катализатори	158
II.	Смеша од катализатори	166
3.5.2.3.	Споредба на резултати од GC-MS анализа.....	168
3.6.	ПРОЦЕНКА НА ГУСТИНАТА И ВИСКОЗИТЕТОТ НА СМЕШИ ОД ПИРОЛИТИЧКО И КОМЕРЦИЈАЛНО ДИЗЕЛ ГОРИВО.....	170
3.6.1.	Анализа на густина.....	171
3.6.2.	Анализа на вискозитет	173
3.6.3.	Карактеризација на смешите со FT-IR.....	175
4.	ЗАКЛУЧОК.....	177
	ЛИТЕРАТУРА.....	180
	ПРИЛОЗИ.....	191

ВОВЕД

Од почетокот на индустриското производство на полимери (пластика) 1940 година, истото е во постојан пораст и тоа со стапка на раст од 8,7% на годишно ниво (Слика 1.).



Слика 1. Производство на пластика на светско ниво 1950-2012

Лидер во производство на пластика се земјите на Азискиот континент, односно Кина со 24% (за 2014 година) од вкупното светско производство, но и останатите делови на светот не заостануваат [1]. Конвенционалните материјали, користени до неодамна, целосно или делумно се заменети со пластични материјали во сите подрачја на секојдневниот живот. Причината за тоа се нејзините позитивни карактеристики: мала тежина, голема енергетска вредност, издржливост, лесен начин на обработка, ниска цена на чинење, како и многу други предности што таа ги поседува.

Сепак, производите од пластика најчесто се со релативно краток век на употреба, 70% од произведената пластика станува отпад за не повеќе од еден месец. Друг недостаток, а воедно и голем еколошки проблем со кој се соочува светот, е бавната-биоразградливост на пластичните производи, кои во својот состав вообичаено имаат голем процент на јаглерод и водород, а може да содржат азот, хлор и др. Наспроти небиоразградливоста, пластичниот отпад е подложен на фото-деградација, при што се добива т.н. пластична прашина, која може да влезе во синџирот на исхрана и да предизвика комплексни здравствени проблеми [2]. Од овие причини искористената пластика, односно нејзиниот отпад, не може повторно лесно да стане дел од природниот јаглероден циклус, па затоа човештвото се соочува со нов предизвик, а тоа е справување со настанатите големи количини на цврст пластичен отпад. Овој отпад е дел од цврстиот комунален отпад, на пример во САД во 2012 тој заземал 12% од вкупниот цврст комунален отпад [1]. Отпадот, особено пластичниот е проблематичен и неатрактивен за собирање заради односот: мала тежина/голем волумен. Депонирањето на ваквиот отпад

е скапо, економски и еколошки неисплатливо, а простор на депониите е сè помал. Но, одлагањето на пластичниот отпад на депониите значи и иреверзибилна загуба на драгоцените сировини и енергија затоа што полимерните материјали претставуваат ефтин извор на истите. Потребата од пронаоѓање ефективни техники за менаџирање на пластичниот отпад и негово рециклирање, конверзија во еколошки и економски корисни про е неминовно. Покрај ова, еколошките легислативи предвидуваат намалување на цврстиот отпад на депониите за 35% во периодот од 1995 до 2020 година [3]. Овие факти придонесоа да се развијат техники кои овозможуваат рециклирање на веќе истрошените пластични производи. На Слика 2 се прикажани можните техники на рециклирање на пластичниот отпад.



Слика 2. Техники на рециклирање на цврст пластичен отпад

На светско ниво 26,3% од пластичниот отпад се рециклира, 35,6% се спалува (обнова на енергијата), а остатокот од 38,1% се складира на депонии [1]. Спалувањето на пластичниот отпад има негативен ефект врз околината заради емисијата на штетни гасови како диоксин, хлороводород, јаглерод диоксид и други, кои предизвикуваат сериозни загадувања на воздухот. Зголемената свест и грижата за животната средина како и намалувањето на просторот на депониите, поттикна истражувања на алтернативни методи за рециклирање на комуналниот отпад.

Рециклирањето и повторната употреба на пластиката има големи предности во намалувањето на отпадот, но главно ова се прави многу малку. Целта на рециклирање е да се намали потрошувачката на ограничените природни ресурси. Ова е особено важно за пластиката, за чие производство е потребно 4-8% од глобалното производство на нафта. Повторното користење на пластиката е повољно затоа што нема потреба од енергија и ресурси, се зачувуваат количините на фосилните горива, а воедно и се намалуваат емисиите на CO₂, NO_x и SO₂ поврзани со производство на пластика [3, 4]. Пластичниот отпад претставува ресурс за производство на гориво кој најмногу ветува поради неговата висока топлина на согорување. За разлика од хартијата и дрвото,

пластиката не адсорбира многу влага и содржината на вода кај пластиката е далеку пониска од содржината на вода во биомасата, како и во останатиот комунален отпад.

Како алтернатива, наместо спалување на отпадот, технологијата на пиролиза, односно хемиското рециклирање, е идеален пристап кој ја редуцира емисијата на диоксин, а воедно значително ги намалува нето трошоците за депонирање на отпадот.

Порастот на светската популација придонесе за зголемување на потребите од енергија и гориво, а тоа пак е причина за пораст на цената на ковенционалните горива, кои ги има во ограничени количини. Според меѓународните енергетски извештаи од 2010 година, со сегашната стапка на економски раст потрошувачката на течни нафтени производи расте. Побарувачката дневно се движела од 86,1 милиони барели во 2007, во 2020 би требала да биде 92,1 милиони барели; во 2030 година - 103,9 милиони барели, за во 2035 година да достигне до 110,6 милиони барели дневно. На овој начин, резервите на нафта и гас што се на располагање би можеле да ги експлоатираме уште само 43 години за нафтата и 167 години за природниот гас [4].

Пиролизата на отпадната пластика е идеално решение за решавање на проблемите за ослободување од пластичниот отпад и добивање на алтернативно гориво како добра замена за конвенционалното.

Македонија ги следи светските трендови на пораст на потрошувачката на пластични производи, а со тоа и пораст на пластичниот отпад. Со ова и таа се приклучува кон светскиот тренд на зголемување на количините на цврстиот комунален отпад, во кој добар процент претставува пластичен отпад. Според податоците на Државниот завод за статистика, вкупното количество на собран комунален отпад во Република Македонија во 2015 година изнесува 620328 тони. Споредено со 2014 година, вкупното количество на собран комунален отпад во 2015 година бележи зголемување од 8,9 %. Годишното количество на создаден комунален отпад по жител во 2015 година изнесува 380 kg, а тоа е за 2,7 % повеќе од 2014 година. Најголемо количество на собран комунален отпад (99,4%) се одлага на депониите [5].

Во Македонија, хемиско рециклирање на пластиката, а со тоа и намалување на депонираниот пластичен отпад преку процесот на пиролиза за добивање на гориво, сè уште не се применува. Ниту во потесното опкружување оваа метода не нашла практична примена, но сè повеќе има интерес за имплементирање на ваквиот начин на рециклирање на пластичниот отпад.

Според податоците од дневните гласила, Лазар Таневски (Куманово) е првиот Македонец кој преку пиролиза на пластичен отпад успеа да добие гориво [6]. Проектот сепак не се реализираше до технолошка постројка со еколошки прифатливи перформанси заради одредени недостатоци, и сериозен проблем со испуштање на штетни гасови.

Друг посериозен потфат е најавата на депонијата Дрисла за набавување на постројка за конверзија на отпадот до гориво.

Фактот дека Македонија сè уште не располага со постројки за конверзија на отпадната пластика до алтернативно гориво преку процесот на пиролизата, а и таа како останатите земји го следи светскиот тренд на пораст на цврстиот пластичен отпад и

потребата од негова манипулација, се доволен мотив и поттик за истражувања на оваа проблематика. Придонесите од решавање на овој проблем би биле од огромно значање не само од просторен и економски аспект, туку и од еколошки аспект. Изнаоѓањето на соодветни решенија за вака поставениот проблем би придонесло во ослободување од акумулираниот цврст отпад, ќе се обезбеди зачувување на животната средина, а истовремено би се добило ефтино алтернативно гориво со добар квалитет. Од наведените причини, истражувањата во оваа докторска дисертација се насочени кон конверзија на пластиката до течно гориво со употреба на катализатори, оптимизирање на процесните параметри на пиролизата, сè со цел да се постигне задоволителен принос при помали производствени трошоци, а притоа да не се загадува околината со отпадни гасови.

1. ТЕОРЕТСКИ ДЕЛ

1.1. ИСТРАЖУВАЧКИ ПРОБЛЕМ И ЦЕЛИ НА ИСТРАЖУВАЊЕТО

Пиролизата, како метода за конверзија на цврстиот отпад (пастика, гума, биоматеријали) во гориво, се чини како прифатливо решение за управување со отпадот. Оптимизација на процесот на пиролиза на пластиката и нејзино конвертирање во употребливо гориво, кое ќе ги задоволува бараните стандарди за квалитет, би бил задоволувачки одговор на проблемот со отпадната пластика. Истражувачкиот проблем во оваа дисертација се состои во анализа на процесот на пиролиза на отпадна пластика, составена од смеса од полиетилен со висока густина и полипропилен. Тие се најчести типови пластика застапени во пластичниот отпад. Се прави и оптимизирање на процесот на пиролиза кога тој се изведува со употреба на различни типови катализатори и се следат ефектите од нивното користење врз приносот и квалитетот на добиените производи. Воедно, процесот на каталитичка пиролиза под оптимизирани услови би се споредил со идентичен на него, но кога тој би се изведувал без присуство на катализатор. Се води и сметка за приносот на гориво, енергетската потрошувачка и оправданоста на процесот.

Предмет на ова истражување е процесот на пиролиза, термичка (без присуство на катализатор) и каталитичка (со катализатор). Дел од истражувањата се однесуваат на споредба на ефикасноста на различните типови природни и синтетски добиени катализатори од органско и неорганско потекло.

Примарна цел на ова истражување е пиролиза на отпадна полиолефинска смеса и добивање на висок принос течно гориво. Специфичните цели кои произлегуваат од главниот предмет на истражување се:

- Определување на кинетиката на реакција на пиролиза на пластика кога таа се изведува со и без катализатор, со помош на термогравиметриска анализа.
- Проучување на термичката и каталитичка пиролиза во полушаржен реактор, користејќи ги претходно утврдените кинетички параметри.
- Оптимизирање на процесот за добивање на течно гориво во полушаржен реактор, користејќи различни типови на катализатори и нивни смеси (Al_2O_3 , SiO_2 , ZSM-5, бел опализиран силикат - туф).
- Оптимизација на најзначајните процесни варијабли: температура, време на реакција, тип на катализатор, негова гранулација и потребна количина за добивање гориво, кое ќе ги задоволува меѓународните стандарди.
- Анализа и карактеризација на добиеното течно гориво, при различни услови на водење на процесот на пиролиза.
- Идентификација на добиените производи преку испитување на нивниот состав (квалитативна и квантитативна анализа, со користење на различни методи).
- Мешање на горивото со гориво од фосилно потекло и определување на неговите основни физички карактеристики, важни за можна практична примена.

1.2. ЛИТЕРАТУРЕН ПРЕГЛЕД ЗА ПРОЦЕСОТ НА ПИРОЛИЗА НА ПЛАСТИКА

Макромолекулите на полимерите при процесот на пиролиза се деградираат на помали молекули, олигомери или во некои случаи - мономери. Хемиски состав на појдовниот полимер го условува типот на пиролитичките производи и нивната количина, но истите зависат и од процесните параметри како: температура, брзина (режим) на загревање, време на реакција, тип на реактор, количина и тип на користен катализатор и др.

1.2.1. КЛАСИФИКАЦИЈА И ХЕМИСКИ СОСТАВ НА ПЛАСТИЧНИТЕ СУРОВИНИ

Пластиката се категоризира во зависност од типот и потеклото на полимерот. Се разликуваат природни, семи-синтетички и синтетички полимери [7]. Синтетичките полимери се добиваат преку полимеризација на јаглеродни соединенија - мономери, главно производи на петрохемиската индустрија. Семи-синтетичката и синтетичката пластика, во зависност од начинот на кој реагираат кога се загреваат, се делат на [8]:

- Термопластични (термопласти) - кои при загревање се топат, а при ладење повторно се стврдуваат и може повторно да се обликуваат во нов производ. (такви се полиетиленот, полипропиленот, најлон и др.)
- Термореактивни (реактопласти) - кои при загревање се трансформираат во нетопиви производи и не можат повторно да се обликуваат во нов производ.

Најзастапени пластични производи се оние од полиетилен со ниска густина (LDPE), застапен со 30% и полиетилен со висока густина (HDPE) со 20% од вкупното производство на пластика. Потоа следуваат: поливинилхлорид (PVC) со 15%, полипропилен (PP) со 12%, полиетилентерефталат (PET) 9%, полистирен (PS) - 8 % и останатите со само 6% [9]. Готовите пластични производи од амбалажата имаат соодветни ознаки (Слика 3), втиснати на самиот производ:



Слика 3. Ознаки на пластичните производи во зависност од типот на суровината

Термопластичните производи се најчесто користени и истите се подложни на рециклирање. Во многу земји, отпадот се селектира и фракционира, а голем дел се рециклира и враќа во процесот на производство пластични производи. Иако пластичниот отпад претставува 5-15 % (m/m) од комуналниот цврст отпад, истиот зазема

20-30% од неговиот волумен. На Слика 4 се прикажани најзастапените видови пластика, дел од комуналниот цврст отпад [10].

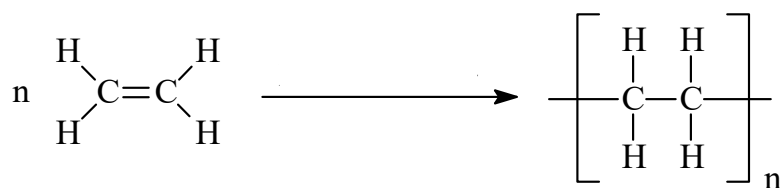


Слика 4. Типови пластика во комуналниот цврст отпад

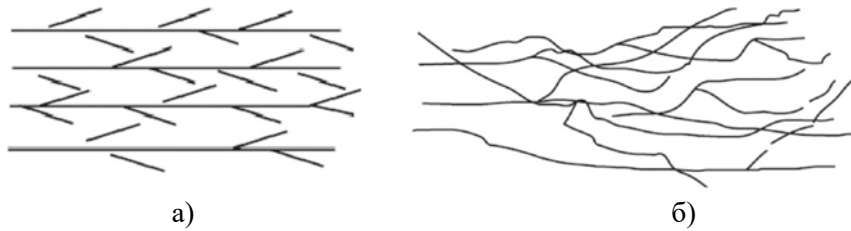
Полиетиленот и полипропиленот, опфаќаат 61% од пластичниот отпад, и затоа како суровина во оваа докторска работа е избрана отпадна смеша од HDPE и PP е, која ќе се конвертира до гориво преку процесот на пиролиза.

1.2.1.1. Полиетилен

Полиетиленот (PE) се добива со полимеризација на етилен:



Механичките својства на полиетиленот драстично се разликуваат во зависност од степенот на деградација на молекулата. Најчесто во праксата се сретнуваат два типа на полиетилен: LDPE-полиетилен со мала густина и HDPE - полиетилен со голема густина. Линерна структура со слабо или воопшто неразгранета јагледородна верига има HDPE, со молекулска маса помала од $300000 \text{ g mol}^{-1}$ [11]. Тој се добива на пониски температури од $60\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$, користејќи Phillips или Ziegler-Natta катализатори [12]. Во својата структура има повеќе кристални региони од LDPE, па затоа има поголема густина ($0,940\text{-}0,965 \text{ g cm}^{-3}$). Производите од овој тип полиетилен имаат поголема цврстина и може да се користат за пократи паковки [13]. Отпорен е на различни растворувачи и затоа има широка примена, меѓу кои за водоводни цевки, резервоари за гас, прехранбена амбалажа за пакување на детергенти, за изработка на маси и столици на преклоп, гајби за зеленчук и др.



Слика 5. Изглед на: а) линеарен HDPE; б) разгранет HDPE

LDPE има помала цврстина, мек е и безбоен, флексибилен, отпорен на хемикалии и се карактеризира со ниска адсорпција на вода [11]. Се одликува со семикристална структура, со понизок степен на кристалност, а густината е помала од HDPE и се движи од $0,925 - 0,935 \text{ g cm}^{-3}$ [14]. Лесно се топи и преработува и од него се добиваат тенки филмови, кои наоѓаат примена во производството на пластични кеси, импрегнирани картонски пакувања за млеко и сок и др. [13].

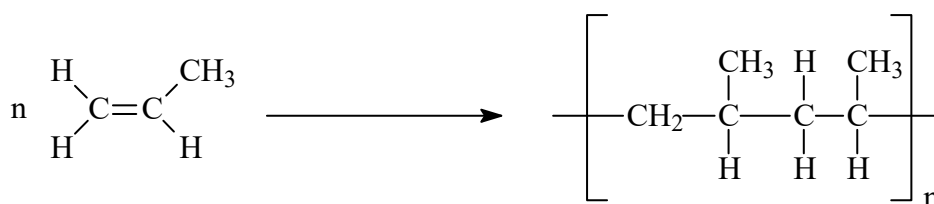
Некои карактеристики на полиетиленот се дадени во Табела 1.

Табела 1 Карактеристики на различни типови полиетилен PE [10]

Полиетилен PE	Термички својства				Јачина		Густина g cm^{-3}
	T_m $^{\circ}\text{C}$	T_g $^{\circ}\text{C}$	T_d $^{\circ}\text{C}$	СТЕ $\text{mg kg}^{-1} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$	Истегнување kPa	Компресија kPa	
LDPE	98	-25	40	100	8273		0,917-0,932
	115		44	220			
LLDPE	122				13100	0	0,918- 0,940
	124						
HDPE	130		79	59	22063	18616	0,952

1.2.1.2. Полипропилен

Полипропиленот се одликува со добра хемиска отпорност и отпорност на топлина. Се разликуваат три стерео-конфигурации: изотактична, синдиотактична и атактична [15]. Се добива со полимеризација на пропилен, најчесто во процесот на Ziegler-Natta.



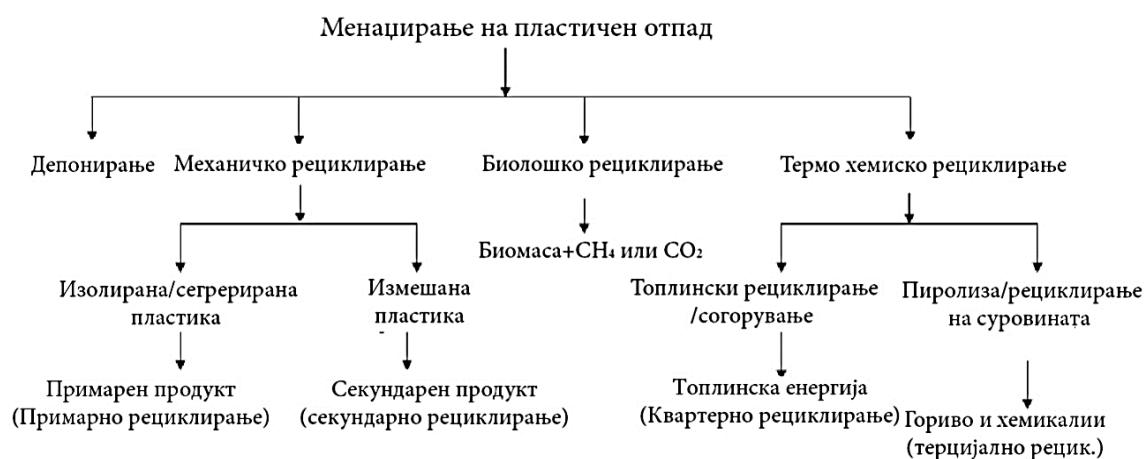
Индустриската примена е тесно поврзана со неговите физички карактеристики, Табела 2. Полипропиленот има повисока температура на топење од PE и не адсорбира вода [16]. Често се користи за правење на лабораториски инвентар, затоа што е термички отпорен, а исто така и за производство на јажиња, затоа што има голема јачина и е евтин споредено со другите синтетички влакна.

Табела 2. Карактеристики на полипропилен PP [10]

Полипропилен	Термички својства				Јачина		Густина g cm ⁻³
	T_m °C	T_g °C	T_d °C	СТЕ mg kg ⁻¹ °C ⁻¹	Истегнување kPa	Компресија kPa	
PP	168	-20	107	81	31036	37921	0,90-0,91
	175		121	100	41368	55158	

1.2.2. МЕТОДИ НА УПРАВУВАЊЕ СО ПЛАСТИЧЕН ОТПАД

Соодветниот третман на пластичниот отпад е клучно прашања при управувањето со отпадот, важно од енергетски, еколошки и економски аспект. Постојат неколку опции за справување со пластичниот отпад, претставени на Слика 6.



Слика 6. Различни правци за управување со пластичен отпад

Рециклирањето на пластичниот отпад станува неопходна стратегија за негово минимизирање, која нуди три предности:

- се намалува потребата и побарувачката на нови ресурси,
- се намалуваат транспортните и трошоците за производство на енергија,
- се користи отпадот што инаку завршува на депониите.

Процесите за третман и рециклирање на пластичен отпад, во зависност од барањата на локацијата или индустријата, може да се поделат во четири категории. Во поново време со пронаоѓањето на биополимерите постои и биолошко рециклирање. Секој презентирани метод на рециклирање има свои предностите и недостатоци.

1.2.2.1. Одлагање на депонии

Најголем дел од цврстиот комунален отпад, вклучувајќи ја и пластиката, се одлага на депонии. Сепак, ова станува непожелно, од еколошки и економски аспект, но и заради постоечките меѓународни и домашни легислативи. Законодавните притисоци

се заоструваат, а отпадот на депониите мора да се намали за 35% во периодот од 1995 до 2020 година. Трошоците за одлагање и манипулација со отпадот се зголемуваат. На депониите доаѓа до создавање на експлозивни гасови (метан). Полимерите кои најчесто се користат за пакување и за друга намена се тешко разградливи и т.н. [3]. Исто така, пластичниот отпад има голем волумен во однос на неговата маса, па затоа му треба голем соодветен простор за депонирање. Менаџирањето и манипулацијата со отпадот станува сè потешко и поскапо, па од тие причини потрагата по други методи и постапки за рециклирање е императив.

1.2.2.2. Биолошко рециклирање

Интензивните истражувања на универзитетите и во индустриските лаборатории развија биополимерни материјали, кои се во согласност со барањата на корисникот. Овие полимери можат да бидат фото-деградирани за шест недели и конвертирани во биомаса, односно да се вратат во биолошкиот циклус на природата [4]. Биоразградливата пластика веќе успешно се користи во различни земји, за различни намени. Сепак, покрај позитивните страни постојат и голем број на проблеми во текот на користењето на овие полимери. Био-пластиката ќе се деградира само доколку биде изложена на светлина, но ако таа е закопана на депонијата каде што нема светлина може да дојде до зголемување на емисиите на стакленички гасови (како што е метанот), кои се ослободуваат кога материјалите се биоразградуваат анаеробно. Исто така, мешавината од разградлива и неразградлива пластика го отежнува процесот на сортирање на пластиката. Употребата на овие материјали може да доведе до зголемување на пластичните отпадоци, ако луѓето веруваат дека фрлената биопластика едноставно ќе исчезне [4]. Заради овие проблеми, биоразградливата пластика не може да ја замени целосно бионеразградливата пластика.

1.2.2.3. Примарно рециклирање

Познато е и како механичка преработка или ре-екструзија (повторно пресување) [17]. Ова рециклирање се врши на чист, неконтламиниран, еднороден отпад и останува многу популарен начин на рециклирање поради ниската цена на чинење. Во текот на процесот, пластичниот отпад се внесува во оригиналниот процес на производство на основниот материјал, кој понатака служи за добивање на пластични производи. Така, може да се добијат производи со исти карактеристики како примарните. Рециклираниот материјал се меша со нерезициклираниот, се со цел да се осигура квалитетот на производот. Значи, дел од нативниот материјал е заменет со рециклиран. Со зголемување на процентот на рециклирана пластика во смесата се намалува во извесна мера квалитетот на производот. За таа цел отпадната пластика треба да е неkontламинирана и иста како основната полимерна смола. Постапката на рециклирање се одвива по следните чекори:

- Сортирање на отпадот по вид на полимер и по боја.
- Миење.
- За подобрување на својствата на топење, отпадот треба да е ре-екструдирани во пелети.

- Вака добиените пелети се додаваат на примарниот полимер.

Овој вид рециклирање е многу едноставен, но многу скап во споредба со другите. Доколку отпадот може лесно да се сортира, но тешко се пелетизира поради мешаните бои или постоењето на некаква контаминација, тогаш можна е примена на калапи. Тие овозможуваат намалувања на потребните предуслови поврзани за својствата на реактантите [18].

Предноста на овој тип рециклирање е повторното користење на пластиката, помала потреба од енергија и намалување на потребата од нови ресурси. Недостатоците на ваквиот тип рециклирање е: отпадот ретко го поседува бараниот квалитет, сортирањето мора да се одвива за кратко време и задолжително е отстранување на боите [17].

1.2.2.4. Секундарно - механичко рециклирање

Ова е начин на рециклирање на пластичен цврст отпад кој служи за повторна употреба, односно формирање на нови слични производи. За производство на вакви пластични производи се користат рециклати, полнители и/или чисти, нативни полимери. Ваквиот начин на рециклирање е промовиран и комерцијализиран во 70-тите години од минатиот век [3]. Механичко рециклирање може да се врши само на ист тип пластика (PE, PP, PS, итн.). Целта на овој процес е заштеда на енергијата, која се троши за производството на пластика и финансиски бенифит. При секундарното рециклирање може да се користи контаминиран или помалку сепариран отпад, но поголема контаминација го отежнува рециклирањето. Постојат два главни пристапи при ваквиот тип на рециклирање. Првиот е да се раздели пластиката од контаминантите, а потоа да се направи селекција на пластиките по генерички видови. Добиените видови пластика да се рециклираат во производи, кои ќе бидат добиени од чисти или примарно рециклирани материјали. Другиот начин е одвојување од придружните контаминанти, а потоа повторно топење на смесата без раздвојување. Сепарирањето на пластичниот отпадот е тешко, кога тој е контаминирани со биолошки остатоци. Потешка е сепарацијата на отпадот кога тој претставува смеса од различни типови пластика. За таа цел се користат различни техники, како што се флуоресценција на X-зраци, инфрацрвена и блиско-инфрацрвена спектроскопија, електростатика и флотација. Сепак, не е очигледна економската одржливост и практичност на ваков процес во индустриски размери [12].

Ваквиот третман на отпадот вклучува различни операции и методи во фазата на рециклирање, прикажани шематски (Слика 7). Редот и бројот на операциите зависи од типот на отпадот, како и од бараниот квалитет на финалниот производ [3].



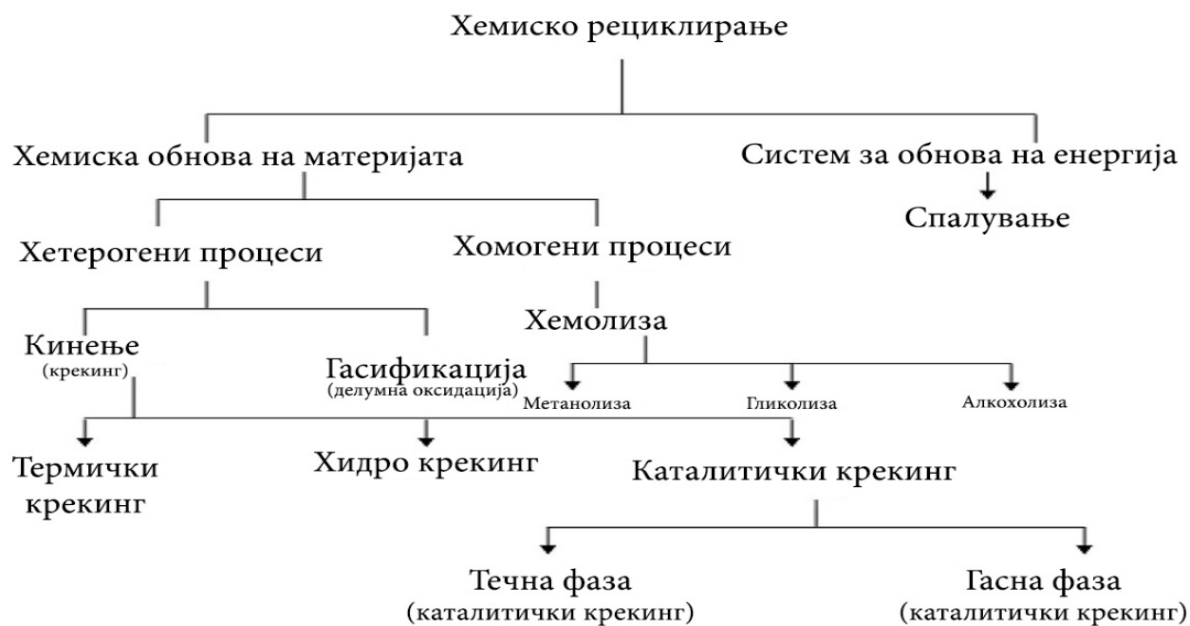
Слика 7. Процес на механичко рециклирање [3]

Еден од главните проблеми при механичкото рециклирање е деградацијата и хетерогеноста на пластичниот отпад. Деградацијата настанува под дејство на топлинската енергија или заради реверзибилните хемиски реакции (полимеризација и поликондензација), кои настануваат при добивање на полимерот. Лошите природни атмосферски услови исто така придонесуваат да дојде до промени во основната полимерна верига: разгранување и формирање на оксидни форми [3]. Овој начин на рециклирање бара интензивна потрошувачка на енергија. Кога се внимава на квалитетот на секундарните производи и на еколошките норми, тогаш овој метод не е најсоодветен. Предноста на овој метод е неговата економска одржливост, а главно се користи за производство на влакна за теписи, облека и шишиња [17].

1.2.2.5. Терцијарно – хемиско рециклирање

Процесот на конверзија на отпадните полимери до појдовни мономерии или до други вредни хемикалии, горива и слични производи, со користење на топлина и/или хемиски третман, претставува терцијарно - хемиско рециклирање. Терминот се должи на настанатите промени во хемиската структурата на полимерот. Овој начин на рециклирање се користи за добивање на суровини, кои понатаму ќе се користат во производството на пластика или за добивање на петрохемиски производи.

Постојат три начини на хемиско рециклирање: деполимеризација-хемолита, делумна оксидација и крекување на веригата, кое може да биде термичко, каталитичко и хидро-крекување (Слика 8). Шемата на сликата го покажува прегледот на термичките и хемиските процеси на рециклирање, кои можат да се применуваат и за пластичен отпад [2].



Слика 8. Начини на термичко и хемиско рециклирање

I. Хемолиза - деполимеризација

Со овој начин може да се рециклираат материјали како што се полиамиди, полиестери, најлон и полиетилентерефталат до почетните мономерни, но истиот не е успешен за полиолефини. Целосна деполимеризација во присуство на катализатори настанува преку реакциите на реверзибилна синтеза, а како крајни производи се добиваат почетните диацили, диоли или диамини. Типични реакции на деполимеризација се алкохолиза, гликолиза, метанолиза и хидролиза.

1. **Алкохолиза:** Полиуретаните се разградуваат до полихидрокси алкохоли преку реакција на трансестерификација, а се добиваат и мали фрагменти на уретан. Во оваа реакција не се ослободува јаглерод диоксид. Добиените алкохоли може директно да се конвертираат во полиуретанска пена со додавање на изоцијанати и различни количини на полихидрокси алкохоли [19].
2. **Гликолиза:** Деградацијата на полимерите во присуство на гликол, како што е етилен гликол или диетилен гликол, е позната како гликолиза.
3. **Метанолиза:** Деградација на полимерите во присуство на метанол се нарекува метанолиза.
4. **Хидролиза:** Со оваа постапка на рециклирање директно се добиваат појдовните суровини преку насочени реакции со вода. Сите пластики подложни на хидролиза, како полиамиди, полиестри, поликарбонати, полиуреи и полиуретани се отпорни на хидролиза при нормални услови на употреба. 100% од полиестерот и околу 90% од аминот може да се обноват на овој начин. Добиените регенерирани материјали може повторно директно да

се користат заедно со свежиот почетен материјал, односно отпадот може повторно да се претвори во суровина за производство. Вака се намалува отпадот, а воедно се заштитува и животната средина [11].

II. Парцијална оксидација – гасификација

Директното согорување на пластичниот отпад кој има висока калорична вредност може да биде штетно за животната средина, заради ослободување на супстанции како лесни јаглевородороди, NO_x , сулфурни оксиди и диоксини.

Гасификацијата претставува оксидација на јаглевородородните суровини и се врши со контролирано додавање на кислород и/или параа. Примарен производ е синтетичкиот гас (CO и H_2), а се добиваат и помал процент на гасовити јаглевородороди. Количеството и квалитетот на добиениот гас зависат од видот на полимерот. Синтетичкиот гас може да се употребува како замена за природниот, или како суровина за производство на голем број хемикалии, во хемиската индустрија. Неорганскиот остаток, пепелта, може да се додава во бетонот и малтерот поради неговата висока отпорност на киселини [20].

Гасификација е атрактивна опција, бидејќи го спречува формирањето на диоксини и ароматични соединенија. Yamamoto опишал нова технологија, која се состои од гасификација и топење на отпадот, при што не се произведува диоксин, а се добива високо-калоричен прочистен гас. Има 60-70% ефикасност на процесот за добивање водород од полимерен отпад преку процесот на двофазна пиролиза и делумна оксидација. Зголемување на приносот на водород, а намалување на емисија на CO може да настане со примена на ко-гасификација, мешање на биомаса со полимерен отпад. Преку оксидација на полиолефините со NO и/или O_2 можно е да се добијат некои хемикалии (пр. оцетна киселина) [10]. Гасификацијата ефикасно ја искористува хемиската енергија, а при тоа прави трансформирање речиси на целокупниот отпад и негова конверзија во технички употребливи суровини и енергија [21].

III. Крекинг - раскинување на полимерната верига

При крекинг-процесите, се кине полимерната верига до корисни нискомолекуларни соединенија. Процесот на раскинување на јаглеродната верига може да се постигне преку:

- **Хидрогенирње или хидрокрекинг** - реакција на адиција на водород.
- **Пиролиза** - термичка реакција во инертна атмосфера и таа може да биде:
 - *Термичка* - распаѓање на полимерните вериги само под дејство на топлина.
 - *Каталитичка* - раскинување на веригата во присуство на катализатор.

i. Хидрогенирање – хидрокрекинг

Хидрогенирањето по дефиниција е хемиска реакција на адиција на водород. Хидрокрекинг на пластичен отпад настанува при реакција со водород и соодветен катализатор, а се одвива во шаржен автоклав со мешалка, на умерени температури и притисоци (3-10 МРа). Новите технологии за третман на пластичен отпад имаат секција за деполимеризација. Во нив агломерираниот пластичен отпад се држи на температура помеѓу 350 °C и 400 °C, за да настане деполимеризација и дехлорирање (во случај на отпад богат со поливинилхлорид - PVC). Добиениот производ е делумно кондензиран [22], а кондензатот содржи 18% од почетниот хлор. Кондензатот се третира со вода и се добива HCl, која се отстранува со водениот раствор. Вака добиениот кондензат без хлор се меша со H₂. Овој процес може да се користи и за раскинување на јаглеводородните молекули од нафтата, со додавање на водород, под висок притисок и во присуство на катализатор. Како крајни производи се добиваат помали органски молекули кои се дел од бензинска или керозинска фракција.

Хидрокрекингот главно се фокусира на добивање висококвалитетен бензин од различни суровини како: полиетилен, полиетилентерефталат (PET), полистирен (PS), поливинилхлорид, мешани полимери, полимерен цврст отпад, ко-смеси на полимери со јаглен и ко-смеси на полимери со различни рафинериски масла. За оваа реакција се користат истите класични катализатори, употребувани во рафинериите за хидрогенирање на нафтата. Во составот на овие катализатори има преодни метали (Pt, Ni, Mo, Fe) нанесени на кисели цврсти материјали (алуминиум оксид, аморфен силика-алуминиум оксид и зеолити). Овие катализатори вршат раскинување на веригите и нивно хидрогенирање, при што се добиваат производи - дел од бензинската фракција [22].

ii. Пиролитички методи

Процесот на пиролиза е развиен како алтернатива за претворба на органскиот отпад до производи, кои би се користеле како суровина или како енергенси. Пиролизата се дефинира како загревање на органската суровина во отсуство на кислород и нејзина конверзија до гориво (течно, гасовито или цврсто). Таа се одвива во три фази: иницирање, пропагирање и престанок [23]. Процесот на пиролиза може да се одвива во различни типови на реактори и при различни процесни услови: температура, притисок, во атмосфера на инертни гасови или под вакуум, со или без катализатор [24]. Како крајни производи се добиваат гасови, течности и цврст остаток со променливи соодноси, во зависност од типот на суровината и процесните условите. Според брзината на одвивање, пиролизата може да биде [25]:

- **Конвенционална-бавна пиролиза (карбонизација)** - брзина на загревање 0,1-10 °C s⁻¹ и време на задржување 5-30 min на температури 300 °C < T < 500 °C. Се фаворизира добивањето на цврст производ заради бавното термичкото распаѓање и малото ослободување испарливи материи.
- **Брза пиролиза** - брзина на загревање 10-200 °C s⁻¹ и време на задржување 0,5-

5 s на температура 400-600 °C. Се постигнува зголемена конверзија на отпадот во гас на умерена температура и кратко времето на задржување, при што се формираат течни производи.

- **Флеш пиролиза** - брзина на загревање $>1000 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ и кратко време на задржување, $< 2 \text{ s}$, со цел минимизирање на секундарното раскинување на веригата и добивање висок принос од течен производ. Големината на честичките на појдовниот материјал мора да е мала, за да се лимитира влијанието на преносот на топлина.

Покрај основните типови на пиролиза постојат уште: **ултра пиролиза** со максимална температура, $T_m = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, **вакуум пиролиза** на $T_m = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, **хидропиролиза** на $T_m < 500 \text{ }^\circ\text{C}$ и **метано-пиролиза** на $T_m > 700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Третирањето на цврстиот органски отпад по пат на пиролиза се одвива по следниве фази: *подготовка и ситнење на отпадот, сушење, потоа процес на пиролиза со добивање на пиролитички гас и цврст остаток. Процесот се завршува со секундарен третман, односно кондензација на пиролитичкиот гас до течни фракции, и/или спалување, гасификација на некондезираниот гас и јаглеродниот остаток* [26].

Органскиот отпад, а посебно пластичниот, како и крајните производи добиени по пат на пиролиза, имаат висока калорична вредност (Табела 3). Течните производи се со калорична вредност од 20 до 32 MJ kg⁻¹, гасовити производи (јаглеводороди, CO₂, CO, H₂) имаат 7-30 MJ m⁻³, додека калорична вредност на цврстиот остаток, кој може да биде добра замена за јагленот, е 15-22 MJ kg⁻¹. Гасовитите производи претставуваат добар потенцијал за производство на водород како гориво.

Табела 3 Споредба на калоричната вредност на пластика и биомаса со различни типови на гориво [9].

Пластика	Калорична вредност MJ kg ⁻¹	Фосилно гориво	Калорична вредност MJ kg ⁻¹	Гориво	Калорична вредност MJ kg ⁻¹
PE	46,3	LPG	46,1	Биодизел	42,2
PP	46,4	Бензин	44,0	Метан	55,6
PS	41,4	Керозин	43,4	Етанол	30
PVC	18	Дизел	43,0	Водород	143
Биомаса		Тешко моторно масло	41,1		
Глукоза	15,55	Јаглен	24,3		
Дрво	18				

Со пиролиза на цврстиот пластичен отпад се добиваат стотина различни јаглеводородни соединенија, кои грубо може да се поделат на: парафини, олефини, аромати и нафтени. Друга поделба може да се направи преку бројот на јаглеродните атоми присутни во нивните јаглеводородни вериги (Табела 4).

Табела 4. Јаглеводороден опсег на комерцијалните горива [27].

Гориво	LPG	Бензин	Керозин	Дизел	Тешко моторно масло
Јаглеводороди	C ₃ -C ₄	C ₄ -C ₁₂	C ₁₂ -C ₁₅	C ₁₂ -C ₂₄	C ₁₂ - C ₇₀

Кога како почетна суровина за пиролиза се користи меша од пластика, гума со биомаса или јаглен, или нивни комбинации, тогаш станува збор за т.н. **ко-пиролиза**.

Предностите на пиролизата во однос на другите користени методи е можноста на процесирање висококонтраминиран мешан пластичен отпад и висок принос на вредни производи, со минимална количина на остаток. Пиролизата има предност над гасификацијата затоа што се изведува во инертна атмосфера, па се добиваат мали емисии на NO_x и SO_x . Процесот на пиролиза се изведува на пониски температури, затоа загубата на топлина е помала отколку кај гасификацијата [28].

Недостатоците на пиролиза се: потребата од надворешен извор на енергија и променливиот квалитет на саканите производи со текот на времето заради различниот состав на почетната суровина.

Постојат три главни видови пиролиза: термичка, каталитичка и микробранова.

Термичка пиролиза

Термичката пиролиза е реакција на деградација на пластичниот отпад на покачена температура без присуство на катализатор. Со неа може да се третира отпад со различен состав. Процесот обично се изведува на температура од 500 °C до 800 °C, при што се добива карбонизиран јаглероден цврст остаток и испарлива фракција. Со кондензација на испарливата фракција се добива пиролитичко масло (смеса на јаглеводороди) и некондензиран дел, гасови со висока калорична вредност [29]. Процентуалната застапеност и составот на секоја фракција, добиена преку процесот на пиролиза, главно ќе зависи од природата на пластичниот отпад, но и од процесните услови. Температурата на термичка деградација на пластичниот отпад се разликува од онаа на чистите пластични маси заради различното ниво на контаминација. Термичката пиролиза вообичаено дава висок принос на различни петрохемиски производи, од кои повеќето се восочни, цврсти на собна температура. Добиените производи со термичка пиролиза на пластичен отпад се јаглеводороди со различен број C атоми (C_1 - C_{40}) [28]. Процесот на термичка пиролиза започнува со предзагревање и топење на суровината, а потоа следи раскинување на јаглеводородните вериги и испарување на добиените производи. Овој тип пиролиза проучуван е од многу научници кои користеле различните видови отпадна пластика. Во зависност од типот на пластика биле предложени следниве механизми на деполимеризација:

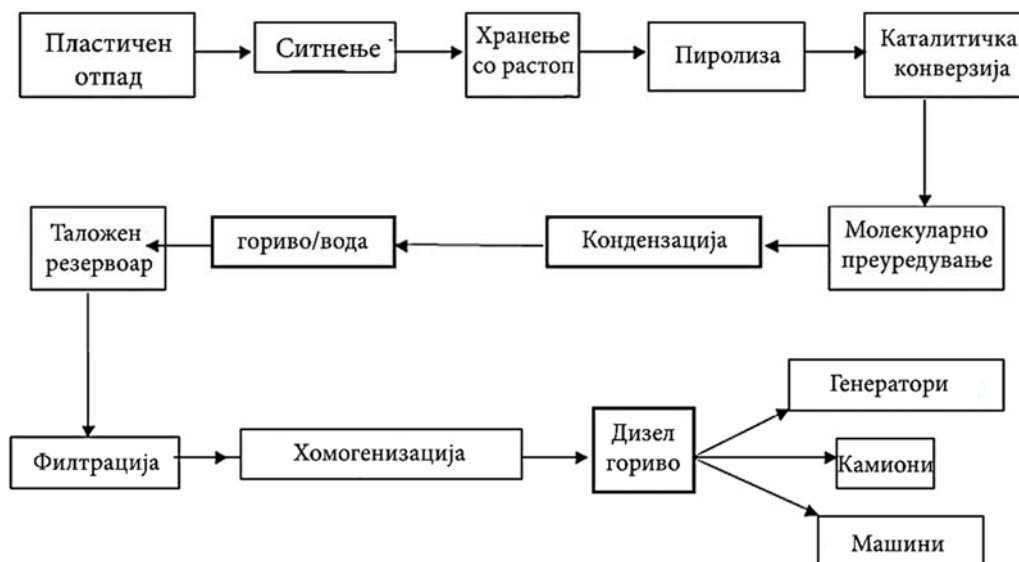
1. *Деполимеризација на крајот на веригата* (анг. *end-chain scission*), одвоените радикали сукцесивно формираат соодветни мономерни.
2. *Случајно раскинување на веригата на полимерот* (анг. *random-chain scission*), веригата се кине по случаен избор на фрагменти со нееднаква должина.
3. *Случајно соголупување на веригата* (анг. *random-chain scission*), доаѓа до елиминирање на реактивните супституенти или до елиминирање на страничните групи.
4. *Накрсно-поврзување* (анг. *cross-linking*), се формира мрежа од вериги

преку поврзување на две соседни полимерни вериги или сегменти.

Различните механизми на деградацијата на полимерите и добивањето разновидни производи се во тесна врска со потребната енергијата за дисоцијација на врските, дефектите во веригата на полимерите, степенот на ароматичност, како и присуство на халогени и други хетеро-атоми во полимерната верига [10].

Термо-каталитичка пиролиза

Со цел да се подобри процесот на пиролиза и зголеми приносот на течни јаглеводороди, бензинска и дизелска фракции, се користат соодветни катализатори. Основна цел на употребата на катализаторите е скратување на должината на јаглеводородниот ланец на добиените производи, а со тоа и намалување на нивната точка на вриење, при што распределбата на производи е контролирана од катализаторот. Катализаторот ја забрзува деполимеризацијата, овозможува поголема контрола на параметрите и специфичноста на крајниот производ. При тоа, се намалува и енергијата на активација на процесот, се постигнува подобар квалитет на добиените производи, односно во течните производи има поголема концентрација на јаглеводородите од C₅ до C₁₀. Примарни производи се олефините и со нивна циклизација се добиваат аромати, додека парафините се добиваат со трансфер на водород [30]. Во принцип, катализаторот ја намалува температурата на деградација и го скратува времето на пиролиза, а со тоа ги намалува производните трошоци, затоа што потребна е помала енергија и време во споредба со термичката пиролиза. Минимална работна температура за каталитичката пиролиза е околу 200 °C [10]. Шемата за каталитичка пиролиза е прикажана на Слика 9.



Слика 9. Шема на процесот на каталитичка пиролиза [31]

Катализаторите можат да бидат хомогени или хетерогени. Хомогените катализатори тешко се одвојуваат од крајните производи. Хетерогените катализатори лесно се одвојуваат, но брзо се деактивираат поради депонирањето на јаглероден цврст

остаток [28]. Недостатоците на каталитичката пиролиза се целосна или делумна деактивација на катализаторот, заради нафатени наслаги кои потекнуваат од јаглеродните остатоци, соединенијата на хлор, азот и неорганските материи присутни во отпадот. Овие фактори ја ограничуваат неговата повторна употреба. Заради ова доаѓа до дополнителни трошоци за обнова и дополнување на системот со чист катализатор, кој по одреден временски период мора да се регенерира. Трошоците за енергија сепак се поголеми од трошоците за катализатор и негова надградба [32], така што каталитичката деградација е поевтина и подобра алтернатива, поради поквалитетните крајни производи.

Микробранова пиролиза

Поретко користена постапка е микробрановата пиролизата, при што загревањето на пластичниот отпад до потребната температура се изведува со микробрани. Методот на загревање со микробранова радијација има предности, затоа што топлината униформно се распределува низ материјалот, и затоа контролата врз брзината на загревање е подобра. Пластиката слабо спроведува топлина заради малата диелектрична константа, затоа таа се меша со графит кој добро ја апсорбира микробрановата радијација и по пат на кондукција ја загрева пластиката околу него [29].

1.2.2.6. Кватернерно рециклирање - обнова на енергијата

По дефиниција, кватернерното рециклирање значи обновување на енергијата преку согорување на отпадот и добивање енергија во вид на топлина, пареа и електрична енергија. Ова е разумен начин на третман на отпадот, доколку механичкото рециклирање не е економски и еколошки исплатливо. Во принцип, се смета дека согорувањето на комуналниот отпад го намалува неговиот обемот од 90-99%, со што се намалува и потребата од депонирање [40]. Согорувањето на отпадот причинува бројни еколошки проблеми заради емисиите на штетни гасови во воздухот (CO_2 , NO_x и SO_x). Во Европската унија ова е регулирано со Директивата 2000/76 / ЕС за согорување на отпад [33]. Пластиката се одликува со голема калорична вредност (види Табела 3), а тоа е главната причина што пластичниот отпад добро согорува, при што се добива вода и CO_2 , слично како и кај фосилните горива.

Предностите на овој тип рециклирање се [34]:

- намалување на масата на отпад до 90%,
- се уништуваат потенцијално штетните супстанции од отпадот,
- неорганскиот дел од отпадот што останува по спалувањето може да се користи како суровина во изградба на патишта,
- добро е за рециклирање на мешани или многу загадени полимери,
- претставува најдобар и најбезбеден метод за третирање на опасниот пластичен отпад (на пример медицинскиот).

Покрај бројните предности, спалувањето не го решава проблемот со цврстиот

отпад затоа што голем недостаток претставува проблемот со загадување на воздухот.

1.2.3. ПИРОЛИЗА НА ПОЛИОЛЕФИНИ

Методите кои се користат за рециклирање на пластиката се регулирани во согласност со ASTM D5033-00, па хемиското рециклирање (хемиска деградација) на отпадот, исто така, е во согласност со овој стандард [35]. Расте интересот за пиролизата, како дел од хемиското рециклирање, затоа што таа претставува релативно евтин начин за минимизирање на отпадот, а воедно се добива и широка палета производи. Таа овозможува добивање големи количини течно гориво (до 80% масени), во зависност од составот на почетната суровина, на умерена температура од околу 500 °C [36]. При тоа, прво се анализира составот на пластичниот отпад, односно се определува: содржината на влага, pepел, испарливи материи и постојан-фиксен јаглерод [37]. Испарливите материи и содржината на pepел се главните фактори кои влијаат врз приносот на течно гориво, а големите количини испарливи материи го фаворизираат добивањето на ова гориво. Високата содржина pepел го намалува приносот на течни производи за сметка на зголемување на приносот на гасовити производи и цврст остаток [38]. Во Табела 5 се сумирани резултатите од анализа на различни типови пластика со висок потенцијал за добивање големи количини течно гориво преку процесот на пиролиза.

Пиролизата не предизвикува загадување на водата и се смета за „зелена“ технологија. Правилната манипулација со процесните параметри овозможува оптимизирање на приносот на саканите финални производи. Добиените пиролитички гасови се со голема калорична вредност, па може да се користат за загревање на пиролитичката постројката, при што се намалува целокупната потреба од енергија [39].

Табела 5. Приближна анализа на различна пластика [38].

Тип на пластика	Влага % (m/m)	Фиксен јаглерод / % (m/m)	Испарлив дел % (m/m)	Пепел % (m/m)
PE	0,10	0,04	98,87	0,99
HDPE	0,00	0,01-0,03	99,81-98,57	0,18-1,04
LDPE	0,30	0	99,60-98,70	0,00-0,40
PP	0,25	1,20-0,16	95,08-97,85	1,99-3,55

Начинот на деградацијата на отпадните полиолефини (во понатамошниот текст смеса од отпадни HDPE и PP), како и квалитетот и квантитетот на добиените течни, гасовити и цврсти производи зависи од повеќе фактори: суровина, присуство, тип и својства на катализатор, температура на деградација, тип на реактор, брзина на загревање, време на задржување итн. Резултатите од истражувањата на термичка и каталитичка пиролиза на најрепрезентативните полиолефини, застапени во цврстиот комунален отпад (HDPE и PP), се сумирани подолу.

1.2.3.1. Термичка пиролиза на полиолефини

При термичка пиролиза на полиетиленот и останатите полиолефини, се добива смеша на јаглеводородни производи со различен број на C-атоми, во опсег од C₁ до C₄₀. [9]. Испитувањата на пиролиза на полиетилен и полипропилен се бројни, а во литературата доминираат два механизма [11]:

1. Деполимеризација или раскинување на крајот на веригата, претставува спротивен процес на полимеризација, односно постојано се одделува мономер од крајот на веригата. Крајниот производ е мономер или производи кои се добиваат со разлагање на мономерот.
2. Статистичко (анг. random) цепење на веригата на фрагменти со помал степен на полимеризација, односно со помала должина, кои по хемиски состав се разликуваат од мономерот.

Термичката пиролизата на полиетилен и полипропилен утврдено е дека најчесто се одвива по вториот механизам. Прва етапа од пиролизата е предзагревање и топење на суровината, за потоа да започне раскинување на јаглеводородната верига и испарување на добиените производи [40]. Најтешко се кине јаглеводородната верига на HDPE, потоа на LDPE, а најлесно се кине веригата од PP [41]. Ова се должи на високата содржина на терцијарен јаглерод во составот на PP [42].

Mohammed M. Farid покажал дека процесот на термички крекинг на HDPE се поместува кон повисоки температури со покачување на брзината, почнувајќи од 450 °C за 1 °C min⁻¹, 480 °C за 3 °C min⁻¹ до 530 °C за 20 °C min⁻¹ [43]. Пиролизата без употреба на катализатор се одвива на повисока температура. S. Kumar и други докажале дека со зголемување на температурата 50 °C, од 400 °C па до 550 °C, се намалува времето потребно за одвивање на реакцијата, од 680 min (T=400 °C), 175 min за T= 450 °C, до крајни 50 min за T=550 °C. Крајните производи кои се добиваат со овој тип на пиролиза се течни, гасовити, цврсти и восочни, а се разликуваат по нивниот принос, состав и физичките својства во зависност од температурите на кои е изведувана термолизата. Констатирано било дека при термичка пиролиза на чист HDPE на T=400 °C добиените кондензациони продукти имаат помал вискозитет, за разлика од оние кои се добиваат на T> 450 °C, кои се повискозни, односно восочни. Исто така, утврдено е дека со зголемување на температура се намалува цврстиот остаток. Остатокот на 400 °C изнесувал 5,65%, на 450 °C е 3,95%, на 500 °C е 1,29%, за на 550 °C да се намали на 0,68% [44]. Hsi-Wu Wong имал слични констатации за пиролизата на PP на температура од 420 °C и време на реакција 10-180 минути, при што конверзијата е 60% за време од 90 минути. Составот на добиените производи може да се објасни преку механизмот на слободни радикали, при што доминантни производи се алкени во форма на C_{3n}, алкани во форма на C_{3n-1} и диени во форма на C_{3n-2} [27]. Со зголемување на температура во опсег од 640 °C до 850 °C Cesar Berruero утврдил дека приносот на течни и гасовити продукти при термичка пиролиза на HDPE се менува на начин како што е прикажано во Табела 6.

Табела 6. Зависност на приносот на течни и гасовити производи од температурата [58]

Температура	640 °C	685 °C	730 °C	780 °C	850 °C
Течен производ / %	68,5	39,6	18,0	9,6	16,2
Гасен производ / %	31,5	60,4	82,0	90,4	83,8

Од табелата се гледа дека приносот на течни производи се намалува со порастот на температурата за сметка на зголемување на приносот на гасовити производи. Составот на производите исто така се менува со порастот на температурата. А. Marcilla открил дека нема битна разлика во составот на гасовитите производи, добиени со термичка пиролиза на LDPE и HDPE, иако поголема количина на гасовити производи се формираат на повисоки температури, 490-515 °C кај HDPE за разлика од LDPE, каде истите се формираат на 469-494 °C [45].

При термичка деградација на PE се добиваат високонезаситени соединенија, односно комплексна смеша јаглеводороди со висок удел на циклоалкани и аромати. На високи температури, остатокот по крекингот станува темен, најверојатно заради дехидрогенирањето на полицикличните јаглеводороди и формирање на мали количини кокс. Промените на времето и температурата на реакцијата имаат мало влијание само врз составот на гасовитите производи. Овие сознанија укажуваат дека хемискиот составот на одредени фракции може да се контролира со промена на условите на пиролиза [46].

Одликите на термичката деградација за полимерите од типот на PE и PP се [11]:

- Висока продукција на C₁ и C₂ јаглеводороди во гасовитите производи,
- Се добиваат помалку разгранети олефини,
- Некои диолефини се создаваат на повисоки температури,
- Во составот на добиеното пиролитичкото гориво има соединенија со многу различна молекулска маса, затоа што е селективноста мала,
- Продукцијата на гас и кокс е голема,
- Оваа реакција е побавна од каталитичката.

1.2.3.2. Каталитичка пиролиза на полиолефини

Каталитичката пиролиза е добра алтернатива за рециклирање на чистиот или мешан полиолефински отпад. Со цел да се намали времето и температурата на реакција, а подобри составот на готовиот производ се применуваат различни типови на катализатори. Катализаторот ја намалува енергијата на активација на процесот а со тоа ја зголемува брзината на реакција, па така каталитичката пиролиза има низа предности [11]:

- Пократко време и пониска температура на реакција.
- Пониски трошоци и помала потрошувачка на енергија.
- Зголемена брзина на конверзија на полиолефините.
- Зголемен принос на вредни производи, при пониски температури [47, 48, 49].
- Составот на добиените производи е контролиран од изборот на катализатор.
- Висока продукција на C₃ и C₄ јаглеводороди во гасовити производи.

- Зголемена количина и селективност кон течните производи од бензинската фракција со пониска точка на вриење, составени од C₅ и C₁₂ јагледородороди [50, 51, 52, 53].
- Примарните производи се поразгранети олефини кои се добиваат со изомеризација. Со нивна циклизација се добиваат аромати, додека парафините се добиваат со трансфер водород [54].
- Побрзо крекување.
- Помало време на задржување.
- Потреба од реактор со помал волумен [55].
- Инхибиција на реакциите на формирање на непожелни производи поради деактивација на катализаторот [55].

Пиролизата на PE е препорачливо да се изведува со катализатор, за разлика од PP и PS, кај кои катализаторот не е неопходен, бидејќи при нивна деполимеризација се добиваат лесни јагледородороди со слична должина на јагледородородната верига како и кај фосилните горива (ова не е случај со PE) [27]. Некои катализатори се додаваат специјално за намалување на незаситените јагледородороди и зголемување на приносот од аромати и нафтени. Ова значително може да ја зголеми стабилноста и цетанскиот број на добините нафтени производи [56].

Додавањето на катализатор во реакторот сепак може да претставува проблем, тој останува во остатокот или во коксот. Режимот на делување на катализаторот може да биде од типот “контакт со парна фаза”, при што полимерот прво термички се разложува и се формираат пареи, кои дури потоа доаѓаат во контакт со катализаторот. Друга можност е “контакт со течна фаза”, при што катализаторот е во контакт со течната (растопена) пластика и главно дејствува врз делумно разградените олигомери, добиени со раскинување на јагледородородната верига. Главен недостаок е лошиот контакт меѓу катализаторот (цврсти честички) и растопениот полимер (многу вискозен, полуцврст), па неопходно е користење голем сооднос полимер - катализатор (1:10 - 2:10). Овој проблем може да се реши со користење на хомогени каталитички системи, односно, со користење на катализатори кои се растворливи во стопениот полимер, така што се подобрува меѓусебниот контакт, а се намалува потребната количина катализатор [11].

Катализаторот во реакторот може да се внесе на два начина: со претходно мешање на пластиката со катализаторот (потоа следи топењето) или со континуирано внесување на претходно растопената пластика во реактор со фиксен слој на катализатор [57, 58, 59]. Карактеристични физички особини, битни како за активноста, така и за селективноста на катализаторот, според кои се избира типот на катализатор, покрај неговата активна површина, се и големината на честичките, волуменот и структурата на неговите пори и нивната распределба.

Уоч со соработниците откриле дека со зголемување на честичките од катализаторот се намалува конверзијата, а се подобрува квалитетот на течните производи, односно во добиеното гориво не се застапени соединенија со многу различна молекулска тежина [60]. Според Serrano и Aguado, ако финалните производи треба да се

гасови со опсег на јаглеродни атоми C₃–C₆, тогаш со помош на нано-катализатори суровината може да се конвертира до 90%. Доколку крајните производи треба да се течна бензиска фракција, тогаш конверзијата на суровината и селективноста на овие катализатори е лимитирана [60, 61, 62].

Каталитичката пиролиза, покрај предностите, има и одредени недостатоци. Цената на катализаторот, дури и кога истиот има добри перформанси, во голема мера може да влијае врз економичноста на процесот. Заради намалување на овој трошок, катализаторот се регенерира и повторно се користи, или се стреми кон користење помали количини [19, 23, 39]. Исто така може да дојде до целосна или делумна деактивација на катализаторот заради нафатените наслаги. Ова ја ограничува неговата повторна употреба. Kрere-Daibo ги испитувал разликите во приносот и конверзијата на PE при повеќекратна употреба на ист катализатор. Тој утврдил дека односот на гасен и течен производ се намалува како последица на намалување на активната надворешна површина на HZSM-5. Приносот се намалил од 34 % на 32 %, додека конверзијата од 99 % на 92 % [63].

I. Катализатори

Катализаторот, покрај што ја забрзува реакцијата и го подобрува приносот, влијае на механизмот на реакцијата. Затоа, многу различни видови на катализатори се користат при пиролизата во лабораториски и во индустриски услови. При тоа се има предвид следното:

- **Хомогените катализатори** (киселини или бази, соли на метали, ензими, растворувачи) ја зголемуваат брзината на реакцијата, но на крајот од реакцијата катализатор е изгубен или тешко се сепарира од реакционата смеша. Сепак, од овие катализатори потребни се помали количини, бидејќи нивниот контакт со растопениот полимер е голем.
- **Хетерогените катализатори** (преодни метални оксиди, сулфиди, цврсти киселини и бази, имобилизирани ензими и други) лесно се сепарираат од реакционата смеша. Брзината на хетерогено-катализираната реакција е помала од онаа на хомогено-катализираната, бидејќи реактантот мора да дојде до површината од катализаторот по пат на дифузија. Каталитичката реакција се одвива на разделната површина помеѓу фазите од катализаторот и реактантот [63]. Од хетерогените катализатори најголема употреба имаат зеолитите, како и мезопорозните материјали.

Секој катализатор има еден или повеќе типови на активни центри кои се одговорни за изведување на брзината на каталитичката реакција. Постојат два основни типа на силни активни центри и тоа Lewis- и Brønsted-кисели центри. Селекцијата на катализаторите за пиролиза на пластиката се изведува според хемиските својства, определени од овие активни центри, односно од нивниот степен на киселост. Киселост на Brønsted-центрите потекнува од многу активниот водороден јон (H⁺), кој е со голема

густина на позитивниот полнеж, при што привлекува негативно наелектризираните полнежи како π -електроните од ароматичните центри. Овие активни центри се донатори на протони. Brønsted- центри по протонирање на двојната врска од олефините формираат карбокатјон. Спротивно на првите, Lewis-активните центри се акцептори на електронски парови, односно тие се места со дефицит на електрони. Lewis центрите имаат висока густина на позитивен полнеж и може да го повлечат водородниот јон од заситените јаглеводороди, формирајќи карбониум јон [64]. Присуството на Brønsted-активни центри го фаворизира раскинувањето на полиолефинската веригата [55]. Раскинувањето на јаглеводородите може да се врши по механизам на протонирање на јаглеродот од веригата на полимерот врз Brønsted -киселите центри од каде потекнува протонот. Вториот механизам е преку одземање на водороден јон од полимерниот ланец со Lewis киселите центри. Алуминиум оксидот и некои типови силикати се карактеризираат со Lewis центри. Lewis- Brønsted киселите центри се карактеристични за зеолитите, кристалните и аморфните алумосиликати. Намалувањето на содржината на Al во катализаторот води до појачување на Brønsted-киселите активни центри [65].

Хомогените катализатори, како $AlCl_3$, $FeCl_3$, $TiCl_4$ и $TiCl_3$ обично се базираат на Lewis-активни центри. При користење на овие катализатори за раскинување на полиетиленските вериги, Ivanova и соработниците добиле многу поголема количина кратки јаглеводороди, каков што е бутен, во споредба со термичката пиролиза. Употребата на $AlCl_3$ или комбинација од $TiCl_4$ и $AlCl_3$ како катализатори во шаржен реактор драстично ја намалува температурата на процесот. Дури и при мали количини $AlCl_3$ (0,1%), на 400 °C се добиваат производи слични на оние, кои се добиваат на 500 °C, при некатализиран процес. Можно е пиролизата на PP да се изведува на 300 °C, ако количината на катализатор е поголема [66].

Најчесто користени хетерогени катализатори за пиролиза на PE и PP се цврстите мезопорозни материјали и зеолитите, FCC (анг. fluid catalytic cracking)-катализаторите, алуминиум оксидот, аморфниот силициум-алуминиум, реформинг катализаторите итн. Според активните кисели центри FCC-катализаторите имаат јаки Brønsted-активни центри, за разлика од синтетичките мезопорозни матерјали, како MCM-41 кои имаат слаба киселост. Активноста на катализаторот при пиролиза на полиолефините се зголемува со зголемување на бројот на кисели центри [34]. Така, зеолитните катализатори постигнуваат повисока конверзија од незеолитните катализатори. Многу важна особина за алумо-силикатните катализатори е односот Si/Al (кој е во врска со густината на киселинските центри). Високата содржини на Si во катализаторот, го прави истиот отпорен на високи температури, со можност за негова повеќекратна употреба со користење на термичка регенерација [9].

Contreras и соработниците ја испитувале каталитичката деградација на PE и заклучиле дека катализаторите со голема киселост имаат поголема моќ во раскинување (крекинг) на молекулата на полимерот, при што се добиваат повеќе гасовити производи. Како катализатори користеле природни и нано-зеолити. Нано-зеолитите се со поголема киселост, па затоа, а и заради големата активна површина, се добиле поголеми количини на гасовити производи (>80 %) [67]. Слични испитувања имале Seo со соработниците,

кои го анализирале влијанието на типот на катализаторот врз составот и количината на производите од пиролизата на HDPE изведена на 450 °C [68]. Добиените резултати се прикажани во Табела 7.

Табела 7. Принос на добиените производи од термичка и каталитичка пиролиза [68].

Тип на пиролиза	Принос на производи / % (m/m)			Течни производи / % (m/m)		
	Течни	Гасовити	Јаглен	C ₆ -C ₁₂	C ₁₃ -C ₂₃	≥ C ₂₄
Термичка пиролиза	84,00	13,00	3,00	56,55	37,79	5,66
ZSM	35,00	63,50	1,50	99,92	0,08	0
Y-Зеолит (прав)	71,50	27,00	1,50	96,99	3,01	0
Зеолит (пелети)	81,00	17,50	1,50	86,07	11,59	2,34
Модернит (пелети)	78,50	18,50	3,00	71,06	28,67	0,27
Si-Al (прав)	78,00	21,00	1,00	91,31	8,69	0
Al (прав)	82,00	15,90	2,10	53,02	43,27	3,71

Jan Mosio-Mosiewski ја истражувал термичката и каталитичката деградација на LDPE во затворен автоклав и атмосфера на азот, користејќи кисел алуминиумсиликат, неутрален Al₂O₃ и Ni-Mo/Al₂O₃ на температура 400 – 430 °C. Тој го анализирал приносот и составот на добиените производи. Од добиените резултати констатирал дека употребата на кисел алуминиумсиликат води до формирање на течни фракции со пониска точка на вриење. Се добиваат и повеќе аромати, има поголема селективност кон изомеризација на алканите, додека гасовитите фракции избилуваат со изобутан и изопентан. При употреба на неутрален Al₂O₃ се добива поголем принос на алкени во вакуум маслото, отколку кај некатализираните реакции. Смешата од Ni-Mo/Al₂O₃ се покажала ефикасна во хидрогенизација на добиените производи при деполимеризација, кои всушност претставуваат заситени соединенија без присуство на аромати [46]. Испитувања со хомоген катализатор NiMo/Al₂O₃ направиле и P. Sivakumar и K. Anbarasu при пиролиза на филм од LDPE на T=550 °C, и ги потврдиле резултатите на Jan Mosio-Mosiewski дека катализаторот го зголемува количеството на течна фракција, во која преовладуваат алифатичните соединенија, но околу количината на аромати констатациите им се спротивни, бидејќи вториве добиле мала количина на аромати. Ова е очекувано: имено, катализаторот со јаки Brønsted-кисели центри има голема активност и голема продукција на гасовити производи, но можна е и голема продукција на кокс [69]. Како што веќе е објаснето во текстот, зголемувањето на содржината на Al во катализаторот води до намалување на јачината на Brønsted киселите активни центри, односно доаѓа до продукција на течни фракции. Утврдено е дека NiMo/Al₂O₃ ја зголемува количината на C₇-C₁₃ соединенијата во течната фракција, а ја намалува на оние поголеми од C₁₅. Гасната фракција, за сметка на течната, е намалена и во неа се застапени соединенија со C₁ до C₆, а доминантни се оние со C₅ и C₆. Исто така, утврдиле дека со зголемување на времето на задржување, се зголемува приносот и за време од 100 min приносот бил 93,8%, а натамошното продолжување на реакцијата нема битно влијание врз приносот [69].

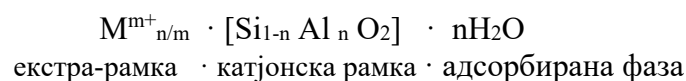
Од хетерогените катализатори најголема употреба имаат зеолитите и мезопорозните материјали.

II. Микропорозни материјали: природни и синтетички зеолити

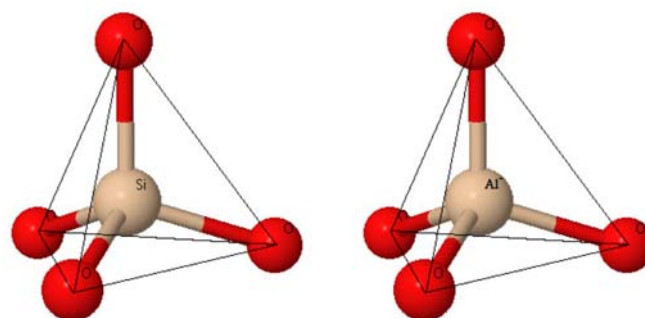
Зеолитите според IUPAC се цврсти микропорозни кристални алуминосиликатни композити со големина на порите помала од 2 nm. Тие по боја се обично безбојни или бели, а понекогаш можат да бидат црвени, розови, зелени и кафени. Нивната тврдина по скалата на Мос е меѓу 3½ и 5½, а густината е од 2,0 до 2,5 g cm⁻³. Според потеклото се природни или синтетички. Шведскиот геолог Axel Cronstedt во 1756 година го вовел зеолитот како термин и денес истиот опфаќа повеќе од 200 различни минерали. Постојат околу 40 видови природни и 150 видови синтетички добиени зеолити, со можност за добивање на уште повеќе. Нивната општата формула дадена е со изразот [70]:



Во составот, покрај Al и Si, присутни се и елементи како што се фосфор (P), берилиум (Be). Зеолитите се составени од три компоненти [71]:

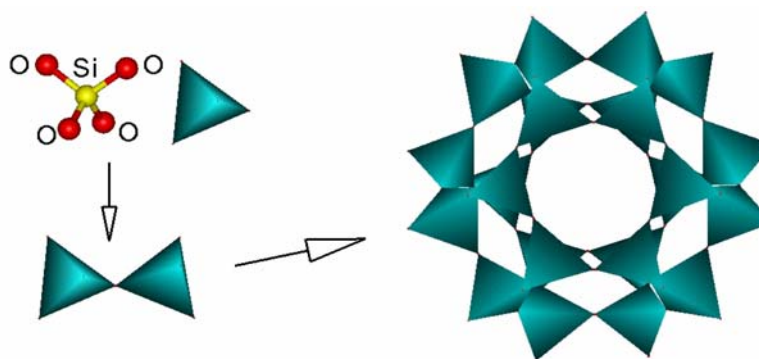


Зеолитите имаат различен сооднос SiO₂/Al₂O₃ и тој всушност ја одредува нивната реактивност, која пак влијае врз крајниот производ на пиролизата. Повисокиот сооднос SiO₂/Al₂O₃ зеолитот го прави повеќе хидрофобен и обратно. Помалата вредност - го зголемува афинитетот на зеолитот кон водата. При каталитичка реакција со органските соединенија, молекулите на вода побрзо се адсорбираат на површината на зеолитот предизвикувајќи негова деактивација и намалување на конверзијата на органските соединенија. Од друга страна, поголемите вредности на овој сооднос ја зголемуваат ефикасноста на зеолитите како киселински катализатори за органски реакции [72]. Зеолитите имаат дефинирана структура, формирана од тетраедарски единици на SiO₄ или AlO₄ (Слика 10-а,б), поврзани со кислородни мостови, при што се формира мрежа од канали, шуплини и микропори со многу прецизна големина на молекулата.



а) б)
Слика 10. Тетраедри на: а) SiO₄ и б) AlO₄

Всушност сумата (n + m) го определува вкупниот број на тетраедри во микропорите на одреден зеолит. Пресеците на овие микропори уште се нарекуваат кафези и се представени на Слика 11 [64].



Слика 11. 3-D формирање на тетраедарна кафез структура на зеолит [64].

Тетраедарот на AlO_4 е со негативен полнеж (-1). За обезбедување на електронеутралност, катјоните на алкалните или земноалкалните метали присутни во порозната структура од зеолитот може да бидат заменети со други катјони. Бројот на катјоните е тесно поврзан со AlO_4 тетраедрите, односно со соодносот на SiO_2/Al_2O_3 во зеолитот. Кога овие катјони се заменуваат за протони, се формираат кисели центри во зеолитот [73].

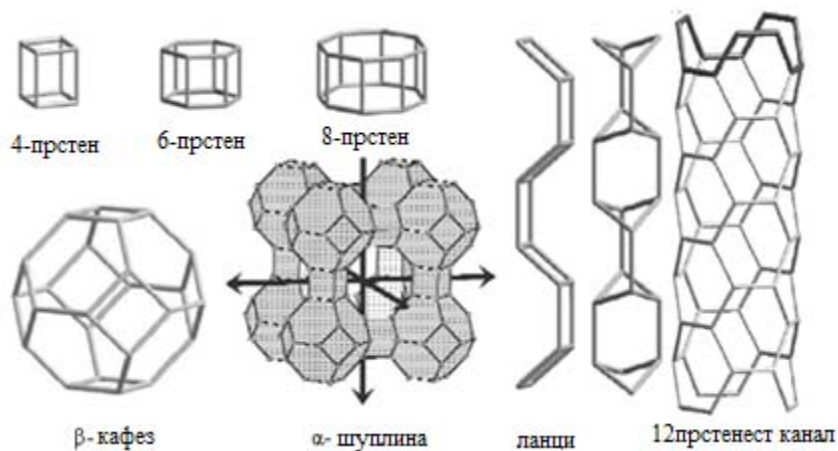
Тродимензионалната структура на зеолитите е изградена од различни рамки, што овозможува зголемување на активната површина. Нивната надворешна површина е многу помала од внатрешната, врз која се апсорбираат молекули со слична димензија како и порите од зеолитот. Од огромно значење е распоредот на атомите во просторот на зеолитот, од кој зависи нивната реактивност и каталитичката моќ. Порите на зеолитите функционираат како молекуларни сита. Дифузијата на молекулите е ограничена од дијаметарот и формата на порите, односно има движење низ порите само на одредени молекули кои имаат специфична критична големина (Табела 8) [17].

Табела 8. Класификација на зеолити [17]

Зеолити	Број на тетраедри	Пори (θ) Дијаметар	Примери
Мали пори	8	$0,3 < (\theta) < 0,5$	Erionite, A
Средни пори	10	$0,5 < (\theta) < 0,6$	ZSM-5, ZSM-11
Големи пори	12	$0,6 < (\theta) < 0,9$	Y, β , Ω
Екстра големи пори	18	$(\theta) < 0,9$	MCM-9, VPI-5

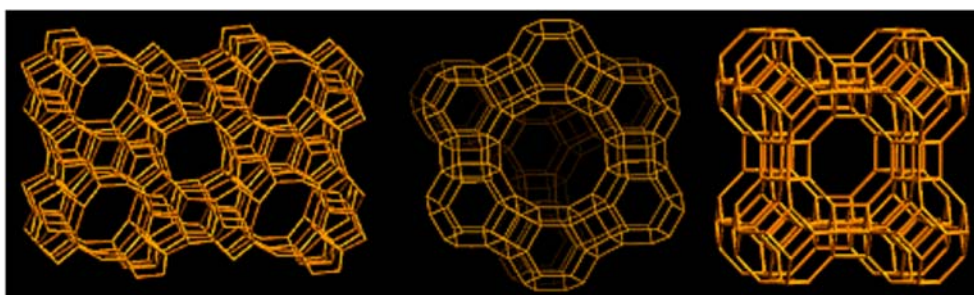
Просторниот распоред на атомите и тетраедрите во зеолитите се карактеризира со големината на порите и со димензијата D. Димензијата D на каналскиот систем од зеолитот е карактеристичен број кој покажува дали неговите шупливи канали се пресечни едни со други или не. Овој број се движи од еден до три во зависност од видот на зеолитот. Во едnodимензионален канален систем (1-D), каналите не се сечат едни со други. Во дводимензионалниот (2-D) канален систем постојат два канали поврзани меѓусебно, додека кај тродимензионалниот (3-D) има три канали кои се сечат. Дијаметарот на каналот се определува од видот на структурата и бројот на кислородни атоми, кои се наоѓаат по рабовите од прстенот на решетката. Така, структурата на порите, нивната големина и распределба се клучни параметри од кои зависи каталитичкиот ефект, а тие зависат од големината на еден прстен и структурата која се

добива со нивно поврзување. Прсетените се основни единици, карактеризирани преку големината на порите. На Слика 12 дадени се различни типови прстени и начинот на нивно поврзување [27].



Слика 12. Структурна рамка на зеолити [27]

За зеолитите кои се сиромашни со Si, карактеристични се прстени изградени од 4 тетраедри, за оние со средна содржина на Si - прстени со 6 тетраедри, а за зеолитите богати со Si - прстени од 5 тетраедри. Зеолитите кои се со поголема содржина на Si содржат повеќе молекули на вода, кои ги губат на температура од околу 150 °C. Зеолитите со помала содржина на силициум имаат помал број на молекули на вода и ги губат на повисока температура од околу 500 °C [74]. Според структурата на рамката, Интернационалната комисија за зеолити ги именувала со три големи букви (пример: FAU за Y-зеолитот или ZSM-5 за X-зеолитот). На сликата 13 се прикажани структурите формирани од различни рамки на некои најчесто користени зеолити [1].



MFI (ZSM-5)

FAU (Y-зеолит)

LTA (Зеолит А)

Слика 13. Структура на некои често користени зеолити за пиролиза на полиолефини [1]

Процесот на раскинување на полимерните молекули започнува на надворешната површина од зеолитот, за потоа добиените помали молекули да навлезат во внатрешните пори на зеолитите [75]. Изборот на катализаторот, како што е претходно напоменато, зависи од неговите хемиски, но и од физичките карактеристики, цената, селективноста, моќта на конверзија и т.н.

При пиролиза на HDPE со HZSM-5 зеолит Artetxe [76] докажал дека високо-

киселите зеолити, со низок сооднос на $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, се поактивни во крекување на висоците и се добиваат повеќе лесни олефини, а помалку тешки фракции од C_{12} - C_{20} во споредба со слабо киселите катализатори со $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 280$. Тој нашол дека намалувањето на соодносот $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ од 280 на 30 го подобрува приносот на лесните олефини од 35,5 на 58,0% (*m/m*), а го намалува приносот на C_{12} - C_{20} фракциите од 28,0 на 5,3 % (*m/m*) Исто така, ова доведува до зголемување на приносот на лесните алкани и аромати, како и до зголемување на октански број, при што количината на аромати и бензен е поголема од онаа на олефините. Употребата на зеолити како катализатори при пиролиза на комунален пластичен отпад може да помогне во намалувањето на нечистотиите во течниот производ. Nikolett вршел термичка и каталитичка пиролиза на чист и контаминиран отпаден HDPE, користејќи Y-зеолит како катализатор во континуиран цевен реактор на температура од 500 °C [27]. Катализаторот и во овој случај го зголемува приносот на испарливите компоненти, додека во случајот со контаминирана суровина каталитичката активност опаѓа, а со тоа и приносот, заради присуството на (S, N, Cl) кои го загадуваат катализаторот. Доколку ваквата суровина се подложи на пред-третман, приносот може да се зголеми за 10 %. Приносот што се добива при термичка пиролиза е поголем од оној при каталитичката, но само кога како се користи контаминиран PE. Употребата на Y-зеолит придонесува да се намали густината, точката на топење и температурата на палење на финалните производи. Во составот на гасовитите производи (од C_1 до C_5) доминираат C_2 и C_4 соединенијата, додека при каталитичка пиролиза на чист PE, катализаторот ја зголемува концентрацијата на разгранетите и ароматичните јаглеводороди во течната фракција. Ова не е случај за контаминираната суровина. Главни компоненти во течната фракција се нормалните алкани и алкени од C_5 - C_{18} .

Marcilla [77] ја проучувал селективноста на различни зеолити. Тој вршел пиролиза на HDPE и LDPE со HZSM-5 и HUSY на константна температура од 550 °C во шаржен реактор. Висок принос на течни производи се добива при користење HUSY катализаторот и тоа од HDPE = 41,0% (*m/m*) и LDPE = 61,6% (*m/m*), споредено со HZSM-5, каде HDPE=17,3% (*m/m*) и LDPE= 18,3 % (*m/m*). Спротивно на ова, повеќе гасови се добиени при користење на HZSM-5 и тоа од HDPE = 72% (*m/m*), а од LDPE=70,7% (*m/m*) Истиот тренд го потврдил Lin и Yen [55] при пиролиза PP со користење на HZSM-5 и HUSY зеолити. Испитувања на LDPE со HZSM-5 во интервал од 460-490 °C вршел и S. Kimutai, кој утврдил дека со покачување на температурата, се зголемува продукцијата на гасови, што се добиваат на пониски температури кога се користи катализатор, отколку без негово присуство. Тој утврдил и дека составот на производите е сличен кај двата типа на пиролиза, но поради киселоста на катализаторот, истиот состав се добива на пониски температури [78].

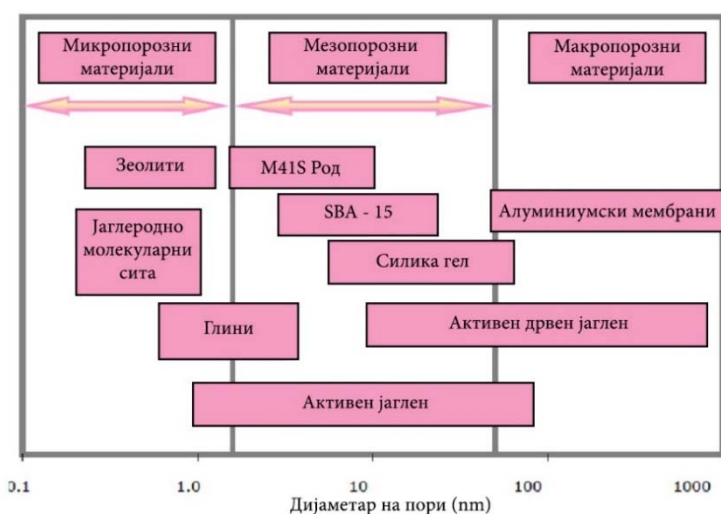
Вреди да се напомене дека употребата на зеолитите како катализатори при пиролиза на пластика го максимизира добивањето на испарливи јаглеводороди. При тоа, треба да се нагласи дека синтетичките зеолити имаат некои предности, но и недостатоци во однос на природните зеолити. Нивни предности се: чистотата, дефинираниот хемиски состав, униформност на обликот и на големината на каналите и шуплините. Нивен

главен недостаток е високата цена на чинење, поради што синтетичките зеолити се главно наменети за специфични апликации, каде има потреба за единствен состав и структура (на пример, во процесот на обработка на нафтата).

Природните зеолити ги има во изобилство, тие се со пониска цена на чинење, особено доколку се користат во својата првобитна состојба [75].

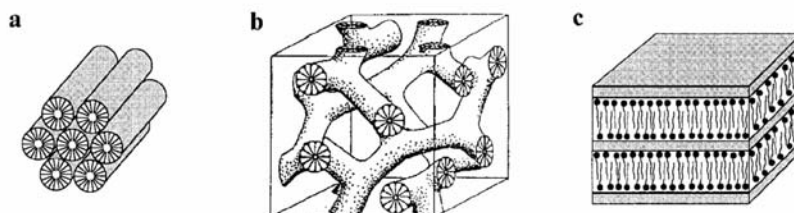
III. Мезопорозни материјали

Според класификацијата IUPAC, постојат три вида порозни материјали. Тоа се: микропорозни ($< 2 \text{ nm}$), мезопорозни ($2\text{-}50 \text{ nm}$) и макропорозни ($> 50 \text{ nm}$), Слика 14 [76]. Порозните материјали широко се користат како адсорбенси, катализатори и т.н.



Слика 14. Класификација на порозни материјали во согласност со нивниот опсег

Како што веќе напоменавме, микропорозните катализатори го попречуваат пристапот на гломазните молекули до активните кисели центри во внатрешноста на каналите, додека добиениот кокс предизвикува оклузија на порите и деактивирање на катализаторот. Затоа, биле развиени нова генерација катализатори со поголеми пори ($2 - 50 \text{ nm}$) познати како *мезопорозни катализатори* кои имаат аморфни видови на порите, а не кристални [77]. За првпат, групата Mobil, во 1992, синтетизирала мезопорозен тип алуминосиликатини катализатори, т.н. M41S, кој се состои од шестоаголни MCM-41, кубни MCM-48 и ламеларна MCM-50 фази, Слика 15. Подготовката на M41S материјалите се базира на поврзување на соодветни полнежи помеѓу површински активните јони и јонските неоргански реагенси.



Слика 15. Структури на фамилијата мезопорозен M41S:
а. MCM-41 (2D хексагонални); б. MCM-48 (кубни); с. MCM-50 (ламеларни) [99]

Втората група мезопорозни материјали била воведена од Pinnavaia, кој создал шестоаголни мезопорозни силикати (HMS и MSU). Овие материјали имаат помалку подредена структура од оние добиени со површински активни јони [79]. Третата група (SBA-15) е воведена од страна Stucky во 1998 [80]. Тие имаат долга подредена структура со големи монодисперзни мезопори (до 50 nm), со подебели ѕидови (обично помеѓу 3 и 9 nm), што ги прави повеќе термички и хидротермички стабилни, за разлика од претходните. Овие материјали го отвораат патот за новите зео-тип молекуларни сита, кои поседуваат висока униформност и тесен опсег на големина на порите и каналите (од 1,5 nm до 10 nm), имаат голема специфична површина и голем волумен на порите [81]. Мезопорозните материјали можат да се синтетизираат со широк спектар на соодноси Si/Al. Користењето на мезопорозни материјали како катализатори во чисто силикатна форма е ограничено, поради нивната релативна ниска киселост, во споредба со оние на микропорозните зеолити, како HZSM-5, US-Y. Со цел да се подобри ефикасноста на овие каталитички материјали, во нивните рамки се вградуваат алуминиум или други метални јони (Fe^{+3} , Pd^{+4} , V^{+5} , итн). Инкорпорирањето на Al^{+3} јони создава Brønsted-кисели центри, со што се решава проблемот со ниската киселост [82]. Екстра-големите пори на катализаторот кој содржи и Al^{+3} јони нуди интересни можности за потешките фракции и ова отвора нова алтернатива во областа на катализа со цврсти кисели катализатори.

Многу често користен мезопорозен катализатор е MCM-41 со големина на пори од 53 nm, кој во основа е силикат, но може да се модифицира со други елементи за да се добие катализатор со специфични особини. L. Norena и останатите вршеле катализа на LDPE 30min на температура од 450 °C и притисок 15 psi со користење на модифицирани мезопорозни катализатори, HPA-MCM-41, Al-MCM-41, Ga-MCM-41. Чистиот MCM-41 има средна Lewis-ова киселост и слаба Brønsted-ова киселост. Од анализата на добиените гасовити производи (C_1 - C_4), констатирале дека составот многу зависи од користениот катализатор. Изобутанот и пропиленот биле доминантни во гасовитата фракција, добиена со Al-MCM-41 и Ga-MCM-41, додека јаката киселост на HPA-MCM-41 довела до создавање на нискомолекуларни соединенија, односно етан. Кај модифицираните Al-MCM-41 и Ga-MCM-41, приносот на потешката течна бензинска фракција е зголемен, споредено со истиот кога се употребувале зеолити кои го зголемуваат приносот на лесната течна фракција [83]. Y.H. Lin вршел пиролиза на атмосферски притисок со HDPE и различни катализатори (HZSM-5, SAHA и MCM-41) во лабораториски реактор со флуидизиран слој при изотермни услови. Во случај на HZSM-5 катализирана деградација, се добиваат многу поголеми количини испарливи јаглеводороди, во споредба кога реакцијата е катализирана со незеолотни катализатори MCM-41 и SAHA, кои даваат големи количини олефини и широка палета (C_3 - C_7) јаглеводороди. За разлика од пореактивниот HZSM-5, користењето на SAHA и MCM-41 продуцираат кокс кој последователно ги деактивира овие катализатори [17].

IV. FCC катализатори

Овие катализатори се најчесто во прав со просечна големина на честички во опсег од 75 μm . Модерните катализатори се состојат од кристален зеолит, незеолитна кисела силициум-алуминиумска матрица со врзивно средство и полнител [84]. Со цел подобрување на својствата (редукција на емисија на SO_x , зголемување на отпорноста на катализаторот кон металите, зголемување на октанскиот број на бензините и др.) се додаваат еден или повеќе адитиви. Тие може да бидат инкорпорирани во катализаторот или да се користат како различни физички честички. Во пракса, FCC катализаторите се состојат од спреј-сушени сфери, во кои зеолитот е дисперзиран во глина/оксидна матрица, која содржи адитиви што можат да дејствуваат како одмивачи на металите (ванадиум), што преку процесот на минерализација може да ја оштетат зеолитната структура на катализаторот [85]. Главната компонента на FCC катализаторот од 1964 е синтетичкиот зеолит-Y со „faujasite“ структура и високо силикатниот Y-зеолит, поради неговата висока селективност и термичка стабилност [86]. Зеолитот во FCC катализаторот застапен е 15 - 40% и придонесува многу за неговата каталитичката активност и селективност. Дијаметарот на порите од зеолитот во денешните FCC катализатори е околу 0,8 nm, со внарешна специфична површина од $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [85]. За да се подобри каталитичката активност, а да се зголеми дифузноста на поголемите молекули кон киселите активни центри во кристалите на зеолитот, Y-зеолитот се стабилизира. Тоа се состои во негово третирање со 100% водена пара, на температура до 800 °C при што се предизвикува делумна деалуминација на рамката, и се формира дополнителна Al-рамка (слаби Lewis-активни кисели центри). Сепак, во рамките сеуште има силни кисели Brønsted-активни центри, кои се потребни за крекувањето. При овие услови се формираат мезопори во кристалите од зеолитот и истиот има средно-мезопорозна структура. Вака добиениот Y-зеолит е исклучително стабилен и познат е како "ултра-стабилен зеолит Y"-USY. Овој вид Y-зеолити претставуваат нова генерација на кисело-компонентни FCC-катализатори. При подготовка на FCC-катализаторот се води сметка истиот да има слаби кисели центри во макропорозниот дел, кој овозможува пропуштање на големите молекули. Тие понатака се цепат на помали и можат да влезат во мезопорите со појака киселост. Добиените производи од мезопорите понатака ќе може да влезат во микропорите на зеолитот со најсилни кисели центри, за да се крекуваат до уште помали молекули, главно од бензинската фракција (Слика 16) [87].



Слика 16. Улогата на различни големина на пори во сузбивање на остатоците од молекулите

Во повеќето FCC катализатори, алуминиумот кој е извор на активната матрица, има аморфна структура. Сепак, некои произведувачи во катализаторите инкорпорираат форма на алуминиум кој има кристална структура. Активната матрица многу влијае на вкупните перформанси на катализаторот. Бидејќи порите од зеолит не се погодни за крекување на големите јаглеводородни молекули, заради премалите димензии, матрицата мора да има порозна структура за да овозможи дифузија на овие молекули во и надвор од катализаторот. Активната матрица го обезбедува примарното крекување, но нејзините кисели центри не се многу селективни како тие од зеолитот. Постои синергетска интеракција помеѓу матрицата и зеолитот, во која активноста на катализаторот се должи на збирот на нивните комбинирани ефекти, кој е поголем од индивидуалните ефекти. Полнило во овие катализатори е глина, најчесто каолин, која служи како скелет на зеолитот во катализаторот. Врзливното средство служи како лепило за да се држат зеолитот, матрицата и полнилото заедно. Тоа може, но и немора, да има каталитичка активност [84].

FCC катализаторите се често користени во процесот на пиролиза на полиолефините и другите типови пластика. Miscolkzi забележал дека приносот на гасовити производи се зголемува по следниот редослед: термичка пиролиза < FCC < HZSM-5, додека приносот на течни производи се зголемува по следниот редослед: термичка пиролиза < HZSM-5 < FCC за HDPE [88].

Различни соодноси на FCC катализатор со HDPE биле испитувани од Abbas-Abadi [89] во опсег од 10 до 60% (*m/m*) при константна температура од 450 °C во полушаржен реактор со мешалка. Студијата открива дека најдобар оптимален сооднос за повисок принос на течен производ е 20% (*m/m*) катализатор/полимер. Приносот на течен производ е многу висок и изнесува 91,2% (*m/m*), приносот на гас е 4,1% (*m/m*) и на кокс е 4,7% (*m/m*). Кога соодносот катализатор/полимер ќе се зголеми повеќе од 20% (*m/m*), се добива повеќе кокс и гас, а добивањето течен производ се минимизира. Ефективноста на FCC катализаторите на T= 400 °C, врз различни видови пластика (HDPE, LDPE, PP и PS) ја проучувал и Kyong [90]. Тој забележал дека се добива принос на течен производ од 80-90% (*m/m*) за повеќето видови пластика. Овој резултат покажува дека FCC катализаторот е во можност да го зголеми приносот на течно гориво при пиролиза на повеќето видови пластика.

Силициум-алуминиумски катализатори

Тие се аморфни кисели катализатори, кои имаат Brønsted-кисели центри со јонизиран водороден атом, а содржат и Lewis-кисели центри, електрон акцепторски центри. Киселоста на катализаторот е одредена со молскиот сооднос SiO₂/Al₂O₃. За разлика од зеолитите, јачината на киселоста кај овој тип катализатори се утврдува обратно: голем сооднос SiO₂/Al₂O₃ укажува на висока киселост. На пример, SA-1 (SiO₂/Al₂O₃= 4,99) има поголема киселост од SA-2 (SiO₂/Al₂O₃= 0,27), а и двата се комерцијални силика-алуминиумски катализатори достапни на пазарот [109]. Различната киселост на катализаторот има големо влијание врз крајните производи на пиролизата на пластика. Sakata [91] го испитувал влијанието на киселоста на

катализаторите (SA-1, SA-2, ZSM-5) врз крајните производи при пиролиза на HDPE во полушаржен реактор на 430 °C, при сооднос 1:10 (катализатор/HDPE). Киселоста на катализаторите опаѓа по следниов редослед: SA-1 > ZSM-5 > SA-2. Било забележано дека SA-2 катализаторот, кој има помала киселост, дава поголем принос на течна фракција (74,3% (m/m)), потоа SA-1 (67,8% (m/m)) и на крај ZSM-5 (49,8% (m/m)). ZSM-5 има силни кисели центри, а тоа резултира во повеќе гасовити производи споредбено со другите два катализатори.

Каталитичката пиролиза, како што споменавме, покрај предностите, има и одредени недостатоци, поврзани со можната деактивација на катализаторот. Креге-Дајво ги испитувал разликите во приносот и конверзијата при пиролиза на PE при повеќекратна употреба на ист катализатор. Утврдил дека односот на гасен и течен производ се намалува како последица од намалувањето на активната надворешна површина на HZSM-5, при едновремено намалување на приносот и конверзијата [63].

Од литературниот преглед може да се заклучи дека хетерогените катализатори нашле голема примена за добивање на течни горива преку процесот на пиролиза на пластика. Тоа се должи на нивната висока селективност и реактивност, термичката стабилност, која се користи при нивната регенерација со спалување со цел да се отстрани полимерот од нивната површина и од порите. Може да се заклучи и дека најчесто користени хетерогени катализатори за каталитичка пиролиза на полиолефини се: MCM-41, Al-MCM-41, USY, ZSM-5, HZSM-5, FCC, FAU и други. Разликата меѓу термичката и каталитичката пиролиза на полиолефини е истражувана и од R. van Grieken при пиролиза на LDPE и HDPE со MCM-41, Pd-MCM-41, ZSM-5 и HY-зеолит. Количините од крајните гасовити и течни производи на каталитичката пиролиза на LDPE, изведувана во температурен интервал 340-380 °C, се поголеми во споредба со оние кои се добиват при термичката пиролиза. Катализаторот HZSM-5 дава поголем принос на гасовити производи на 380 °C, за разлика од MCM-41, кој дава поголем принос на течни производи на 420 °C. Со намалување на температурата, се намалувало и количеството цврст остаток, кој бил минимален при употреба на MCM-41. Висока каталитичка активност е забележана за HZSM-5 и MCM-41, додека помала за HY-зеолит и најмала за Pd-MCM-41. Пиролизата на HDPE дала слични резултати [92].

1.2.4. ЕФЕКТ НА ПРОЦЕСНИТЕ ПАРАМЕТРИ ВРЗ ПИРОЛИЗА НА ПОЛИОЛЕФИНТЕ

1.2.4.1. Температура

Не сите полимерни вериги може да бидат раскинати со пораст на температурата заради постоењето на привлечни Вандервалсови сили меѓу молекулите. Со покачување на температурата во реакторот се зголемува и вибрирањето на молекулите во него и тие можат полесно да испаруваат од површината на реакционата смеша. Молекулата може да се намали само тогаш кога внесената енергија е поголема од енергијата меѓу C-C

врските во веригата [27].

Термичката деградација на пластиката се проучува со користење на термогравиметриската анализа (TGA). Chin [93], врз основа на TGA, објавил дека термичката деградација на HDPE, при брзини на загревање од $10\text{-}50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ започнува во температурен интервал од $378\text{ - }404\text{ }^{\circ}\text{C}$ и речиси завршува на $517\text{- }539\text{ }^{\circ}\text{C}$. Marcilla [94] определил дека максималната брзина на деградација на HDPE е на $467\text{ }^{\circ}\text{C}$. Оваа температурата треба да се земе предвид при пиролизата, со цел добивање максимален принос на течна фракција. Се верува дека еден од најважните фактори за објавените различни температури на термичка деградација се различните локации на температурниот сензор во различни студии. Постои значен температурен градиент по должината и на дното на шаржен реактор со фиксен слој. Растопената пластика во реакторот е со многу пониска температура од таа на површината од реакторот. Констатирано е дека температурата во просторот од реакторот е под силно влијание од настанатите пари [27]. Според Yung [18], врз основа на термогравиметриските мерења и добиените DTG криви, PP имаа пониска температура на термичка деградација во споредба со HDPE, при пиролиза во реакторот со флуидизиран слој.

Истражувањата покажуваат дека разградувањето на полиолефините резултира со добивање на смеша од различни јаглеводороди, од метан до ароматични јаглеводороди, во зависност од температурата на пиролиза. Конверзијата се зголемува со зголемување на температурата, што пак резултира со намалување на алифатичната содржина [4]. За сите пласични суровини потврдено е дека температурата на пиролиза најмногу влијае врз брзината на реакцијата и врз составот на крајните производи. Доколку се сака како краен производ да се добијата повеќе гасовити производи, тогаш треба да се практикуваат повисоки температури ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), кои овозможуваат намалување на цврстиот остаток и скратување на времето потребно за реакција. Ако најпосакувана е течната фракција, тогаш препорачливо е да пиролизата се одвива во опсег од $300\text{ до }500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [95].

Kaminsky [96] открил дека при деградација на полиетиленот во температурен интервал од $400\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$, течната фракција претставува смеша од парафини и олефини составени со $\text{C}_5\text{-C}_{25}$ јаглеводороди, а гасовите производи главно се составени од $\text{C}_1\text{ - C}_5$ јаглеводороди. Тој исто така утврдил дека со порастот на температурата речиси линеарно се намалуваат восочните материи. Понатамошното зголемување на температурата до $600\text{-}780\text{ }^{\circ}\text{C}$ ја зголемува количината на аромати во течната фракција, што го потврдил и Serrano [95]. Како резултат на подолгото време на задржување на гасовите во реакторот, доаѓа до дополнително крекување, регрупирање и и формирање на ароматични соединенија. Односно, полесните јаглеводороди, како етенот и пропенот, се нестабилни на повисоки температури, па стапуваат во реакции во кои се формираат ароматични соединенија, бензен и толуен. Со зголемување на температурата над $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kaminsky [96] определил и зголемување на присуството на слободен водород.

1.2.4.2. Брзина на загревање

Брзината на загревање најмногу зависи од типот на реакторот и количината и видот на пластичниот отпад. Карактеристично е што брзината на загревање кај брзите пиролизи многу тешко може да се измери, но бидејќи зависи од температурата поедноставно е да се мери и контролира истата. Кај бавната пиролиза полесно е да се мери брзината на загревање, така при пиролиза на пластика во шаржен реактор прво има споро загревање од собна до температура на крекување, а потоа за време на крекувањето температурата останува релативно константна, а брзината на загревање се менува и се покачува од 10 до 100 °C min⁻¹ [97]. Исто така, покажано е дека зголемувањето на брзината на загревање придонесува за раскинувањето на врските на PE да се поместува кон повисоки температури [12].

1.2.4.3. Време на реакција

Реакцијата на пиролиза опфаќа широк температурен интервал, при што почетно формираните производи се подложни на натамошна деградација преку секундарни консекутивни реакции. Долгото време на задржување ги фаворизира овие реакции, и се добиваат термички постабилни производи, лесни јаглеводороди и гасовити производ. Кај бавната пиролиза се фаворизира реакцијата на карбонизација и добивање цврст остаток. Краткото време на задржување ги редуцира секундарните реакции и ја оневозможува натамошната деградација. Освен за шаржните процеси, за останатите континуирани процеси многу е тешко да се контролира времето на реакција и тоа се пресметува преку останатите параметри [98]. Од досегашниот литературен преглед може да се заклучи дека овие три варијабли влијаат на составот, приносот и видот на производите.

1.2.4.4. Притисок

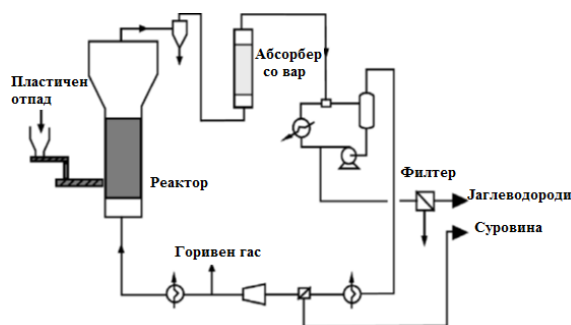
Притисокот е битен како за пиролизата, така и за нејзините производи, бидејќи директно влијае на C-C врските при термичката деградација на полимерите. Ефектот на притисокот е позначителен за температури над 350 °C. Високите притисоци придонесуваат за зголемување на точката на вриење на пиролитичките производи, при што опаѓа приносот на течни производи, а расте приносот на нискомолекуларни гасови [97]. Со помош на притисокот може да се контролира деградацијата на добиените производи.

1.2.4.5. Тип на реактор

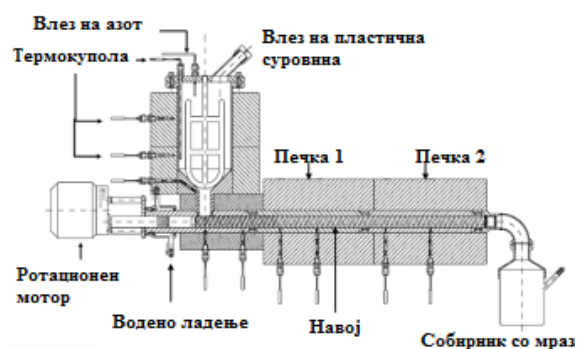
Се користат различни типови реактори, кои според начинот на влез на суровината (хранењето) и излезот на готовите производи може да се поделат на континуирани (проточни), полуконтинуирани и шаржни. Типот на реактор влијае врз брзината на пренос на топлина, мешање на пластичната суровина со готовиот производ, времето на

задржување и рефлуксот на примарната суровина. Според овие параметри реакторите може да се поделат на реактори со фиксен слој (анг. *fixed bed*), флуидизиран слој (анг. *fluidized bed*) и ротациони печки (анг. *screw kiln reactors*). Последните два типа реактори најмногу се експлоатирани во пилот постројките, но и кај големите комерцијални постројки користени за пиролиза (Слика 17-а и 17-б).

Постојат различни типови пиролитички процеси кои веќе се докажани за пиролизата на цврст отпад. Во зависност каков отпад се третира, постројките се проектираат да изведуваат само термичка или/и каталитичка пиролиза. Германската компанија BASF проектирала и тестирала постројка за термичка пиролиза на пластичен отпад од пакување при што се добиваат 60-70 % течни јаглеводороди, 20-30 % гасовити и 5 % цврст остаток. За каталитичката пиролиза се користи *Thermofuel* – процесот чие јадро претставува каталитичката кула загреана на 220 °C. Капацитетот на оваа постројка е 10 t немиена смеша од пластика, од која се добива 10000 dm³/ден дизелско гориво. Прво пластиката се топи, потоа се внесува во каталитичката кула на температура 350-425 °C во азотна атмосфера. Добиените гасови се носат во двостепен кондензатор, при што се добиваат крајните производи. Овој процес може да е проектиран и со две каталитички кули [38]. Кога отпадот е составен од полиолефини и содржи голем процент PET, се препорачува да се користи *Smuda*-процесот. Почетната суровина и 5-10% (v/v) никел- или железно-силикатен катализатор, преку екструдер се додава во загреана пиролитичка комора со мешалка, на 350 °C и притисок од 28-34 kPa. Како краен производ се добива 85 % дизел и 15% бензин. Доколку отпадот е богат со PVC [99], соодветен е *Akzo*-процесот со 30 kg h⁻¹ и циркуирачки систем од два ректори со флуидизиран слој со последователно согорување [100]. Крајните гасовити производи се HCl, CO, H₂, CH₄, разни јаглеводороди и пепел, во зависност од типот на суровината.



Слика 17-а. VR процес на каталитички крекинг на полимери [41].



17-б. Ротациона печка за термичка и каталитичка пиролиза [5]

На Слика 17-а прикажан е еден од најважните, VR-пиролитички процес за третман на пластичен отпад. Како и претходниот, и VR процесот може да третира PVC отпад, доколку тој е застапен со околу 2 %, при што добиената HCl се неутрализира со цврста вар.

Процесот има капацитет од 20 000 t (годишно) иситнета пластика која претходно се топи и влегува во реактор со флуидизиран слој во инертна атмосфера на температура од 500 °C [101].

Покрај горенаведените, постојат и многу други пиролитички процеси за третирање на отпад кои имаат широка употреба во светски размери.

1.2.5. МЕХАНИЗАМ НА ПРОЦЕСОТ НА ДЕГРАДАЦИЈА НА ПОЛИОЛЕФИНИ

Механизмот на деградација на полимерите во процесите на пиролиза се уште се испитува, бидејќи е многу комплексен и тешко се опишува, особено при каталитичките реакции. Механизмот на термичка деградација на пластиката се одвива преку формирање слободни радикали. Меѓутоа, кога се користат катализатори, тогаш главно механизмот е јонски [102]. Овој механизам се одвива преку карбениум јони, кои се смета дека се добиваат со откинување на водородни јони од полимерот (врз Lewis-активни центри) или внесување на протони во полимерните макромолекули (на Brønsted-активни центри) во почетниот чекор од реакцијата. Добиените фрагменти во првите реакции на раскинување на веригата понатаму со помош на активните центри од катализаторот се деградираат до јаглеводороди со пониска молекулска маса [103]. При каталитичка пиролиза, деградацијата на пластиката се одвива преку два механизми истовремено: термички и каталитички крекинг.

Деградациониот механизам на полиолефините за време на пиролизата подразбира случајно раскинување на веригата од полимерот, со добивање слободни радикали кои го зголемуваат бројот на реакции на јаглородната низа. При ова се кинат полимерните макромолекули и се добива широк спектар јаглеводороди, кои се составен дел на течните и гасовитите фракции [75]. За да се раскинат C-C врските од молекулата на полиолефините, потребно е да се донесе енергија, наречена енергија на деполимеризација (E_d). Вредноста на E_d за полиетиленот, како најзастапен полиолефин, може да се пресмета преку изразот:

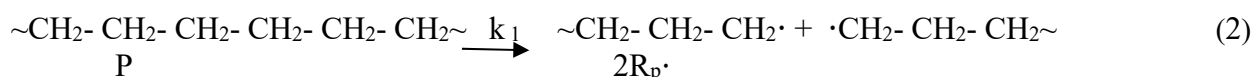
$$E_d = 46,9 + 0,65\Delta E_p \quad (1)$$

каде E_p е потребна енергија за полимеризација [14].

1.2.5.1. Механизам на реакција на термичка пиролиза

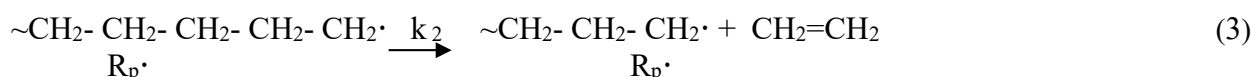
При деполимеризацијата со термичка пиролиза се добиваат слободни радикали. Тие ја намалуваат енергијата на соседните C-C врски од 67 kJ [14] Во овој механизам вклучени се следните фази: иницијација, ширење и/или трансфер на слободните радикали, и престанок. Механизмот е инициран со случајно раскинување на полимерот и формирање на основни радикали (R_p).

Иницирање:



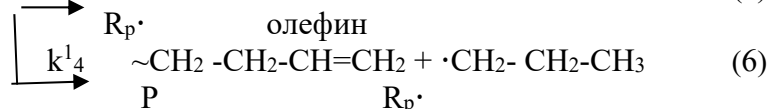
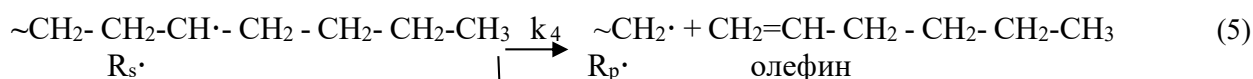
Потоа доаѓа вториот чекор пропагирање, односно ширење, развој на реакцијата. (реакции 4,5,6,7 и 8).

Пропагирање:

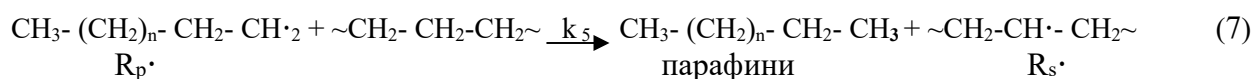


Овој чекор е проследен со реакции на интра (внатре) / интер (меѓу) молекуларен трансфер на водород и формирање на средно стабилни радикали (R_s). Овие средно стабилни радикали може да предизвикаат случајно β -раскинување на C-C врските и формирање на заситени или незаситени соединенија (парафини, олефини и диолефини) и нови радикали. Ако ја следиме шемата предложена од Voskhorn [14], можеме да видиме дека се формира примарен радикал по секое β -раскинување (реакција 7 и 8).

Водороден трансфер (интрамолекуларен)



Водороден трансфер (интермолекуларен)



Овој механизам создава многу олигомери преку водородниот трансфер од терцијарниот јаглероден атом по должината на полимерната верига до радикалите. Водородниот трансфер зависи од експерименталните услови [104]. Термичката деградација е најтешка за HDPE, полесна за LDPE, и најлесна за PP. Ова се должи на високата содржина на терцијарни јаглеродни атоми во PP [41].

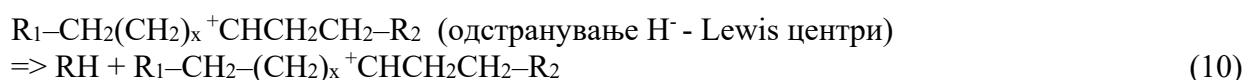
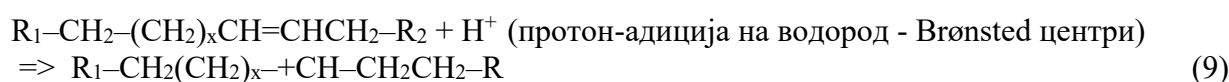
Конечно, фазата прекинување (равенка 10) се случува со фузија на примарни радикали и формирање инертна молекула, односно може да се добијат различни олефини и алкани. Разгранети производи може да се формираат со интеракцијата меѓу два средни радикали или помеѓу среден радикал со примарен радикал.

Терминирање:



1.2.6. Механизам на реакција на каталитичка пиролиза

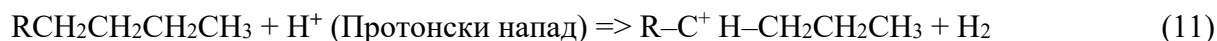
Кај каталитичката деградација раскинувањето на С-С врските настанува како резултат на “натпревар” на реакциите, иницирани од термичкиот и каталитичкиот ефект, т.е. на термо-каталитичката деградација. Ова значи дека термичките и каталитичките реакции не може да се раздвојат, тие се взаемно поврзани. Присуството на катализатор ја намалува енергијата на активација, при што доаѓа до хетерогени каталитички кинења на полимерната верига на површината од стопениот полимер и цврстиот катализатор. Кај оваа реакција се случува: дифузија на пластиката врз површината од катализаторот, потоа нејзина адсорпција на катализаторот, хемиска реакција, десорпција од катализаторот и на крај дифузија на течната фаза. Брзината на реакцијата е определена од најбавната елементарна реакција. Во реакторот, кога полимерот ќе стапи во контакт со катализаторот, деградацијата се одвива во два чекори. Во текот на првиот чекор, полимерот испарува од жешката површина на катализаторот. Вториот чекор е формирање на позитивно наелектризирани јони на јаглерод, т.н. карбониум јони или карбокатјони [63]. Механизмот на овој процес вклучува формирање и на карбениумјон преку реакции на изомеризација, случајно β-раскинување и раскинување на веригата, пренос на водород, олигомеризација/алкилација и ароматизација. Карбениум јоните (R-CH₂⁺) се формираат или со додавање на позитивен полнеж на олефините или со ефективно отстранување на водородни јони и електрони од две молекули на парафин [75]. Овие реакции се прикажани со равенката 11 и 12.



И двата, карбениум и карбониум јоните, припаѓаат во групата на карбокатјони. Врз механизмот влијаат густината, силата и дистрибуцијата на активните кисели центри од катализаторот. Ова ги одредува производите добиени во овие реакции. Структурата и молекуларната маса влијаат врз тежината на раскинување на парафините. Јаглеводородите кои содржат терцијарни јаглеродни атоми се кинат најлесно, а оние со кватернерни јаглеродни атоми се најотпорни [64].

Во реакцијата (11), кога катализаторот има Brønsted-активен центар, на молекулата од полимерот се донира протон. Во равенката (12), која се одвива на Lewis-активниот центар од молекулата на полимерот, се отстрануваат електрони за да се формира парафинска молекула. Добиените фрагменти потоа продолжуваат да се кината на помали на соодветните активни центри. Оттука, Brønsted и Lewis центрите на молекулата се

одговорни за генерирање карбениум јони. Brønsted киселина е соединение што донира водородни јони (H^+) на друго соединение, а Lewis киселина е кој било вид што може да прифати еден пар на електрони и да формираат координатна ковалентна врска. Карбениум јони (CH_5^+) се формирани со додавање на водороден јон (H^+) кон молекулата од парафин, како што е прикажано во равенката (13).



Во оваа реакција, Brønsted-активниот центарот од катализатор напаѓа протон. Во споредба со карбениум јонот, полнежот на карбениум јонот не е стабилен. Исто така, активните центри на катализаторот не се доволно силни да формираат многу карбениум јони. Затоа, најчесто при каталитичка деградација во индустриски услови се формираат карбениум јони [18]. Генерално се смета дека само Brønsted-активните центри се потребни за реакцијата на крекување.

Потребната енергија за раскинување на врските се нарекува енергија на дисоцијација на врската. Карбокатјоните може да имаат различна стабилност, во зависност од природата на супституентите на позитивниот јаглероден атом. Овие јони се подложни на брзи промени кон постабилни облици. C-C врските од јаглеродните атоми со разгранета структура најверојатно ќе бидат раскинати први, затоа што енергијата на дисоцијација на C-C врските на примарните, секундарните и терцијарните јаглеродни атоми се 355, 351, и 339 kJ mol^{-1} , соодветно [38]. Според тоа, нивната стабилност е по следниов редослед:



Позитивниот полнеж на карбениум јонот има тенденција да се движи кон центарот на веригата, поради зголемување на стабилноста на секундарниот и терцијарниот карбокатјон [105].

Цврстите кисели катализатори како зеолитите, го фаворизираат водородниот трансфер поради присуството на многу кисели центри. Присуството на Brønsted-киселите центри ја поддржуваат деградацијата на полиолефинските соединенија [106, 107].

Поголемиот дел од киселите центри се наоѓаат во порите на материјалот, како на пример кај зеолитите. Затоа, главна карактеристика при оценувањето на степенот на деградација на полиолефините врз ваквите катализатори е нивната микропорозност. Карбениум јонскиот механизам кај полиетилен може да се опише како што следува [106, 108]:

1. Иницирање (раскинување на C-C врски) од јаглеводородната верига

Раскинувањето најпрво може да настане на некој дефектен дел од синцирот при што тој се дели на втора верига сметано од атомот со позитивен полнеж. Постапката на раскинување на веригата бара помала енергија отколку раскинувањето на веригата веднаш

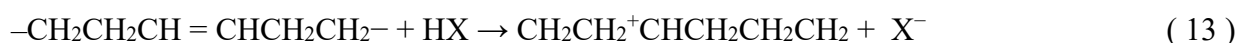
до С атомот со позитивен полнеж. Така, E_d за С-С и С-Н врските е 347 kJ mol^{-1} и 413 kJ mol^{-1} , соодветно. Заради помалата вредност на E_d , С-С врската поверојатно прва ќе се скине во овој чекор, односно при ниски температури ќе се кинат С-С врските, а при високи температури двете, С-С и С-Н. Во Табела 9 дадени се енергиите на активација за елементарна реакција при деградација на полимерите. Започнувањето на реакцијата има највисока потенцијална бариера која може да се намали од 50 до 100 kJ mol^{-1} со употреба на катализатори [109].

Табела 9. Енергија на активација на елементарна реакција за секој чекор од деградација [109]

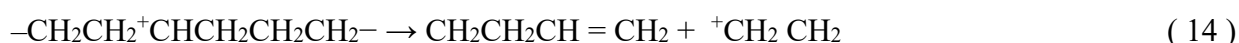
Елементарен чекор	Енергија на активација / kJ mol^{-1}
Иницијација	284-336
Депропагација	21-77
Прекин со рекомбинација или непропорционалност	4-10
Дифузија во стопена состојба	27
Дифузија во стопена цврста состојба	41

Долгите јаглеводородни вериги се повеќе реактивни од кратките. Според тоа, стапката на раскинување се намалува со должината на веригата. Така, раскинување на веригата ќе има се додека има формирање на стабилен карбениум јон.

Механизмот на каталитичко раскинување на веригата е инициран со формирањето на карбениум јонот (R-CH^+) преку адиција на протон од олефин или преку отстранување на водород од парафин. Ако се работи за олефини, тогаш двојната врска ќе е нападната од Brønsted-киселите центри на катализаторот:



Друга можност е да настане раскинување на онаа С-С врска, која е лоцирана до карбокатјон како резултат на протонски напад преку β -случајно раскинување:



2. Ширење (пропагирање) на реакцијата

Во овој стадиум доаѓа до одвојување на слободните радикали, кои се генерираат во првиот стадиум, при иницирањето. Реакциите од овој стадиум претставуваат интермедиерни реакции за време на процесот на пиролиза. Во реакторот, во парната фаза од овој стадиум, всушност доаѓа до раскинување на големите слободни радикали формирани во фазата на иницирање и добивање помали молекули од алкени и слободни помали радикали. Покрај тоа, на повисока температура полимерната верига се кине во поголем степен и примарните нестабилни фрагменти реагираат со алканите. Оваа теорија може да се примени за објаснување на врската меѓу времето на задржување и молекулската маса на добиените пиролитички производи. Овој стадиум е проследен со трансфер на водороден јон од молекулата што реагира на адсорбираниот карбениум јон. Карбениум јонот (карбокатјонот) може да подлежи на:

Изомеризација - се одвива преку смена на водород или јаглерод, што ќе доведе до прераспределба на позицијата на двојната врска и/или на скелетот од јаглеродната верига што не е случај кај термичката пиролиза

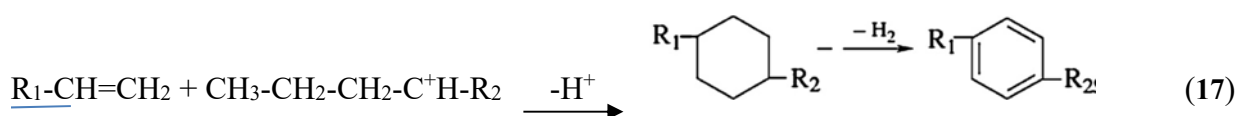


Оваа реакција кај каталитичките реакции повеќе се одвива кај карбокатионите од терцијарниот јон кој е постабилен, а нејзини производи се мали разгранети молекули. Предноста на оваа реакција е зголемување на октанскиот број и намалување на точката на замаглување кај дизелските фракции [63].

Ароматизација и циклизација - типичен пример е водород-јонското откинување од олефин, така да повеќе јаглеродни атоми се отстрануваат од двојната врска, што резултира со формирање на олефински карбониум јон:



Ароматизацијата се случува бидејќи карбониум јоните може да стапат во интрамолекуларна реакција со двојната врска (прикажани подолу)



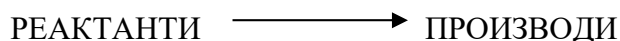
3. Терминирање

Одговара на десорпција на апсорбируваниот карбениум јон, формирање на олефини, додека киселите активни центри се враќаат во првобитна состојба. Овие реакции директно влијаат на должината на формираните производи. Должината на производите може многу да варира, зависно од бројот и природата на слободните радикали присутни во реакцијата на пиролиза. Ваквите реакции се контролирани од температурата на реакцијата и својствата на полимерот.

1.2.6. КИНЕТИКА НА РЕАКЦИЈА НА ПИРОЛИЗА НА ПОЛИОЛЕФИНИ

Главните цели за поголемиот дел од кинетичките студии се заеднички, а тие се: одредување на равенка за брзина на реакција, односно опис на степенот на конверзија на реактантите или на формируваниот производ(и) со текот на времето, како и оценка на влијанието на температурата врз брзината на реакција. Поради големиот број на реакции кои се одвиваат при процесот на пиролиза на полимерите, механизмот на реакцијата е

мошне сложен, но теоретски може да се поедностави и тоа:



Постојат голем број фактори кои влијаат на процесот на пиролиза: тип и количина на катализатор, тип на реактор, тип на пластика, секундарен крекинг и др. Кинетиката на реакцијата на деградација на пластиката се смета за хетерогена бидејќи постојат повеќе фази за време на реакцијата. Хетерогеност се појавува во речиси сите реакциони системи во цврста фаза. Реакцијата на пиролиза припаѓа на ваквите реакциони системи. Различни фактори предизвикуваат хетерогеност во пластиката, а тоа се: дистрибуција на молекулска маса, неизреагирани мономери, густина на попречни врски, степен на ориентација, концентрација на функционални групи, присуство на пластификатори, остаток од катализатори (од полимеризациониот процес) и остаток од стабилизатори во пластиката [95].

Најраните кинетички студии во почетокот на 20-от век се изведувани под изотермни услови. Неизотермните методите почнале да се користат подоцна, по 1930 година [110]. Основите на кинетиката на цврста фаза се поставени врз основа на експерименти изведувани под изотермни услови и резултатите од тоа се веќе прифатената кинетичка равенка на Arrhenius за брзина на реакција на хетероген систем. Брзината на конверзија, $d\alpha/dt$, обично се претпоставува дека е линеарна функција на температурно зависната брзинска константа $k(T)$ и температурно-независната конверзија α и се одредува преку изразот:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

каде што t - време, α – степен на конверзија, T - температура, и $f(\alpha)$ - функција која го претставува реакциониот модел [110].

Брзината на хемиската промена е пропорционална на концентрацијата на реактантите, па затоа редот на реакцијата е број на атоми или молекули чии концентрации ја определуваат брзината на кинетиката на процесот [64].

Квантитативната зависност на брзинско-температурната релација на $k(T)$ е речиси универзално изразена преку равенката на Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

каде:

A - фреквентен фактор (min^{-1}) (се претпоставува дека е независен од температурата),

E_a - енергијата на активација (kJ mol^{-1}),

R - универзална гасна константа ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Вредностите од равенката на Arrhenius, односно Arrhenius-овите параметри E_a и A , ја опишуваат квантитативно енергетската бариера на реакцијата и зачестеноста на ситуацијата која може да доведе до формирање на соодветен производ. Овие параметри се

концизни кинетички податоци со кои може да се споредуваат различни системи од аспект на нивната хемиски реактивност. Покрај тоа, тие може да се користат и за предвидување на температурната зависност надвор од интервалот на експерименталните мерења при различни услови.

Кинетиката на реакциите во цврста фаза може да биде изучувана со користење на термоаналитички методи, односно се мери однесувањето, својствата на примерокот при загревање или при константна температура. За изучување на кинетиката најчесто користени методи се термогравиметриската анализа, диференцијална скенирачка калориметрија и диференцијална термална анализа (DTA). За секој користен метод, мерените параметри се трансформираат во брзина (степен) на конверзија или губиток на маса α , кој е во линеарна зависност од k . Кинетиката на елементарните реакции во цврста фаза зависат од неколку фактори и тоа: брзина на формирање на нуклеи, развој на интерфејс (анг. interface advance), дифузија, и/или геометриска форма на цврстите парчиња [111]. Овие фактори водат до развивање на неколку модели, кои не постојат кај хомогената кинетика и кои ќе бидат презентирани понатака во тезата. Соодветните кинетички модели се многу важни во процесот на дизајнирање и оптимизација на пиролизите реактори. Многу е тешко да се најде соодветан кинетички модел кој ќе ја опишува адекватно кинетиката на пиролиза на полиолефините, иако постојат различни кинетички модели кои се применуваат. Повеќето научници претпоставуваат прв или n -ти ред на реакцијата на пиролиза и ги користат слободните модели (анг. model-free) за опишување на истата, без при тоа да имаат добри аргументи за да ги поддржат претпоставките [112]. Друг тип се моделите на фитирање (анг. model-fitting), кои ја опишуваат кинетиката на реакцијата на пиролиза.

Развојот на математички модел кој може да ја симулира пиролизата на пластичен отпад е од големо значање. Ваквиот модел може да се искористи во компјутерски симулации за да се анализира распределбата на производите и приносот. Исто така, моделирањето на кинетиката на термичка деградација на пластиката ќе помогне во оптимизирање и подобрување на процесот на пиролиза, подобрување на квалитетот на производите, скратување на времето на реакција, а со тоа и за заштеда на енергија.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

2.1. МАТЕРИЈАЛИ

2.1.1. Отпадна пластика

Како почетна полимерна суровина во процесот на пиролиза е користена отпадна полиолефинска смеша, набавена од компанија за рециклирање пластика (Слика 18). Почетната суровина е составена од полиетилен со висока густина (HDPE) и полипропилен (PP). Смешата е гранулирана со максимална големина на гранулите од 5-6 mm.



Слика 18. Почетна полимерна суровина

2.1.2. Катализатори

При каталитичката пиролиза користени се следните катализатори:

- *Синтетички зеолит, ZSM-5;*
- *Алуминиум оксид, Al₂O₃;*
- *Кварцен песок, SiO₂;*
- *Природен бел опализиран силикат туф.*

Синтетичкиот зеолит ZSM-5 е во прашкаста форма со специфична површина од 425 m² g⁻¹ и однос на SiO₂:Al₂O₃ = 23:1. Овој катализатор е со висок степен на чистота, (р.а квалитет) и набавен е од компанијата Alfa Aesar GmbH & Co KG. Комерцијалниот катализатор Al₂O₃ е набавен од BASF претставува активиран Al₂O₃. Тој е активиран и има сферична форма (F 200) со пречник d=5mm. Специфичната површина на овој катализатор е 350 m² g⁻¹, со вкупен волумен на порите од 0,5 cm³ g⁻¹. Масениот состав е 92,7% Al₂O₃, 0,03% Na₂O, 0,02% SiO₂, 0,02% Fe₂O₃ и 7%; LOI (250-1100 °C). За да се отстрани влагата (хигроскопен е), пред употребата се суши на 110 °C 6 часа. Кварцниот песок, SiO₂ е широко распространет, чист природен катализатор со специфични површина на 39,3 m²g⁻¹ и големина на зрно 0,06-2,00 mm. Содржи 99,00% SiO₂ и незначителни количини примеси, како 0,1% Fe₂O₃, и 0,15% Al₂O₃. За да се отстрани влагата, SiO₂ се суши на 110 °C 6 часа пред да биде употребен. Белиот опализиран силикат - туф има висока порозност, а потекнува од локалитетот Стрмош (Пробиштип). Овој катализатор е вториот природен катализатор користен во оваа теза . Составен е главно од аморфен SiO₂, мали количини модифициран кристален SiO₂ и кварц. Масениот состав на овој катализатор е SiO₂ (90-92%), Al₂O₃ (2-5%), CaO (1,5-4%), и незначителни количини примеси (0,1-0,5%) од MgO, Fe₂O₃, TiO₂, Na₂O, SO₃ и др. Алумо-силикатниот катализатор, опализиран бел - туф, има

специфична површина од $25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Пред употребата е просеан низ сито со големина на отвори од $0,06 \text{ mm}$, а делот под $0,06 \text{ mm}$ се користи во експериментите на каталитичка пиролиза. Туфот, пред употреба се суши на температура од $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 6 часа за да се отстрани адсорбираната вода, а потоа се калцинира на температура од $800 \text{ }^\circ\text{C}$ со цел да се зголеми неговата порозност, односно да се активира.



а) б) в) г)
Слика 19. Користени катализатори а) ZSM-5, б) Al_2O_3 , в) туф, г) кварцен песок

2.2. МЕТОДИ НА ИСПИТУВАЊЕ

2.2.1. Диференцијално скенирачка калориметрија (DSC)

Диференцијално скенирачката калориметрија, DSC е вршена со Perkin-Elmer DSC 7 инструмент (Слика 20). Оваа метода е користена за прелиминарните испитувања на суровината, преку определување на температурата на топење, температурата на кристализација и температурата на стаклест преод. Примероци од 5 mg се инкапсулирани во алуминиумско лонче. Подготвените примероци се ставаат во апаратот и се загреваат со брзина од $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ од почетна температура $20 \text{ }^\circ\text{C}$ до $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Потоа следува ладење (кристализација на полимерот), па повторно загревање од температура $20 \text{ }^\circ\text{C}$ до $200 \text{ }^\circ\text{C}$, со цел воочување на евентуалните промени во температурите на топење. По извршените мерења, добиените податоци се споредуваат со литературни податоци за правилна идентификација на анализираните примероци пластика.



Слика 20. Инструмент за DSC анализи

2.2.2. Термогравиметриска анализа (TGA)

Испитувањето на термичката стабилност на материјалите или нивното однесување во различна атмосфера (инертна или оксидативана), се врши со помош на термогравиметриската анализа – TGA. Во оваа теза, TGA се користи за определување на кинетиката на термичка и каталитичка деградација на примероците од отпадната полиолефинска смеша, со различни соодноси од користените катализатори. Оваа анализа е искористена како алатка за проценка на каталитичкиот потенцијал на користените катализатори, затоа што тоа е битно за правилно водење на процесот во реакторот и намалување на трошоците.

Термогравиметриската анализа ја дава температурната зависност на промената на масата со време. Оваа метода е корисна и при определување на квантитативниот состав на полимерите, затоа што тие имаат различна термичка стабилност. Со оваа техника се овозможува определување на квалитативниот состав и кинетиката на деградација на суровината во широк температурен интервал. При повеќето TGA експерименти, температурата се зголемува линеарно со текот на времето, но примерокот може да се држи и на константна температура, изотермно, одредено време. TGA не се применува за процеси кои не манифестираат промена на масата на испитуваниот примерокот во текот на загревањето [63].

TGA е направена со Perkin Elmer TGA-Diamond апаратура (Слика 21), во инертна атмосфера. Масата на примероците за анализа е 10-11 mg. Загревањето е во температурен интервал од 30 - 800 °C, со користење на повеќе брзини на загревање (3, 5, 7, 10, 20 °C min⁻¹). Овој избор е направен со цел да се опфатат сите можни чекори на деградација на користените примероци, за да потоа се утврди комплетниот профил. Добиените податоци се важни за анализа на кинетиката на реакцијата на деградација, која ќе биде дискутирана во делот за кинетика.



Слика 21. Инструмент за TG-анализи

Пластичните гранули за анализа се ситнат, со цел рамномерно топење на примерокот, а потоа истите се ставаат во порцеланско лонче, во кое се внесува и катализаторот, во сооднос кој потоа е користен и при пиролиза во реакторот. Ситнењето помага и за правилна распределба на катализаторот додаден директно врз примерокот.

2.2.3. Испитување на кинетика на деградација со TGA

Термогравиметриската анализа е метода која многу често се користи за проучување на пиролитичките процеси. Ова метода е широко прифатена како основа на многу стандарди: европски, американски и стандарди во Велика Британија. Ова се должи на нејзината едноставност при проценка на кинетиката на реакција, направена врз основа на податоците добиени од TG анализата [113]. Реакциите што се случуваат при процесот на пиролиза на пластика се многу сложени, па затоа описот на истите претставува доста сложена постапка. Постојат значителни разлики меѓу термичката деградација на пластичниот отпад во отсуство и присуство на катализатори. Кинетичката анализа на податоци добиени со термогравиметрија за процесот на деградација/разградба на полимерите е опишан со помош на хетерогени реакции кои ги вклучуваат: цврстиот полимер, добиените меѓупроизводи од деградацијата и проценка на гасовити производи. Обликот на TG-кривата зависи главно од редот на реакцијата (n), фреквентниот фактор и енергијата на активација. Деградацијата на испитуваниот примерокот се следи графички со користење на TG-крива, која ја прикажува промената на масата на примерокот наспроти температурата или времето. Всушност, овие мерења ја определуваат само брзината на испарување на полимерите, а не и брзината на хемиската реакција. TGA може да се изврши на два начина: **неизотермно** - се мери промената на маса како функција од промената на температура (динамичен режим) и **изотермно** - се мери промената на маса како функција од времето при константна температура. За термичка анализа на полимерите, повеќе употребувани се неизотермните методи затоа што ги имаат следниве предности: динамичните експерименти се побрзи, а добиените резултати полесно се објаснуваат; реакцијата може да се следи во широк температурен интервал; за еден експеримент во реакцијата може да се забележат неколку чекори.

Промената на морфологијата и структурата на полимерите за време на прелиминарните греења во текот изотермните мерења се главна причина за изборот на неизотермен режим на загревање. Овие првични промени во структурата на полимерите во најголем дел се неконтролирани, па затоа нивната појава во голема мера ја отежнува анализата на TG-крива [95].

Во оваа студија TG-мерења се вршат при неизотермни динамички услови, а се добиваат кумулативни податоците за загубата на маса на примерокот. Од податоците добиени за различни брзини на загревање може да се пресметаат кинетичките параметри. Покрај другите параметри и брзината на загревање има ефект врз кривите и влијае врз пресметката на кинетичките параметри. За анализа на кинетичките параметри направени се мерења на почетната суровина при брзини на загревање: 3, 5, 7, 10, 20 °C min⁻¹. Каталитичката пиролиза испитувана е со употреба на смеси со различни масени соодноси на полимер и катализатор. За утврдување на влијанието на катализаторот, направени се анализи на смеси од полимер: катализатор ZSM-5 % (m/m), во сооднос од 98 : 2; 95 : 5 и 92 : 8. Катализаторот се става директно врз веќе ставената суровина во лончето со цел да се симулира можност за рециклирање на пластиката без претходна подготовка. Изведени се и дополнителни експерименти со поголеми брзини на загревање (30 и 50 °C min⁻¹). Податоците од загубата на маса се евидентираат како функција од времето и

температурата, со помош на Pyrus софтверот од инструментот.

2.3. ТЕРМИЧКА И КАТАЛИТИЧКА ПИРОЛИЗА

2.3.1. Пиролиза во цевен реактор

Прелиминарните испитувања на термичката и каталитичката пиролиза на отпадната полиолефинска смеша се направени во цевен реактор со фиксен слој. Како катализатор при овие испитувања користен е синтетичкиот зеолит ZSM-5. Реакторот работи на атмосферски притисок. Цевниот реактор е направен од Pyrex стакло со должина 220 mm и внатрешен дијаметар 15 mm, Слика 22.



Слика 22. Цевен реактор од Pyrex стакло

Хоризонталниот цевен реактор позициониран е централно во цевна печка (Слика 23). Реакторот е снабден со термо-сонда која служи за мерење на температурата. За време на процесот на пиролиза постојано се следи и контролира температурата преку PID контролер (Слика 24), поврзан со печката, кој ја мери и регулира температурата во реакторот. Хоризонталниот цевен реактор е поврзан со боца со азот кој струи низ реакторот со проток од $0,06 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ и истиот обезбедува инертна атмосфера во реакторот. Од спротивната страна е поставен систем на кондензатори, кои ги кондензираат и собираат парите добиени како крајни производи од пиролизата (Слика 23).



Слика 23. Апаратура за пиролиза со цевен реактор

1-цевни печки, 2 - цевен Pyrex реактор, 3 - систем на кондензатори, 4 - довод на азот, 5 - мерач на проток на гас, 6 - одвод на гасовити производи (C_1-C_4)



Слика 24. PID- контролер

2.3.2. Постапка за работа

Околу 3,5 g отпадна полиолефинска смеша се распределува во три порцелански здели. Доколку се работи за каталитичка пиролиза се додава однапред одваганиот катализатор (5 % (*m/m*) во однос на почетната проба) и се наросува во вид на прав, одозгора врз пробата во зделите. Порцеланските здели внимателно се внесуваат во цевниот реактор, во кој се става и температурната сонда. Потоа целиот систем се затвора на тој начин што влезот на реакторот се поврзува со боцата со азот, додека излезот е поврзан со системот од кондензатори. Во затворениот систем се пушта азот за да се отстрани присуството на кислород. На PID контролерот се задава температурната програма за процесот и пиролизата започнува. Загревањето на печката се изведува со брзина од $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ со одредени задржувања, а крајната температура е $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Времето на еден ваков циклус е околу 60 min. По завршување на процесот на пиролиза, се чека системот да се олади, за потоа да се определат количините на добиените крајни производи (гасовити, течни и цврсти). Потешко испарливите компоненти кондензираат во првиот кондензатор на температура од $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, а оние полесно испарливите одат во вториот и третиот кондензатор кои се на температура од $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Овој систем од повеќе кондензатори овозможува да се минимизира количеството на некондензирани пари што би се изгубиле во атмосферата. Температурата во реакторот, како и целокупниот режим на работа на системот за време на процесот на пиролиза се контролира преку PID контролерот, кој преку термосонда и кабел за струја е поврзан со печката.

Приносот на течните производи се определува со мерење на количината на течност собрана во сепараторите, додека цврстиот остаток се мери од она што останало во реакторот (јаглен, кој е нафатен на катализаторот, доколку се работи за каталитичка пиролиза). Приносот на гасовити производи се определува како разлика помеѓу почетната количина проба и збирот од течните и цврстите производи. Може да се определи и конверзијата на суровината, при тоа не земајќи го предвид цврстиот восочен остаток и коксот, односно во пресметката влегуваат соединенија кои се доволно испарливи за да го напуштат реакторот.

Степенот на конверзија на пластиката се определува по изразот:

$$\alpha = \left[\frac{W_L}{W_0} + \frac{W_G}{W_0} \right] * 100 \quad (3)$$

додека приносот Y на секој поединечен производ (гас-G, течност- L, цврст остаток- T.O) според изразот (4):

$$Y = \left[\frac{W_s}{W_0} \right] * 100 \quad (4)$$

каде:

W_L - маса на течен производи,

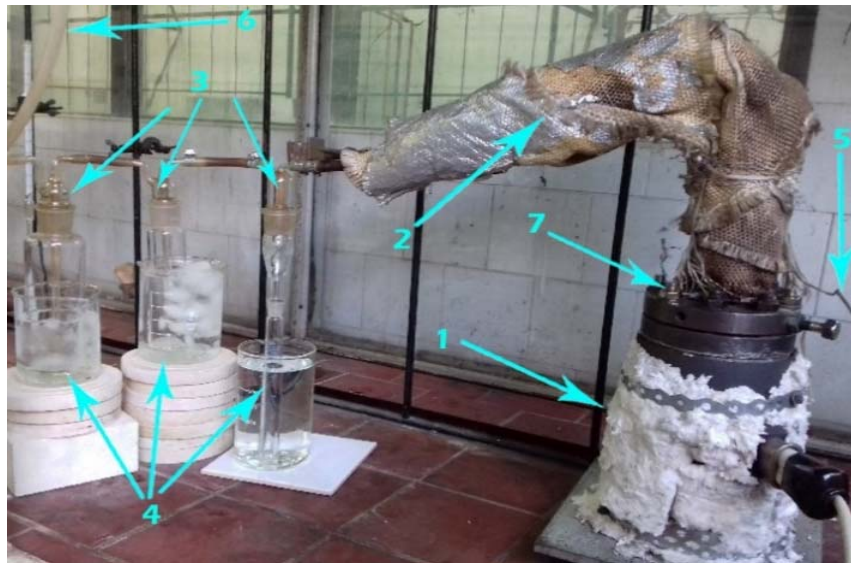
W_G - маса на гасовит производи,

W_0 - почетна маса на суровината,

W_s - маса на секој производ одделно.

2.3.3. Пиролиза во полушаржен реактор

Во полушаржен реактор од нерѓосувачки челик направени се термичка и каталитичка пиролиза на полиолефини до течни горива. Како што веќе беше наведено, каталитичката пиролиза е изведена со користење на чисти катализатори или нивни смеси. Реакторот е со пречник 5 cm и волумен од 400 cm³ (Слика 25).



Слика 25. Апаратура за пиролиза во полушаржен реактор

1-полушаржен реактор, 2- цевка за одвод на производи, 3- систем на кондензатори, 4- термостатирани бањи, 5- температурна сонда, 6- одвод на некондензирани гасовити производи, 7- довод на азот.

За поставување и контрола на процесните параметри, се користи PID контролер модел Unitronics V570. На капакот на реакторот се наоѓа помал отвор на кој се монтира температурна сонда за мерење и контрола на температурата во реакторот. Другиот отвор служи за внесување на инертен гас во реакторот а на најголемиот отвор е поставена долга челична цевка, на која влезот и е во внатрешноста на реакторот, а излезот е надвор од него и поврзан е со систем од кондензатори. Преку оваа цевка, добиените производи

во гасна фаза го напуштаат реакторот и одат во кондензаторите. Оваа цевка има двојна функција, односно служи за транспортирање на добиените производи, а воедно има функција и на воздушно ладило, односно ја намалува температурата на добиените топли производи. Продуктите, кога излегуваат од цевката, оние кои се со повисока точка на вриење, се со намалена температура и може да се веќе втечнети. Тие се собираат во систем од три кондензатори, кои се на различна температура. Првиот кондензатор има највисока температура (околу 70 °C), со цел да спречи формирањето на восочни супстанции со непосредна кондензација. Останатите кондензатори се на пониска температура ($T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$) со цел да ги кондензира јагледородите (со опсег C₅-C₈) со ниска точка на вриење.

2.3.4. Постапка за работа

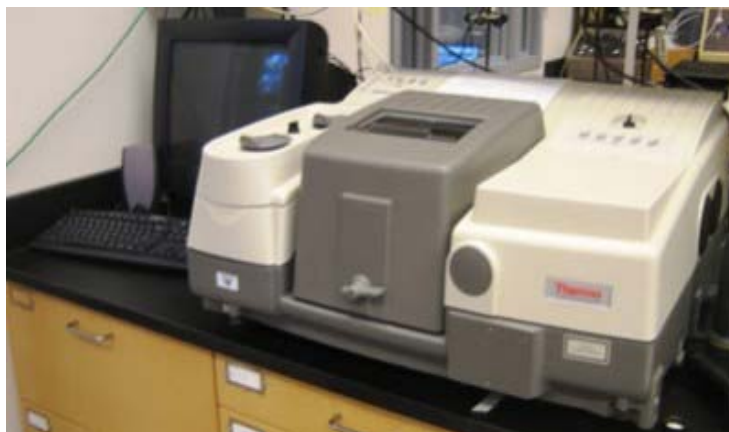
Се вага определена количина (30–100 g) од почетната суровина. Потоа, за каталитичката пиролиза, се вага и потребната количина катализатор (еден или повеќе). Реакторот се полни со одваганите количини на суровина и катализатор, а по потреба во реакторот може да се додадат и метални прстени. Додадените метални прстени рамномерно ја распределуваат топлината низ полимерот, кој е лош проводник на топлина. На ваков начин се избегнува појавата на температурен градиент помеѓу ѕидовите на печката и внатршноста на реакторот исполнет со растопен полимер. Откако реакторот ќе се наполни, се затвора и се стегаат навртките на капакот, за да не дојде до несаќано губење на добиените гасовити пиролитички производи од страните на реакторот. Реакторот се поврзува со системот на кондензатори преку испусната цевка. Температурната сонда се става во своето лежиште, вронета во реакторот. На крајот се проверува дали реакторот е добро затворен за да може да отпочне процесот на пиролиза. Пред пуштањето на реакторот, на PID контролерот му се задава одредена температурна програма. Сите експерименти се изведуваат под динамични услови, користејќи брзина на загревање од 10 °C min⁻¹. Процесот на пиролиза завршува за околу 3 часа. Температурата во реакторот се менува од 18 °C до максимални 550 °C. Обично првите пари, односно кондензирани течни производи, се појавуваат на температура од околу 410 °C. Добиените испарливи производи од реакторот се собираат преку цевката од реакторот во системот на кондензатори. Овие кондензатори се стаклени, термостатирани и поврзани со реакторот со цел да може без загуби да се кондензираат течните производи. Динамиката на процесот на пиролиза се следи преку мерење на волуменот на собраното пиролитичко гориво (течен производи) за дадено време. Добиените течни производи потоа се анализираат.

2.4. КОРИСТЕНИ МЕТОДИ ЗА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА ДОБИЕНО ТЕЧНО ПИРОЛИТИЧКО ГОРИВО

Квалитативниот и квантитативниот состав на добиеното течно гориво од термичката и каталитичката пиролиза е определен со користење на Фурие трансформирана инфрацрвена спектроскопија (FTIR) и гасна хроматографија со масена спектрометрија (GC/MS). Со цел да се определат функционалните групи присутни во течното гориво користена е FTIR анализата. За определување на количината и типот на соединенија присутни во горивото употребена е втората техника GC/MS.

2.4.1. Фурие трансформирана инфрацрвена спектроскопија (FTIR)

Анализата на течно гориво добиеното при оптимални услови преку процесот на пиролиза е изведена со Термо-Електрон FT-инфрацрвен спектрофотометар модел Nicolet 6700, Слика 26.



Слика 26. FTIR спектрофотометар

Овој FTIR спектрофотометар обезбедува рутински анализа на течните примероци, со висок квалитет на добиените податоци. Спектрометарот има оптичка резолуција од $0,09 \text{ cm}^{-1}$ и постојано прави континуирани динамички усогласувања за да обезбеди исклучително висока резолуција на добиените спектри. Температурата на изворот за време на нормалната работа на апаратот се контролира електронски. Оптиката и електрониката, вградена во спектрофотометарот, обезбедуваат стабилност на добиените податоци и нивна повторливост. Детекцијата на карактеристичните функционални групи е направена во интервал од $600\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Обработката на спектарот е направена со користење на програмата Spectra Gryph 1 програмата.

1.4.2. Гасна хроматографија со масена спектрометрија (GC/MS)

За анализа на течните примероци гориво користен е гасен хроматограф Agilent Technologies 7890B, опремен со слабо поларна силика капиларна колона HP-5ms (5% дифенил и 95% - диметил-полисилоксан, 30 m x 0,25 mm, со 0,25 μm дебелина на филм) и во комбинација со инертен, селективен 5977A масен детектор на истата компанија (Слика 27).



Слика 27. GC-MS хроматограф

Пред да се отпочне со анализата на примероците од течно гориво се изведува нивна припрема. Се зема 20 μl гориво и му се додаваат 980 μl хексан со висок степен на чистота (99,9%). Изборот на растворувач е битен заради комплексната природа на течното гориво, кое претставува меша на јаглеродни соединенија (од C_5 до повеќе од C_{30} атоми). Избраниот растворувач мора да гарантира целосно растворање на мешата, а воедно за време на анализата да овозможи да не дојде до криење на значителни количини од соединенијата. Тие треба да се детектираат на хроматограмот на одредено време на задржување, односно периодот кога детекторот е програмиран да се исклучи. За анализа во хроматографот се внесува 1 μl од разредената меша, при брзина на разделба од 20:1. Како носечки гас се користи хелиум, со константен проток од 1 ml min^{-1} . Температурната програма на печката е дадена во следната табела:

Табела 10. Температурна програма на печката при GC-MS анализа

Температура	°C	Време на задршка	Брзина на загревање
T_0	40	5 min	0 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$
T_1	45	2 min	1 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ до T_1
T_2	210		10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ до T_2
T_3	290	10 min	20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ до T_3

Подесувањата за анализа се следни: температурата на MSD трансферната линија, јонскиот извор и квадрополниот масен анализатор поставени се на 300 $^{\circ}\text{C}$, 230 $^{\circ}\text{C}$ и 150 $^{\circ}\text{C}$, соодветно. Напонот на јонизација е 70 eV и масен интервал m/z 20-500. GC-FID анализата е спроведена под истите експериментални услови како што тоа е направено кај GC-MS анализаторот. Температурата на пламено-јонизациониот детектор (FID) е поставена на 300 $^{\circ}\text{C}$. Обработка на податоците е направена со употреба на MSD

ChemStation и AMDIS 32 софтвер (Agilent Technologies, САД). Идентификацијата на хроматографските пикови се базира на пребарување низ системската библиотека (NIST библиотека, верзија 2.0).

2.5. СМЕШИ ДОБИЕНИ СО МЕШАЊЕ НА ПИРОЛИТИЧКО И КОМЕРЦИЈАЛНО ДИЗЕЛ ГОРИВО

Мешањето на горивата овозможува прилагодување на горивните својства, па затоа често се прави мешање на алтернативни дизел горива со конвенционален дизел, со цел задоволување на потребните ЕУ стандарди [114]. Сите горива кои се во продажба, алтернативни или конвенционални, треба да задоволуваат одредени стандарди на Европскиот комитет за стандардизација (CEN) [115].

2.5.1. Користени материјали и постапка на работа

При мешањето, користени се различни масени удели од двете горива, дизел со фосилно потекло и алтернативно гориво добиено со пиролизата на отпадната пластика. Катализаторот кој е користен за пиролизата е смеша од Al_2O_3 и бел опализиран силика туф, во количина од 100 g и сооднос 1:1 (катализатор : суровина). Другата компонента од приготвените смеси е комерцијално дизел гориво од бензинска пумпа на А.Д. Макпетрол.

Постапката за добивање на пиролитичкото гориво во шаржен реактор е погоре објаснета. Втората фракција (V_2) од добиеното течно гориво во првиот сепаратор (дизел фракцијата), се користи за припрема на смешите. Припремени се повеќе смеси со различен волуменски сооднос (1, 3, 6, 10, 20, 40, 50 и 75%) на комерцијален и алтернативен дизел добиен со пиролиза.

При тестирање на горивото користени се тест методи и процедури дефинирани со EN 590 стандардот. Стандардна тест метода EN 3104: 1996 се користи за мерење на вискозност на горивата [116]. Температура на која се одредува релативната густина, според истиот EN 590 стандард, е од 15 °C до 20 °C. Мерењата на густината на смешите (на $T=15$ °C и $T=20$ °C) е со користење на Anton Paar (DMA 35N) дензитометар со резолуција од $0,0001 \text{ g cm}^{-3}$ и точност од $\pm 0,001 \text{ g cm}^{-3}$.

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

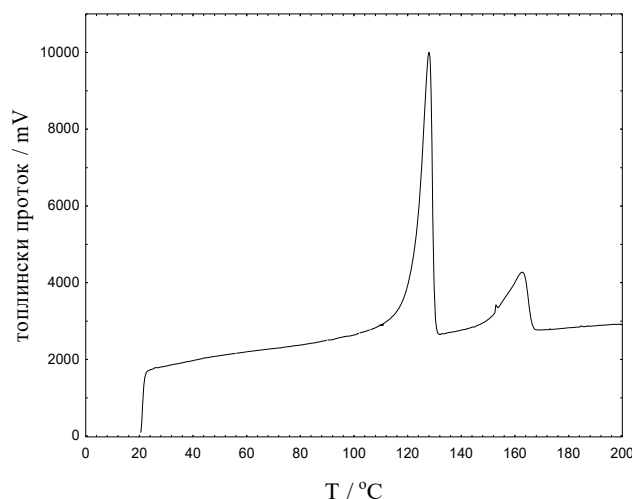
3.1. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА ПОЧЕТНИТЕ МАТЕРИЈАЛИ

3.1.1. DSC анализа

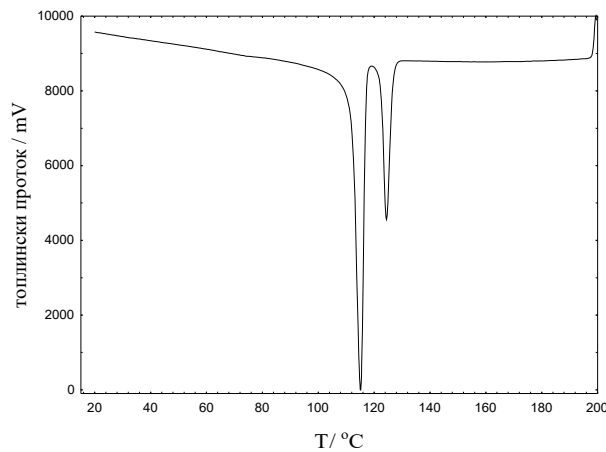
Со DSC анализа утврдено е дека појдовниот материјал, деклариран како HDPE претставува всушност смеса на полимери (Слика. 28): при првото загревање се воочува ендотермен процес, со максимум при температура од $T_{m1} = 127,46 \text{ }^\circ\text{C}$ и втор – при $T_{m2} = 163 \text{ }^\circ\text{C}$. Првиот потекнува од топењето на полиетилен со висока густина (чија температура на топење е $120\text{-}130 \text{ }^\circ\text{C}$), а вториот е карактеристичен за полипропилен (чија температура на топење е $160\text{-}165 \text{ }^\circ\text{C}$). Од површината на добиените пикови може да се утврди соодносот на двата полимера во смешата, при што е определено дека HDPE е застапен со 76,2 % а PP е застапен со 23,8%. Во втората фаза, при ладење (Слика. 29), се забележуваат два егзотермни пика, кои потекнуваат од кристализацијата на двата полимери ($T_{c1} = 115,3 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{c2} = 124,5 \text{ }^\circ\text{C}$). При повторното загревање, температурите на топење се $T_{m1} = 129,46 \text{ }^\circ\text{C}$ и $T_{m2} = 162,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Во Табела 11 дадена е промената на температурата и енталпијата за секоја фаза одделно.

Табела 11. Карактеристични показатели за полиолефинската смеса добиени при DSC анализа

Прво загревање (топење)		Ладење (кристализација)		Второ загревање (топење)	
Пик 1	Пик 2	Пик 1	Пик 2	Пик 1	Пик 2
$T_m = 127,5 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_m = 163,2 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_m = 115,3 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_m = 124,5 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_m = 129,3 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_m = 162,1 \text{ }^\circ\text{C}$
$T_{on} = 122,1 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{on} = 151,8 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{on} = 117,2 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{on} = 127,2 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{on} = 123,8 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{on} = 151,6 \text{ }^\circ\text{C}$
$\Delta H = 86,63 \text{ J g}^{-1}$	$\Delta H = 29,2 \text{ J g}^{-1}$	$\Delta H = -84,9 \text{ J g}^{-1}$	$\Delta H = -31,1 \text{ J g}^{-1}$	$\Delta H = 98,75 \text{ J g}^{-1}$	$\Delta H = 30,75 \text{ J g}^{-1}$



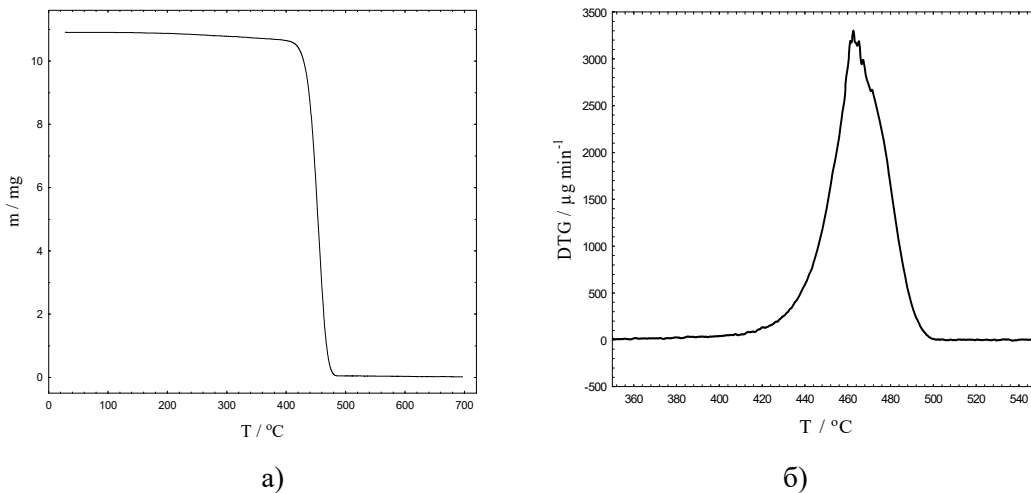
Слика 28. DSC – крива на загревање на смеса од HDPE и PP



Слика 29. DSC – крива на ладење на смеша од HDPE и PP

3.1.2. TG анализа

Од направената термогравиметриска анализа на чистата суровина добиен е нејзиниот TG профил, прикажан со TGA и DTG кривите (Слика 30-а и 30-б), како и DTA кривата (Слика 31). Во случај на континуирано загревање на примерокот, добиените TG криви може да дадат информации за степените на деградација, како и за загубата на маса во секој степен [64]. Со определување на температурите: $T_{1\%}$ е температура на која загубата на маса изнесува 1% (масен); T_{on} е температура при која започнува интензивното губење маса на примероко т; температура на која брзината на губење на маса е максимална е T_{max} и температурата $T_{99\%}$ е онаа на која практично завршува деградацијата се прави квантитативна проценка на деградацијата.

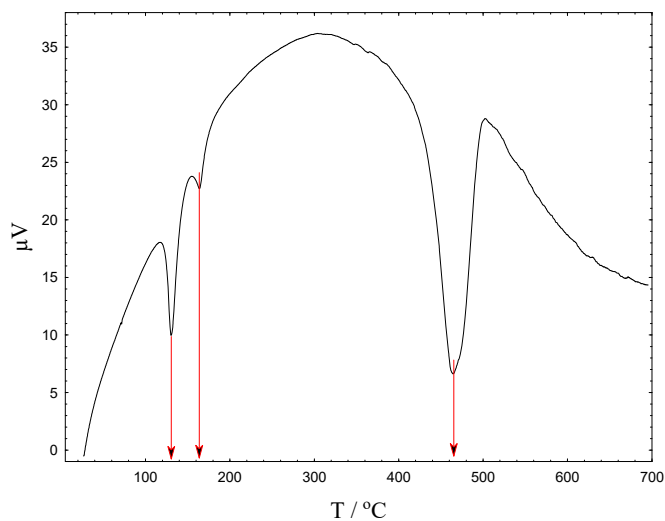


Слика 30. а) TGA- крива на смеша од HDPE и PP б) DTG – крива на смеша од HDPE и PP

Според литературните податоци, добиените TG-криви на многу полимери се слични со оние од Слика 30-а, односно при нивна термичка деградација загубата на маса се одвива по едноставна сигмоидална патека. Од обликот на добиената TG- крива се забележува едностепена деградација на смешата од HDPE и PP, при што со пораст на

температурата расте и брзината на загуба на маса на примерокот. Интензивна деградација на полиолефинската смеша настанува на температура $T_{on} > 400$ °C. При линерано загревање на чистата суровина со брзина од 10 °C min^{-1} , значителна загуба на маса од 5% настанува на $T_{on} = 421,6$ °C, за време од 92,8 min. На TG- кривата овој дел всушност е почетокот на вертикалниот дел, во точката на инфлексција. Термичка деградација на смешата при 1% конверзија настанува на $T_{1\%} = 268$ °C, а конверзија од 99% при $T_{99\%} = 479,6$ °C за време од 105,5 min. Според литературни податоци, PP полесно се деградира од HDPE [117]. Конечно, двата типа на пластика деградираат речиси 100%, затоа што добиениот цврст остаток (јаглен) е $< 1\%$ (m/m), поточно за време од 154 min испитуваната смеша дава цврст остаток 0,2% (m/m). Од наведените податоци лесно може да се заклучи дека за време од 155 min, колку што трае целиот процес на термогравиметриска анализа, при брзина на загревање од 10 °C min^{-1} само 12 min се потребни за да настане деградација на суровината од 5% до 99%.

За да се подобри резолуцијата на комплексните TG криви и да се олесни нивното толкување, може од мерењата на промена на масата на примероците во соодветни временски интервали да се добијат диференцијални термогравиметриски криви (DTG). Овие DTG криви се состојат од серија пикови кои ги претставуваат различните степени на деградација. Бидејќи термичката деградација на полиолефините е реакција која се одвива во еден степен (како што видовме од формата на TG кривата), добиената DTG крива е со еден пик. Максималната деградација на смешата е претставена со максимумот на пикот. Површината на пиковите е пропорционална со количината на загуба на маса за секој степен посебно. На Слика 30-б прикажана е DTG – кривата од која е одредена максималната брзина на деградација, што се јавува во точката на инфлексција на $T_{max} = 463$ °C. На DTA кривата (Слика 31) се воочуваат два ендотермни пика со помал интензитет во температурен интервал од 20-200 °C и еден ендотермни пик со голем интензитет помеѓу 400 °C и 500 °C. Истите пикови се појавуваат и на DSC кривата, и тоа првите два пика потекнуваат од топењето на полиолефинската смеша (HDPE и PP), додека третиот ендотермен пик одговара на максималната брзина на губење на маса на температура $T_{max} = 463$ °C

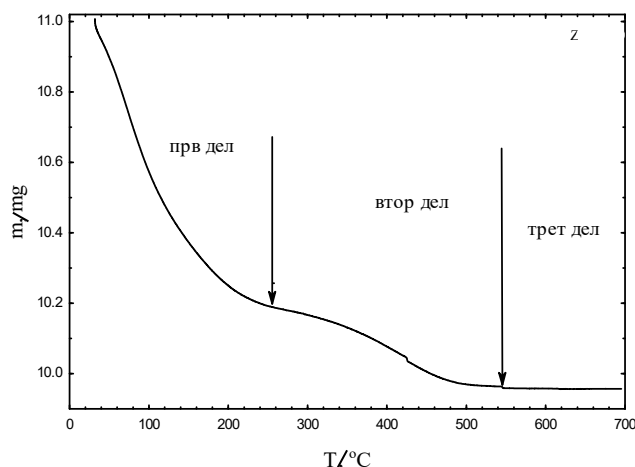


Слика 31. DTA - крива на смеша од HDPE и PP

Ако ги анализираме TGA и DTG кривите на деградацијата на чистите катализатори, ќе ги воочиме следните промени:

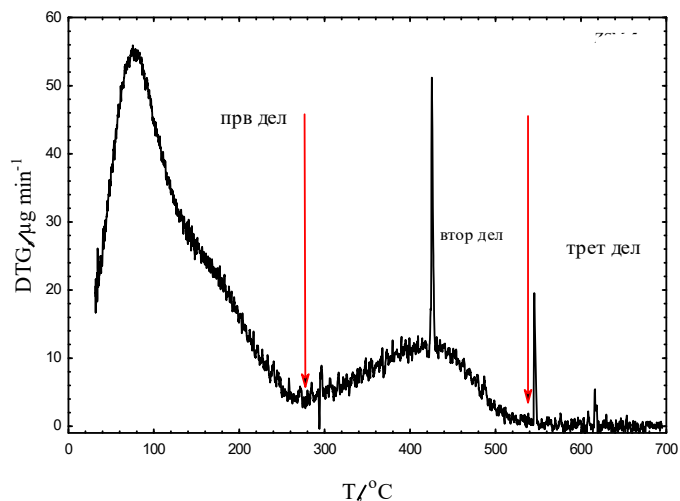
ZSM-5

На TGA кривата на ZSM-5 (Слика 32), се гледаат три региони. Првиот регион се наоѓа во температурен интервал од 20-250 °C, во кој настанува интензивно губење на маса на катализаторот (80%), што одговара на дехидратацијата, односно загуба на површинската зеолитска вода присутна во катализаторот. Зеолитската вода се наоѓа во формираните канали од тетраедрите SiO₄ и AlO₄, и истата може да се движи повеќе или помалку слободно зависно од ширината на каналите. Водата во каналите, главно е врзана за тетраедрите на AlO₄, делумно во форма на OH-групи. ZSM-5 зеолитот е со средна големина на порите (од 0,05 nm до 0,06 nm [17]), па затоа и температурата на дехидратација е пониска од 200 °C [118]. Вториот е во температурен интервал од 250 °C до 520 °C, а тоа е делот од TG кривата со поблаг наклон (намалена брзина на загуба на маса). Во овој дел се губи уште 20% од масата на катализатор. Процесот завршува на T=520 °C.



Слика 32. TGA на ZSM-5 катализатор

Истиот профил на деградација може да се види и на DTG кривата (Слика 33). Првиот пик е при $T_{max} = 81$ °C и потекнува од дехидратација на примерокот, а вториот е при $T_{max} = 425$ °C (дехидратација на појакно врзаната вода, онаа што се наоѓа во внатрешните слоеви од катализаторот).

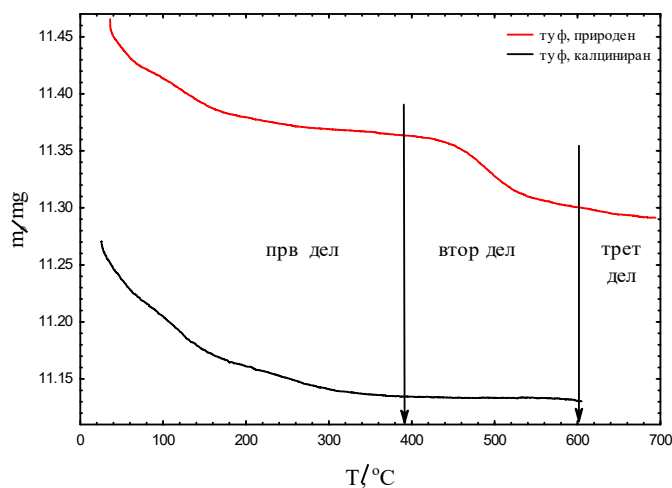


Слика 33. DTG крива на ZSM-5 катализатор

Третиот дел од TG/DTG кривите е рамен, хоризонтален и нема забележлива промена на масата од катализаторот.

БЕЛ ОПАЛИЗИРАН СИЛИКАТ-ТУФ

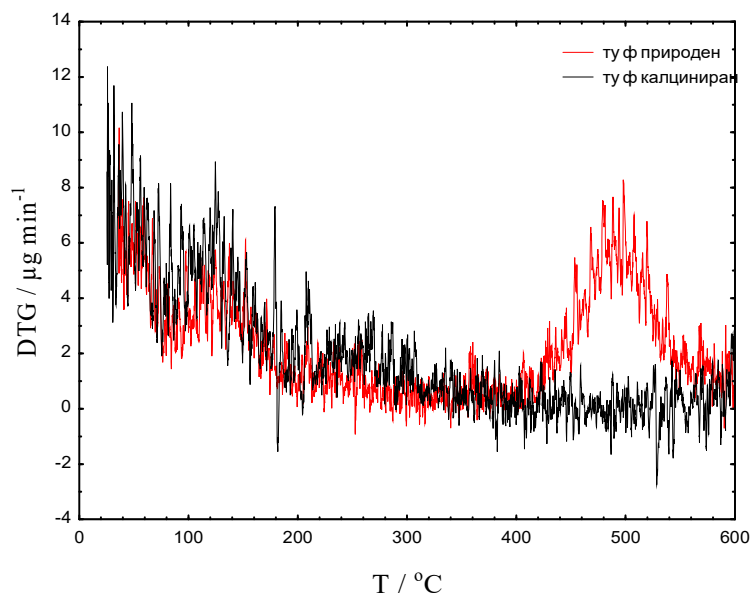
Резултатите од TGA на двата примероци туф, природен нетретиран и калциниран, покажуваат, како и што се очекуваше, дека тој е стабилен на висока температура со загуба на маса од 1,3% (m/m) (Слика 34).



Слика 34. TGA криви на туф

Од TGA/DTG дијаграмите се дефинира температурата каде започнува и завршува дехидратацијата. Првиот стрмен дел од двете криви е идентичен до $T=210\text{ }^{\circ}\text{C}$, за потоа до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ нема испарувања (хоризонталниот дел). Во вториот, дел ($T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) само кај природниот туф доаѓа до повторна дехидратација. Над $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ нема значајна дехидратација за двата примероци.

На Слика 35 прикажани се DTG кривите. Во температурен интервал од 84 °C до 210 °C двата примероци имаат помалку интензивен пик со $T_{\max} = 125$ °C, кој се појавува заради интензивна згуба на адсорбирана вода. Втор интензивен пик се јавува само кај природниот туф, како последица од губењето на длабоко заробената вода која е поврзана со посилни врски, во интервал од $T = 400$ °C до $T = 600$ °C со $T_{\max} = 500$ °C. Ваков пик не се забележува кај калцинираниот туф, затоа што тој предходно е термички третиран.

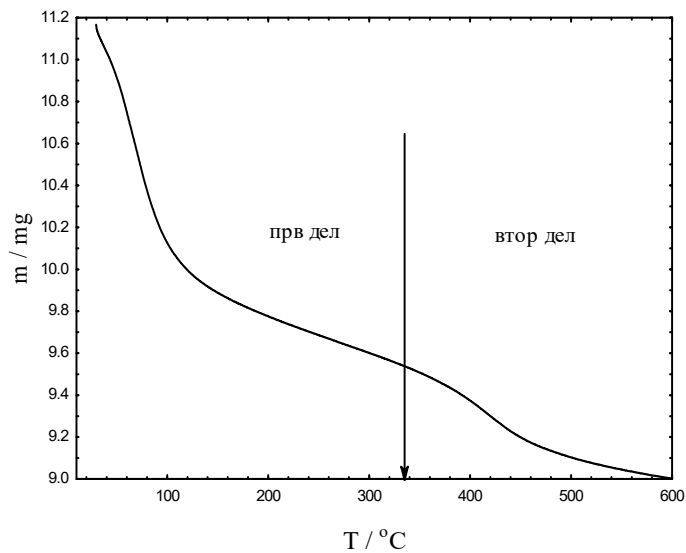


Слика 35. DTG криви на туф

АЛУМИНИУМ ОКСИД - Al_2O_3

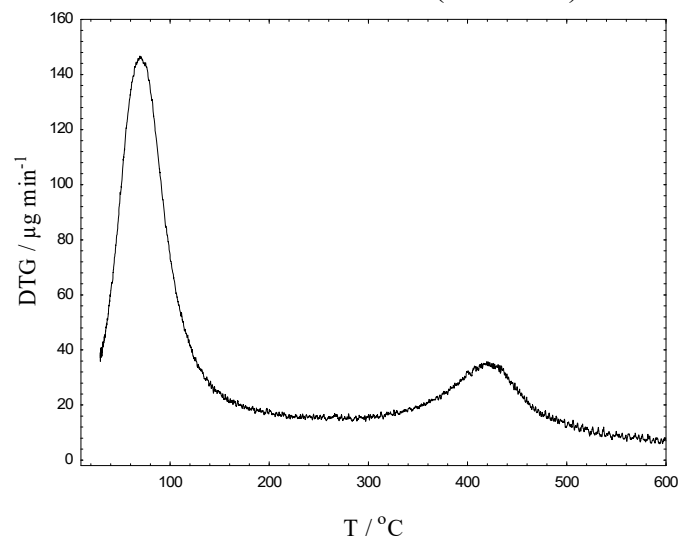
Термичката деградација на Al_2O_3 е прикажана со TG/DTG кривите (Слика 36 и Слика 37). При деградацијата катализаторот губи 19,64 % (2,2 mg) од неговата маса. На TG кривата се забележува дека овој процесот се одвива во две фази. Првата фаза е до $T = 326$ °C, каде се губи 77% маса. На почетокот од оваа фаза, има интензивна дехидратација, до $T = 180$ °C, со загуба од 64% (1,4 mg). Потоа брзината на дехидратација се намалува до $T = 326$ °C (загуба од останатите 13%). Остатокот од 23% се губат во вториот период до $T = 500$ °C. Во интервал од 500 - 600 °C брзината на загуба на маса се намалува и загубата е 4,5%.

Процесот е илустриран и со DTG кривата (Слика 37), на која јасно се гледаат два пика со различен интензитет. Првиот интензивен пик е во температурен интервал од 20 °C до 177 °C со $T_{\max} = 72$ °C, кој се должи на дехидратацијата на хидроксилната вода, при што $\gamma-AlOOH$ се трансформира во $\gamma-Al_2O_3$. Познато е дека овој катализатор е многу хигроскопен и лесно апсорбира вода, која може да е стабилна и на повисоки температури заради неговата големата специфична површина.



Слика 36. TGA крива на Al₂O₃

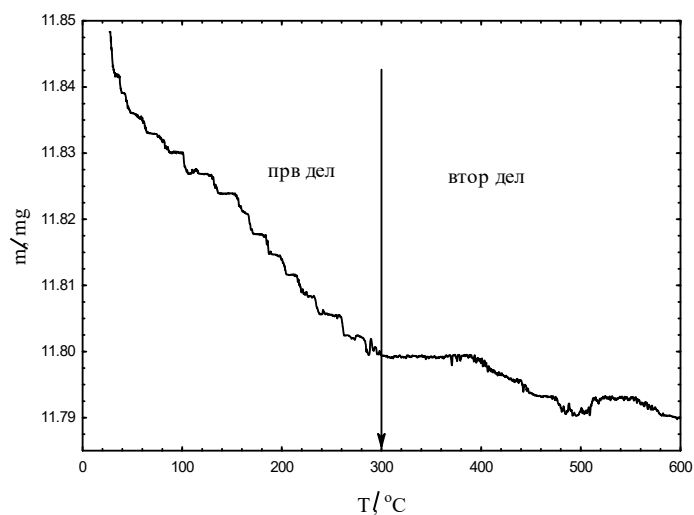
Затоа загубата на маса е голема (до 20% од почетната). Понатамошно губење на масата на температура повисока од 300 °C секако е резултат на отстранување на остатокот на хидроксилна вода во γ - Al₂O₃. Тоа се гледа од вториот помал пик во интервал од T= 330 °C до T= 508 °C со T_{max}=425 °C (Слика 37).



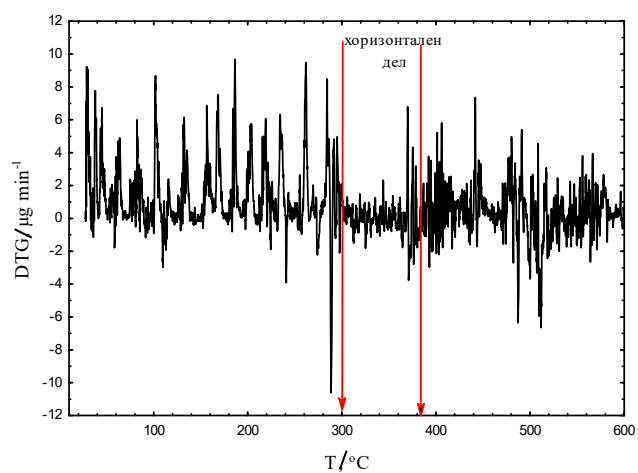
Слика 37. DTG крива на Al₂O₃

КВАРЦЕН ПЕСОК - SiO₂

Како што се очекуваше, најмала загуба на маса од само 0,5% беше одредена за катализаторот - кварцен песок, SiO₂ (Слика 38 и 39).

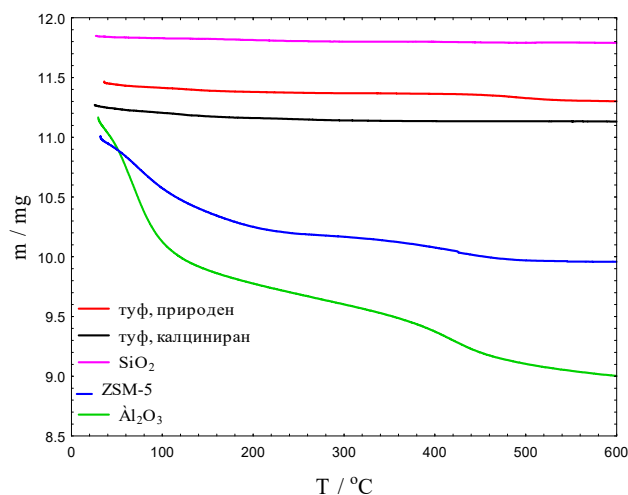


Слика 38. TGA крива на кварцен песок, SiO₂



Слика 39. DTG крива на кварцен песок, SiO₂

Од TG анализите на чистите катализатори (Слика 40), може да се заклучи дека загуба на маса од само 10-12% е регистрирана единствено кај Al₂O₃ и синтетичкиот зеолит, ZSM-5, што главно се должи на нивната хигроскопност и голема специфична површина. Најмалку хигроскопни се природните катализатори кварцниот песок со 0,5% и туфот со 1,5% загуба на маса.



Слика 40. TGA криви на користените катализатори

3.2. ИСПИТУВАЊЕ КИНЕТИКА НА РЕАКЦИЈА НА ПИРОЛИЗА НА ПОЛИОЛЕФИНИ СО КОРИСТЕЊЕ НА TG АНАЛИЗА

Познато е дека брзината на реакциите во зависност од темепературата може да се опише со Арениусовата равенка:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

Реактантите при пиролиза, пластиката и катализаторот, се во цврста состојба, па затоа се претпоставува дека нивната концентрација е константна, иако хемиската структура на полимерот се менува во текот на реакцијата. Термичката деградација на полимерите се претпоставува дека се одвива како претворба од типот:



Најчесто претпоставувана форма за реакција во „цврста фаза“, каде припаѓа и реакцијата на деградацијата на пластиката е:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (7)$$

При TGA, делот од почетниот материјал кој се конзумира, α (степен на конверзија) претставен е со следниов израз:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (8)$$

каде:

m_0 - почетна маса на примерокот,

m_t - маса на примерокот по време t

m_f - конечна маса на примерокот по завршување на пиролизата

При константна брзина на загревање $\frac{d\alpha}{dT} = \beta$ и неизотермен режим, каде актуелната температура е $T = T_0 + \beta * t$, диференцијалната форма на равенката (5) е:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} (1-\alpha)^n \quad (9)$$

ако $n = 1$ тогаш изразот (9) може да се запише:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} (1-\alpha) \quad (10)$$

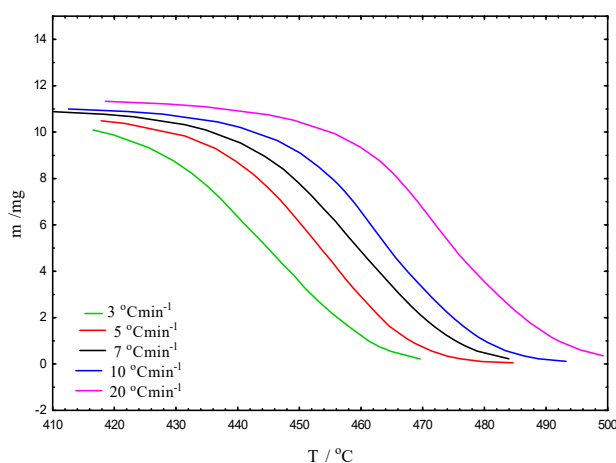
После интегрирање се добива:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (11)$$

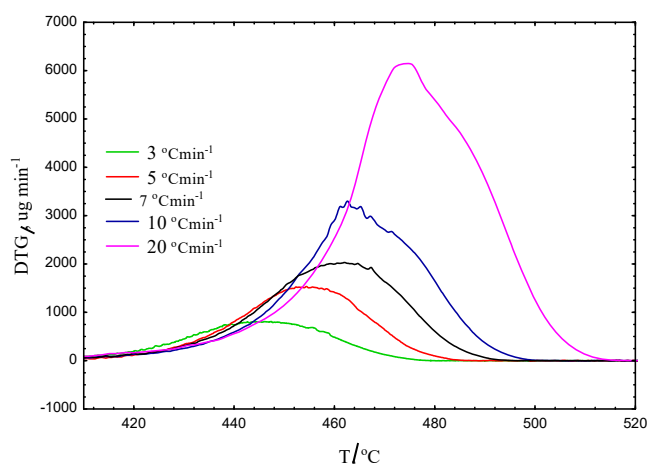
Добиениот интеграл е познат како „температурен интеграл“ и нема аналитичко решение. Изразот (11) претставува интегрална форма на законот за брзина на реакција при неизотермни услови.

3.2.1. АНАЛИЗА НА РЕЗУЛТАТИТЕ ДОБИЕНИ ОД TG АНАЛИЗА

Добиените TG/DTG профили за термичка деградација на полиолефинската смеша, снимени при различни брзини на загревање, се прикажани на Слика 41-а) и 41-б).



a)



б)

Слика 41. а) Термичка деградација на полиолефинската смеша: TGA б) DTG, при различни брзини на загревање

Од Слика 41-а) се гледа дека секоја TG-крива има една точка на инфлексија за време на реакцијата и со зголемување на брзината на загревање кривите се поместуваат кон повисоки температури, односно почетната температура на деградација се зголемува со пораст на брзината. Тоа е така затоа што потребно е одредено време за да се приметат забележливи промени во масата на примерокот [120]. Со зголемување на брзината на загревањето, се скратува и времето потребно примерокот да постигне одредена температура. Вакво поместување на кривите е забележано и од други автори при пиролиза на HDPE, LDPE и PP [121, 122]. Во зависност од брзината на загревање (од 3 до 20 °C min⁻¹), процесот на термичката деградација на отпадната полиолефинска смеша започнува во температурен интервал 420°C-440 °C и завршува во интервалот 475-500 °C (Табела 12). Веќе е познато дека во инертна атмосфера, деградацијата на полиетиленот се одвива преку случајно раскинување на веригата. Кога се разградува полипропиленот, неговата верига се кине преку механизам на слободни радикали, кој вклучува комплексни реакции од типот: фисија, откинување на водород, раскинување на веригата во средината и на крајот, адиција на радикали итн. [123].

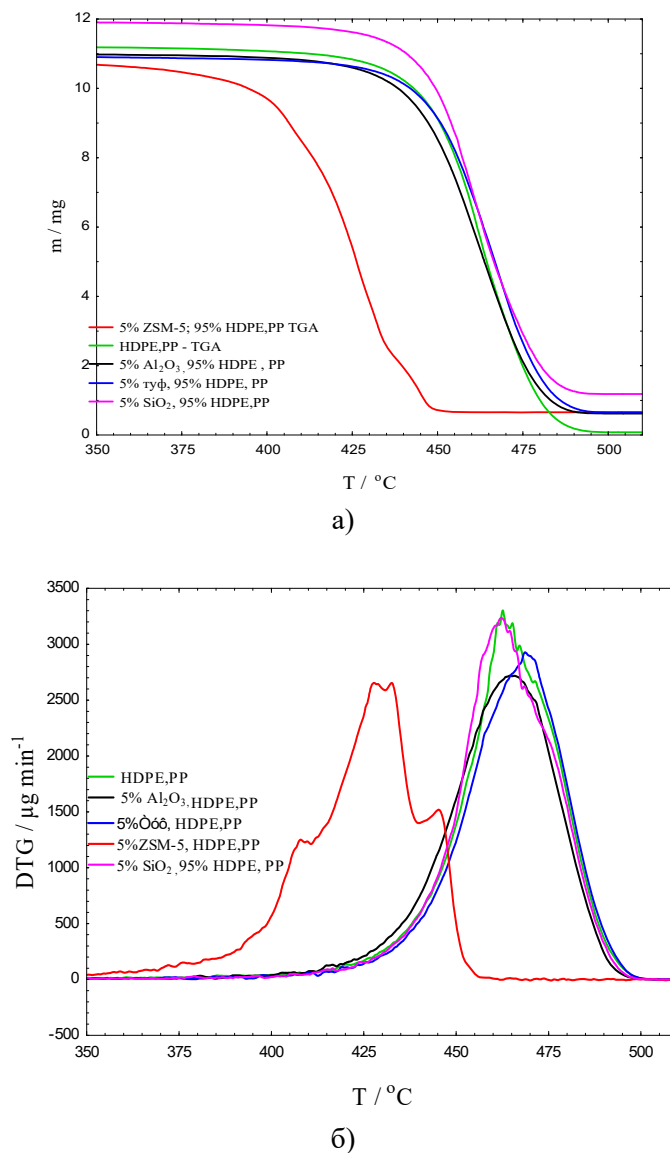
Табела 12. Температура на деградација за термичка пиролиза на полиолефинска смеша при различни брзини на загревање

°C min ⁻¹	3	5	7	10	20	30	50
$T_{on} / ^\circ\text{C}$ (HDPE+PP)	407,4	421,7	423	427,8	434,7	446,6	457,2
$T_{99\%} / ^\circ\text{C}$ (HDPE+PP)	471,4	479,6	485,1	490	502,5	519,3	524,9
$T_m / ^\circ\text{C}$ (HDPE+PP)	447,3	455,2	461,2	463,8	471,2	481,8	492,1

За истите проби на Слика 41-б) прикажани се DTG кривите добиени за различни брзини на загревање, кои меѓусебно се слични. Се забележува дека DTG кривите имаат еден пик, што укажува дека процесот на пиролиза се одвива преку едностепена деградација. Со зголемување на брзината на загревање, температурата на максималната брзина на разградба (T_m) утврдена од DTG кривите, што претставува квалитативен показател на термичката стабилност на смешата, се поместува кон десно (види Табела 12) во интервал

од 440 °C – 500 °C.

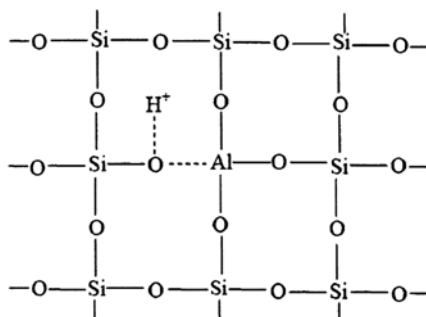
На Слика 42-а и 42-б дадени се TG/DTG профилите за каталитичка деградација со употреба на различни катализатори (ZSM-5, опализиран калциниран бел туф, кварцен песок и Al₂O₃). На истите слики прикажана е и термичката деградација на чистата суровина. Може да се забележи дека значителни промени во температурата на деградација и нејзино драстично намалување има само кај синтетичкиот зеолит ZSM-5.



Слика 42. Каталитичка деградација на полиолефинска смеша со различни катализатори: а) TGA-крива, б) DTG-крива, при загревање од 10 °C min⁻¹

Киселоста на зеолитите силно влијае врз нивната каталитичка активност, поради присуство на Brønsted и Lewis-активните кисели центри. Одличната каталитичка ефикасност на ZSM-5 се должи на неговата силна киселост и уникатната голема внатрешна структура на канали, што помага во одвивање на реакциите на деградација, изомеризација и ароматизација. ZSM-5 катализаторот е многу порозен со специфична дводимензионална структура на пори. Кај него нагласено е присуството на Brønsted

киселите центри, кои ги балансираат негативните полнежи со протони, формирајќи силанолни групи (Si-OH), Слика 43 [113].



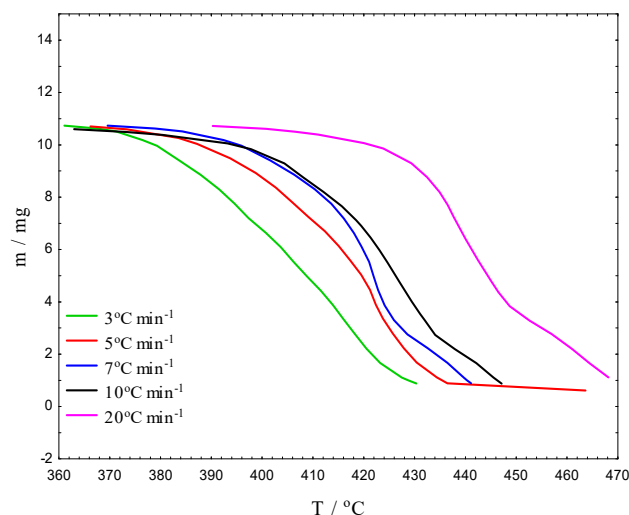
Слика 43. Зеолит со Brønsted активни кисели центри во структурата на решетка

Бројот на присутни алуминиумови атоми е во тесна врска со бројот на кисели центри, односно со силата на катализаторот. Затоа, јачината на киселоста кај зеолитот се зголемува со намалување на соодносот Si/Al [63].

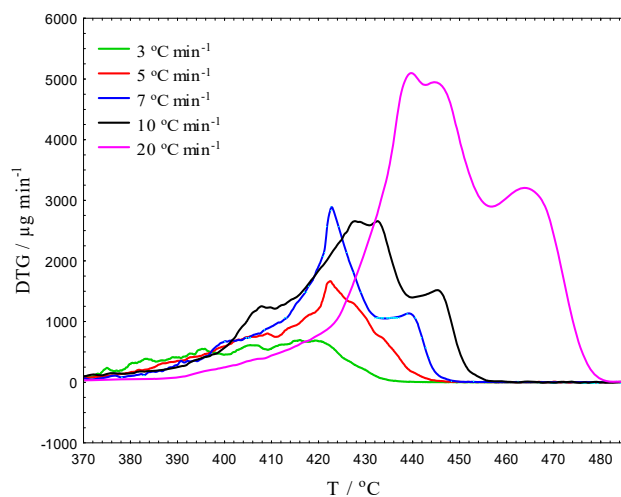
Понатаму, кинетичката студија во оваа теза правена е само со употреба на ZSM-5 катализаторот, заради значајното намалување на температурата на деградација. Во направените експерименти, ZSM-5 се додава во количина од 2%, 5% и 8% од масата на суровината.

Останатите катализатори немаат видливо влијание на температурата на деградација. Причината се должи на повеќе фактори, а основен е контактот со катализаторот. Во нашиот случај имаме контакт на цврст катализатор со полимер во течна фаза во течна фаза, затоа што катализаторот се наоѓа во растопената пластика. Доколку катализаторот е додаден во мали количини и соодносот (пластика/катализатор) < (10:1), контактот меѓу пластиката и површината на катализаторот е мал. Сепак, ZSM-5 катализаторот има најголема специфична површина во споредба со останатите катализатори кои воедно имаат и поголеми димензии од оние на ZSM-5. Од тие причини нема значителна промена во температурата на деградација со другите катализатори. Покрај активна површина, различната големина и распоред на пори, присуство на Lewis-активни кисели центри имаат влијание врз текот на деградациониот процес и температурата на деградација.

На Сликите 44-а) и 44-б) се прикажани TG/DTG профили од каталитичката деградација со 5% ZSM-5, за различни брзини на загревање (3–20 °C min⁻¹). Со цел да се избегне повторување, графички е прикажана само пробата со 5% ZSM-5, како референтна (проба со средна количина катализатор).



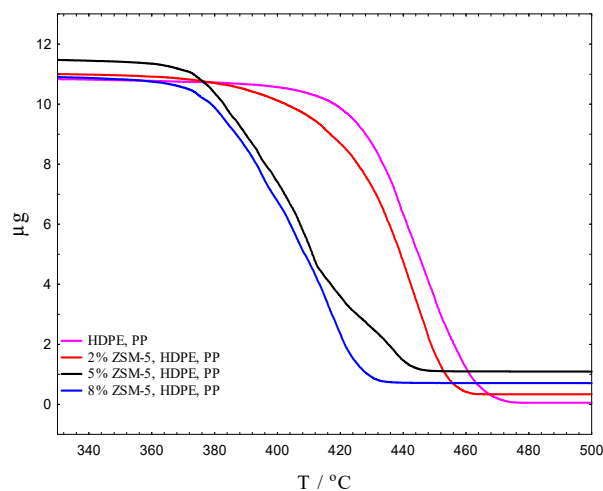
a)



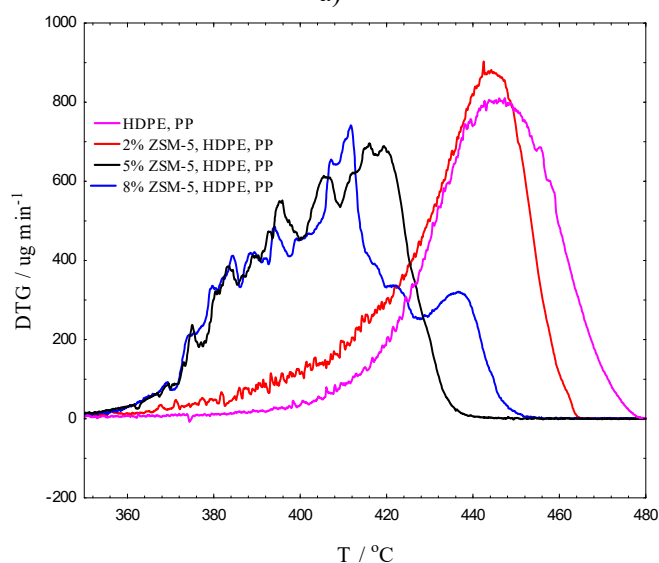
б)

Слика 44. Каталитичка деградација со 5% ZSM-5: а) TGA-крива, б) DTG-крива, при различни брзини на загревање.

На Слика 45 прикажани се TG/DTA профилите од пробите со различна количина катализатор, при константна брзина на загревање ($3 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$), при која што најдобро се регистрираат промените на масата во функција од температурата. Очекувано е поместувањето на кривите кон пониски температури со зголемување на количината катализатор.



а)



б)

Слика 45. а) TGA-крива, б) DTG-крива, при брзина на загревање $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ за различна количина ZSM-5 катализатор и за проба без катализатор

Од сликата се гледа дека чистата полиолефинска смеша има највисока почетна температурата на интензивна деградација, T_{on} . Најниска вредност на T_{on} има пробата со 8% катализатор (Табела 13).

Табела 13. Температура на 5% деградација (T_{on}) на полиолефинска смеша со ZSM-5 катализатор при различни брзини на загревање

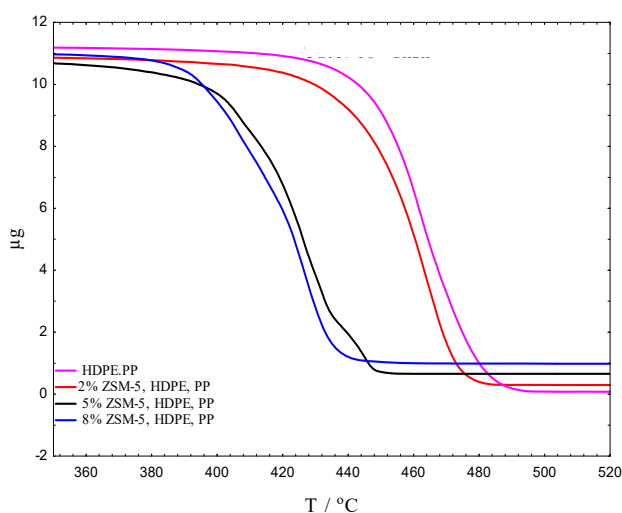
$^{\circ}\text{C min}^{-1}$	3	5	7	10	20
$T_{on} / ^{\circ}\text{C}$ (2% ZSM; HDPE+PP)	385,3	390,5	403,3	417,6	429,7
$T_{on} / ^{\circ}\text{C}$ (5% ZSM; HDPE+PP)	371,3	378,5	384,3	386,6	417,2
$T_{on} / ^{\circ}\text{C}$ (8% ZSM; HDPE+PP)	368,6	373,2	380,9	380,3	413,8

Од прикажаните податоци се гледа дека намалувањето на температурата е различно во зависност од количината на додаден катализатор. При споредба на термичката

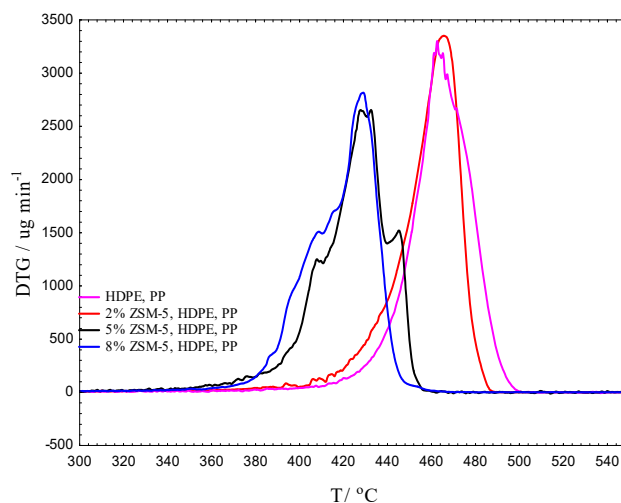
деградација со $T_{on} = 407,4^{\circ}\text{C}$ (Табела 12) со каталитичката, за брзина на загревање $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$, намалувањето на T_{on} е за $\sim 25^{\circ}\text{C}$ за пробите со 2% катализатор, $\sim 35^{\circ}\text{C}$ за оние со 5% и $\sim 40^{\circ}\text{C}$ за пробите со 8% ZSM-5. Со зголемување на брзината на загревање овие температурни разлики се намалуваат (Табела 13). Од добиените почетни температури на деградација на сместа со 2% катализатор може да се заклучи дека: T_{on} се движи во интервал од 385°C до 430°C , односно од 371°C до 417°C за сместа со 5% катализатор и на крај за смешата со 8% ZSM-5, T_{on} се движи од 369°C до 414°C .

Температурата на максимална брзина на разградба (T_m), се утврдува од DTG кривите, Слика 45-б. Со зголемување на брзината на загревање, максималната брзина на разградба се поместува кон повисоки температури. Оваа температура е квалитативен индикатор за термичката стабилност на смешата. Се претпоставува дека ова поместување на температурата е резултат на ограничувањето при преносот на топлина и преносот на маса при повисоките брзини на загревање. Ова ограничување предизвикува различни температури на површината и во јадрото на честичките, формирање на температурен градиент. Кај малите честички овој ефект е помал. На Слика 46 прикажани се TG/DTA профилите на пробите со различна количина катализатор и брзина на загревање од $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Оваа брзина е одбрана затоа што истата се користи при загревање на полушаржниот реактор во кој се одвива процесот на пиролиза.

Поместување на температурата на максимална деградација (T_m) кон пониски вредности се отчитува од DTG кривите (Слика 45-б, 46-б) и очекувано е пробата со 8% катализатор да има најниска T_m (види Табела 14). Ова температурата е во интервал од $411-440^{\circ}\text{C}$, а истата за термичката деградација е во интервал од $447-492^{\circ}\text{C}$ (Табела 12). Така, намалувањата на температурите при каталитичкото деградација се од 35°C до 52°C .



a)



б)

Слика 46. а) TGA-крива, б) DTG-крива, при брзина на загревање 10 °C min⁻¹, за проби со различна количина ZSM-5 и проба без катализатор

Досегашните заклучоци важат и за оваа брзина од 10 °C min⁻¹. Од презентираните податоци се гледа дека зголемувањето на количината катализатор од само 2%, ја намалува температурата на деградација на полеолефинската смеша, што е многу битно од економски аспект на заштеда на енергија. Многу поголемо поместување на температурата има кај примероците со 5% катализатор.

Табела 14. Температура на максимална деградација за каталитичка пиролиза на полиолефинска смеша

°C min ⁻¹	3	5	7	10	20
<i>T_m</i> / °C (2%ZSM; HDPE+PP)	444,3	452,3	455,9	464,2	471,2
<i>T_m</i> / °C (5%ZSM; HDPE+PP)	414,4	423,9	426,3/ 439,5*	429,8/ 445,0*	439,3/ 464,4*
<i>T_m</i> / °C (8%ZSM; HDPE+PP)	411,1	421,4	423,4	426,9	439,9

* Вредноста за „рамото“ на пикот (*T_m*) утврдена е од DTG кривите

Зголемувањето на количината катализатор не дава таков голем ефект за примероците со 8% катализатор, што укажува дека нема економска оправданост за користењето на поголеми количини ZSM-5. Тоа може да се види и од прикажаните табеларни податоци (Табела 13, 14 и 15). Зголемената концентрација катализатор не гарантира и намалувања на температурата на деградација, затоа што бројот на активни центри расте, но се намалува количината на проба која терба да се деградира. Со други зборови, зголемувањето на катализаторот има смисла само до одредена количина.

Во зависност од брзината на загревањето (3-20 °C min⁻¹), процесот на испарување при каталитичката деградација започнува во температурен интервал од 369 – 430 °C (Табела 13) и завршува во интервал од 438 – 497 °C (Табела 15). Слични промени се забележани од повеќе автори кога HZSM-5 или други катализатори, како HAlMCM-41 се користат за пиролиза. Така на пример, додавањето на 10% HAlMCM-41 ја намалува

температурата на почетна загуба на маса за HDPE од 420 °C на 400 °C, но кога 10% од AIMCM-41 и ZSM-5 се додаваат на HDPE, тогаш загубата на маса започнува од 375 °C [124].

Табела 15. Температура на целосна деградација ($T_{99\%}$) на полиолефинска смеша со ZSM-5 катализатор

°C min ⁻¹	3	5	7	10	20
$T_{99\%} / \text{°C (2\% ZSM; HDPE+PP)}$	462,1	462,3	472,4	486,3	497,9
$T_{99\%} / \text{°C (5\% ZSM; HDPE+PP)}$	444,7	454,3	454,3	460,8	476,9
$T_{99\%} / \text{°C (8\% ZSM; HDPE+PP)}$	437,9	439,2	445,9	458,1	476,8

Иако целта на оваа студија не е анализа на механизмот на реакцијата на деградација, треба да се напомене дека присуството на катализатор не влијае само на степенот на деградација, туку и врз механизмот на реакцијата, што јасно може да се види од формата на DTG кривите (Слика 46-б).

3.2.2. МОДЕЛИ И МЕХАНИЗМИ НА КИНЕТИКАТА НА РЕАКЦИЈА ВО ЦВРСТА ФАЗА

Како што веќе напоменавме постојат повеќе методи за анализа на кинетиката на реакција која се одвива во цврста фаза, како што се изотермните, неизотермните и во поново време - комбинираниите. Поделбата на методите е прикажана на Слика 47. Секоја од овие методи има одредени предности и слабости.



Слика 47. Методи за проучување на кинетиката на реакција во цврста фаза [15]

Моделот всушност претставува теоретски, математички опис на она што се случува експериментално. За реакции во цврста фаза, моделот може да опише само одреден тип реакција и истата да ја представи математички со брзински израз. Предложени се повеќе модели за опишување на кинетика на реакциите во цврста фаза. Секако, некои од нив, како што се нуклеација и пораст или оние со геометриски намалувања, не се сосема соодветни за прикажување на процесите на деградацијата на полимерите. Други модели, како оние што се засновани на законот за енергија, се развиени со претпоставка за механизам на нуклеација и пораст на јадрата, без притоа да има преклопување на јадрата при растот. Некои се добиени врз основа на одредени претпоставки за механизмот на реакцијата, а други пак повеќе се емпириски, засновани на математичка анализа на податоците, а помало значење дават на механизмот на реакцијата. Во Табела 16 се прикажани различните модели за анализа на кинетиката на реакција која се одвива во цврста фаза, добиени врз база на податоци од TGA.

Табела 16. Листа на најчесто користени модели [111]

Модел	Диференцијална форма $f(\alpha) = 1/k(d\alpha/dt)$	Интегрална форма $g(\alpha) = kt$
НУКЛЕАЦИОНЕН МОДЕЛИ		
Закон за енергија	$2(\alpha)^{1/2}$	$(\alpha)^{1/2}$
Закон за енергија	$3(\alpha)^{2/3}$	$(\alpha)^{2/3}$
Закон за енергија	$4(\alpha)^{3/4}$	$(\alpha)^{3/4}$
Avrami-Erofejev (A2)	$2(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofejev (A3)	$3(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Avrami-Erofejev (A4)	$4(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-ln(1-\alpha)]^{3/4}$
Prout-Tompkins (B1)	$\alpha(1-\alpha)$	$ln[\alpha/(1-\alpha)]+C^b$
ГЕОМЕТРИСКИ ДОГОВОРНИ МОДЕЛИ		
Договорна површина (R2)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Договорен волумен (R3)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{2/3}$
ДИФУЗИОНИ МОДЕЛИ		
1-D Дифузионен (D1)	$1/2 \alpha$	α^2
2-D Дифузионен (D2)	$[-ln(1-\alpha)]^{-1}$	$[(1-\alpha)ln(1-\alpha)] + \alpha$
3-D Дифузионен-Jander (D3)	$3(1-\alpha)^{2/3}/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein (D4)	$3/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$	$[1-(\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}]$
МОДЕЛИ СО ПРЕТПОСТАВЕН РЕД НА РЕАКЦИЈА		
Нулти ред (F0/R1)	1	α
Прв ред (F1)	$1-\alpha$	$-ln(1-\alpha)$
Втор ред (F2)	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
Трет ред (F3)	$(1-\alpha)^3$	$0,5[(1-\alpha)^{-2}-1]$

3.2.2.1. Неизотермни, методи со слободен модел (model-free methods)

Познавањето на кинетичките параметри е од суштинско значење кога се дизајнира реакторот и се оптимизираат процесните услови. Добиените податоци од TGA на пробите со и без катализатор, мерени под неизотермни услови, се искористени за определување на кинетичките параметри A , E_a , и $f(\alpha)$ или $g(\alpha)$. Со помош на кинетичките параметри може да се прават симулации кои за индустриски цели се многу важни. Така на пример, преку симулации во изотермни услови се користење на не-изотермни

податоци, може да се направи комплетната пресметка на кривата: степен на конверзија–време за дадена температура (наречена изотермно „предвидување“). Важен аспект од користењето на ваквите симулациите во индустријата е немање потреба од никакви познавања и претпоставки за механизмот на реакцијата, доколу се користи метод на слободен модел.

Методите кои го користат изразот (7) за определување на $f(\alpha)$ се нарекуваат диференцијални методи, додека оние кои го користат изразот (11) за определување на $g(\alpha)$, се познати како интегрални методи [125]. Доколку за определување на кинетичките параметри се користат повеќе TG анализи, изведени при различни брзини на загревање, тогаш се користат таканаречени **изо-конверзиони (анг. *iso-conversional*)** методи што припаѓаат на групата на „слободни модели“ (анг. *model free*) методи. Овие методи користат неизотермните податоци, добиени од TG експериментите направени со различни брзини на загревање. Ваквите методи може ефективно да се применуваат за сите или за специфични кинетички податоци. Тие претпоставуваат дека моделот на кинетиката на реакција е ист за сите брзини на загревање, за дадена вредност на степенот на конверзија (а не во целиот температурен интервал во кој се одвива реакцијата). Според овие методи брзината на хемиската реакција е само функција од температурата за константен степен на конверзија. Анализата на добиените зависности дава индикации за промените во механизмот на реакцијата [126].

Овие методи претставуваат корисни алатки за анализа на кинетиката во цврста фаза. Сепак, тие имаат и некои недостатоци, особено во однос на повторливост. Имено, за време на TG експериментот при различни брзини на загревање доаѓа до различна флукуација на добиените вредности, што пак предизвикува зголемување на експерименталните грешки. Затоа експериментите правени под неизотермни услови, мора да се изведат при идентични експериментални услови (маса и големина на честичи на примерокот, тип и проток на гас). Променлива може да е само брзината на загревање, па за таа цел мерењата се препорачува да се прават при мали брзини на загревање, со цел добивање резултати со минимални отстапувања.

Сепак, не сите методи на слободни модели припаѓаат на групата изо-конверзиони методи. На пример, Kissinger методата припаѓа на ова група, но не е изо-конверзиона метода, заради тоа што енергијата на активација не се пресметува за различни константни степени на конверзија, туку се претпоставува дека енергија на активација е постојана величина [127].

Големата предност на овие методи при пресметувањето на кинетичките параметрите е нивната едноставност и избегнување на грешката од изборот на одреден реакционен модел. Во основата на овие методи е тоа што брзината на претворба (конверзијата) е функција само од температурата, за секој степен на конверзија (α). Затоа, овие методи даваат повеќе вредности за енергијата на активација како функции на соодветните степени на конверзија, α [128].

Неколку различни методи, наведени подолу се користат за анализа на добиените податоци од TGA.

I. Метод на Flynn – Wall – Ozawa (FWO)

Овој модел претставува интегрален изо-конверзионен метод [129, 130, 131]. Методите на Ozawa, Flynn и Wall се меѓу првите во серијата на традиционални интегрални изо-конверзионни методи. Тие прават замена на температурниот интеграл со грубо приближување кон функцијата на Doyle. Може да се каже дека интегралните методи може да се применат и на диференцијални податоци, но тие ќе мора да бидат интегрирани нумерички. За разлика од нумеричкото диференцирање, нумеричката интеграција не дава такви резултати што може да ги направи интегралните методи погодни за било кој тип на експериментални податоци [132].

Пресметката на енергија на активација (E_a) се прави од линеарната зависност на графикот: природен логаритам од брзина на загревање ($\ln \beta_i$) наспроти $1/T_{\alpha i}$, за одредена вредност на степенот на конверзија α и различни брзини на загревање, преку изразот:

$$\ln \beta_i = \ln \frac{E_a A_\alpha}{R g(\alpha)} - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT_{\alpha i}} \quad (12)$$

каде $g(\alpha)$ е константна за дадена вредност на степенот на конверзија. Дадените индекси i и α ја означуваат соодветната вредност на брзината на загревање и соодветната вредност на степенот на конверзија. Енергијата на активација се пресметува од наклонот на добиената линеарна зависност $-1,052 E_a / R$. Отсечокот на правата претставува комбинација од изразот на интегрална форма на реакциониот модел $g(\alpha)$, енергијата на активација E_a , и фреквентниот факторот A .

II. Метод на Kissinger–Akahira–Sunose (KAS)

Овој метод спаѓа во истата група како и претходниот, FWO метод [131] и се базира на следниов израз:

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha i}^2} \right) = \ln \frac{RA_\alpha}{E_a g(\alpha)} - \frac{E_a}{RT_{\alpha i}} \quad (13)$$

KAS методот е многу сличен со метод на Кисинџер (Kissinger). Главната разлика се состои во измерените вредности на термодинамичката температура. Методот на KAS ја користи термодинамичката температура ($T_{\alpha i}$) за секој степен на конверзија, наместо температурата на максимална брзина на загуба на маса (T_m) што се користи при пресметките кај методот на Кисинџер. Енергијата на активација за дадена вредност на степенот на конверзија α , може да се добие без претходни прецизни знаења за механизмот на реакцијата. Всушност E_a се добива од дијаграмот на природниот логаритам на брзината на загревање, $\ln (\beta_i / T_{\alpha i}^2)$, наспроти $1 / T_{\alpha i}$. Нагибот на правата е даден со изразот (13), од кој се пресметува енергијата на активација $-E_a / R$.

III. Метод на Friedman

Првата диференцијална изо-конверзиона постапка која ги обработува не-изотермните податоците, со цел да се добие кинетиката на реакцијата е предложена од Friedman (1960 година). Едновремено е промовиран и методот на слободен модел на Ozawa [133], како и на Flynn и Wall [134, 135]. Трансформираниот изо-конверзионен метод, или диференцијалниот Friedman метод, не користи математички приближувања. Наместо тоа, овој метод ја користи определената брзина на реакција во еквивалентната фаза за различни брзини на загревање [136].

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln(\beta \left(\frac{dx}{dT} \right)) = - \frac{E_a}{TR_{\alpha,i}} + \ln Af(\alpha) \quad (14)$$

каде: индексот (i) ја претставува брзината на загревање, а $T_{\alpha,i}$ е температурата за соодветната брзина на загревање за која е постигнат степен на конверзија α . Така, ако експериментите се изведувани со различни линеарни брзини на загревање β , тогаш $f(\alpha)$ ќе биде константна за фиксен степен на конверзија α . Најчеста претпоставувана форма на деградација на полимерите/пластиката е реакцијата во цврста фаза, која е прикажана со изразот (7), па така, изразот (14) ќе го добие обликот:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln A(1-\alpha)^n - \frac{E_a}{TR_{\alpha,i}} \quad (15)$$

За одредена вредноста на степенот на конверзија α , вредноста на E_a се определува од наклонот на правата, од графикот $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha}$, наспроти $1/TR_{\alpha,i}$. Потоа, од десната страна на изразот (15) се добива:

$$\ln A(1-\alpha)^n = \ln A + n(1-\alpha) \quad (16)$$

Следен чекор е од изразот (16) да се добие вредноста за $\ln A(1-\alpha)^n$ од графичката зависност: константен степен на конверзија - различни брзини на загревање наспроти $\ln A(1-\alpha)$ која дава права чиј наклон е всушност редот на реакција n [137].

Голема предност на изразот (16) е неговата примена не само за линеарни брзини на загревање, туку и за било која температурна програма. Особено, овој израз е применлив и за актуелната температура на примерокот, која може да отстапува од претходно поставената неизотермна или изотермна програма, бидејќи термичкиот ефект на процесот индуцира самозагревање или самоладење на примерокот. Методот најдобро се применува на диференцијални податоци, како оние од преносот на топлина од диференцијално скенирачката калориметрија (DSC). Примената на методата врз експерименталните податоци од интегрален тип, како податоците за загуба на маса од TG анализа, откриваат важен недостаток. Овој недостаток е предизвикан од потребата за користење нумеричко диференцирање за одредувањето на da/dt , при што доаѓа до нагласување на постоечките отстапувања во експерименталните податоци на мерењата. Од тие причини, нумеричкото диференцирање мора да се комбинира со „подесување“ на податоците. Ова мора да биде изведено со големо внимание бидејќи може да дојде до систематска грешка во (смената) подесувањето на податоците и на крај таа грешка да се

појави и во добиените вредностите на кинетичките параметри [132].

IV. Метод на Kissinger

Овој метод овозможува добивање на кинетички параметри за реакцијата во цврста фаза, без претходно познавање на механизмот на истата [138]. Kissinger развил не-изотермен, метод на слободен модел, кој не е изо-конверзионен. Тој претпоставил дека $n(1-\alpha_m)^{n-1}$ е независен од брзината на загревање (β) со приближно единечна вредност за реакцијата (прв ред на реакција) [137]. При пресметката на кинетичките параметри, нема потреба од пресметување на E_a за секоја вредност на степенот на конверзија бидејќи се претпоставува дека енергијата на активација не се менува, односно има константна вредност со промената, зголемувањето на степенот на конверзија. Според овој метод, максимална брзина на хемиската реакција се постигнува со зголемување на температурата на реакцијата [23]. Степенот на конверзија кој одговара на максимумот на пикот од DTG кривата со температурата T_m , е константен за различни брзини на загревање. Кинетичките параметри се наоѓаат според дадениот израз:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_m} \quad (17)$$

Овој метод овозможува да се добие вредноста на енергијата на активација од графичката зависност на $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ наспроти $1/T_m$, за серија експерименти со различни брзини на загревање (β). Вредноста на E_a се добива од наклонот еднаков на $-\frac{E_a}{R}$, додека фреквентниот фактор A од одсечокот еднаков на $\frac{AR}{E_a}$.

V. Динамички (Dynamic) метод

Кинетичките параметри според овој метод се наоѓаат од графичката зависност $\ln(\beta)$ наспроти $1000/T_m$ за серија експерименти со различни брзини на загревање (β) [139]. Динамичкиот метод спаѓа во истата група со методот на Kissinger и наликува на него, со таа разлика што зависноста $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ е заменета со $\ln(\beta)$. Фреквентниот фактор се пресметува од изразот (3) чија вредност не е сосема константна, и според теоријата на судир таа зависи од $T^{0.5}$. Ако брзината на загревање е $\beta = \frac{dT}{dt}$ тогаш:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A_0}{\beta} T^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (18)$$

Доколку со покачување на температурата при константна брзина на загревање, степенот на конверзија се приближува со неговиот соседен, при било која загуба на маса, тогаш со диференцирање на изразот (16) се добива:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \left[n(1-\alpha)^{-1} \left(-\frac{d\alpha}{dT}\right) + \left(\frac{E_a}{RT^2}\right) + \frac{1}{2} T^{-1} \right] \quad (19)$$

Изразите (20) и (21) ги даваат изразите за пресметка на E_a и редот на реакцијата n :

$$n = \frac{\beta \left(\frac{d^2\alpha}{dT^2} \right) / \frac{d\alpha}{dT} \cdot \left(\frac{E_a}{RT^2} \right)^{-\frac{1}{2}} T^{-1} (1-\alpha)}{\frac{d\alpha}{dT}} \quad (20)$$

$$E_a = -RT \ln \left[\frac{\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)}{A_0 T^{\frac{1}{2}}} (1-\alpha)^n \right] \quad (21)$$

Ако е определен фреквентниот фактор A_0 , тогаш со нумеричко решавање користејќи ги изразите (20) и (21) може да се определат редот на реакцијата и енергијата на активација. Доколку $\frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0$, од изразот (19) за максимална брзина на деградација, се добива изразот (22):

$$\ln \beta = \ln A_0 + \frac{3}{2} \ln T_m - \ln \left(\frac{E_m}{RT_m} + \frac{1}{2} \right) - \frac{E_m}{RT_m} \quad (22)$$

Каде E_m е енергијата на активација при максимална брзина, а $\ln A_0$ може да се пресмета од добиената вредност за енергијата на активација и одсечокот на правата [139, 137].

3.2.2.2. Методи на неизотермни модели со фитинување (model-fitting methods)

Во оваа група методи постојат различни модели кои се погодни за подесување, фитинување (анг. fitting) на добиените експериментални податоци, кои најдобро статистички се вклопуваат со претходно избран теоретски модел. На ваков начин, понатака може да се пресметаат кинетичките параметри- енергијата на активација, фреквентниот фактор и редот на реакција. Постојат два типа на вакви модели и тоа:

- Методи на изотермни модели (конвенционални методи), кои се идентични на оние за кинетика во хомогена фаза. Кај овие модели се користење на правилото на фитинување, погоре објаснето, прво се определува брзинската константа (k), а потоа се прави фитинување за да се определат специфичните кинетичките параметри како E_a , A и n [111].
- Методи на неизотермни модели, кои се употребуваат од многу порано и се уште продолжува нивната интензивна употреба за кинетиката во цврста фаза. Во понатамошниот текст ќе се анализираат само овие методи, од причина што TG анализите за катализирана и некатализирана деградација се направени под неизотермни услови.

Овој тип модели, поради нивната едноставност, често се користени за моделирање на кинетиката на пиролиза на полимери и пластичен отпад. Предложени се повеќе методи, но сите во основа се базираат на подесување на експерименталните податоци со некоја конверзиона функција, позната уште како кинетички модел, кој е поврзан со степенот на конверзија и брзината на хемиската реакција. Кинетичките модели се математички функции добиени врз одредени физичко-геометриски

претпоставки во однос на обликот на реактантите и движечката сила на реакцијата. Меѓутоа, примената на вакви модели врз реални системи има некои ограничувања и тоа: кинетичките модели се направени врз строги претпоставки кои не може да се исполнат во вистинските процеси и секоја листа на модели е нецелосна. Според ова, постои можност испитуваниот процес да не е соодветно опишан преку било кој предложен модел од понудената листа [140]. Во суштина, овие методи кои се користат за кинетичка анализа на некој процес се состојат од подесување на експерименталните податоци со серија теоретски кинетички модели. Тие претставуваат алгебарски функции кои ја рефлектираат врската помеѓу брзината на хемиската реакција и степенот на конверзија, а може да бидат поврзани и со механизмот на реакцијата. Моделот, кој ќе обезбеди најдобри линеарни совпаѓања, обично се смета за точен, вистински, за потоа од него да се добие вредноста на E_a од наклонот на правата [141]. Овие модели исто така ја користат Арениусовата равенка. Добиената вредност за E_a зависи само од температурата Таа е средна вредност од сите степени на конверзија, иако истата може да се менува со степенот на конверзија. Освен тоа, при неизотермни услови се користи една брзина на загревање, која не може да биде доволна за добивање на точната вредност на E_a при анализа на кинетичките параметри. Како резултат на ова, кинетичкиот триплет што произлегува од овој модел, може да се каже дека е многу несигурен и не може да се спореди со кинетичкиот триплет добиен од модел користен при изотермни услови [142]. Така, користењето на овие методи не се препорачува и истите се критикуваат, бидејќи [111]:

- тие претпоставуваат константен кинетички триплет (A , E_a и модел).
- вклучуваат подесување на три параметри (A , E_a и модел) кои се определени од едно мерење (на пример, при една брзина на загревање).
- вклучуваат една брзина на загревање, што не е секогаш доволно за утврдување на кинетиката на реакција.

И покрај овие значителни недостатоци, овие методи заради едноставноста и добрите фитивања на експерименталните податоци, во пракса сеуште се користат како прва опција при тестирањето на моделот за n -ти ред на реакција (принцип на итерација – проба и грешка) [112].

I. Coats – Redfern (CR) метод

Овој често користен интегрален метод го вклучува механизмот на термичка деградација [143]. За правилно определување на вистинскиот ред на реакцијата, според овој метод, прво се прават повеќе различни претпоставки за редот на реакцијата, а потоа се споредува добиената линеарна зависност од секоја претпоставка (за секој претпоставен ред на реакција, n). Во основата на оваа метода е намалување на разликата меѓу експериментално добиените вредности и пресметаните податоци за една брзина на реакција. Најважниот чекор кај овие методи е идентификување на соодветен модел [111]. Потоа од неизотермните податоци, како што објаснивме, треба да се определат трите кинетички параметри (A , E_a и моделот). Оваа постапка на почетокот е често

користена за кинетичката анализа на реакцијата во цврста фаза, но нејзиното користење продолжува до денес [144].

Coats-Redfern (CR) [145] методот многу се користи за проучување на кинетиката на пиролиза и анализа на кинетичките параметри. Со интегрирање на изразот (7), диференцијалната форма на брзинскиот израз при неизотермна услови, се добива изразот (21):

$$\left(\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)}\right) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (23)$$

Бидејќи интегралот не дава егзактна вредност, $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ може да се изрази како асимптотска серија и со негова интеграција, занемарувајќи го повисокиот ред, се добива:

$$\left(\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)}\right) = \frac{ART^2}{\beta E_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}}\right] \quad (24)$$

Равенките кои ги користи овој метод за пресметување на кинетички параметри дадени се подолу. Вредноста на E_a за константна брзина на загревање, може да се добие од равенката за било која функција $g(\alpha)$:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a}\right] - \frac{E_a}{RT}\right] \quad (25)$$

Изразувајќи го изразот (24) во логаритамска форма за ред на реакција $n \neq 1$:

$$\ln\left(-\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a}\right] - \frac{E_a}{RT}\right] \quad (26)$$

Со цел поедноставување на пресметките и претпоставка на реакција од прв ред ($n = 1$), изразот (24) може да се претстави како:

$$\ln\left(-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a}\right] - \frac{E_a}{RT}\right] \quad (27)$$

$\ln\left(-\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right)$ или $\ln\left(-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right)$ наспроти $1/T$ всушност е $-\frac{E_a}{R}$, а оттука може да се пресмета енергијата на активација. Изразот $\ln\left[\frac{AR}{\beta E_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a}\right]\right]$ во изразот (26) и (27) во суштина е константен, па според тоа фреквентниот фактор (A) може да се добие, ако се земе најдената температура на која $w_t = \frac{(w_o + w_f)}{2}$ и отсечокот на правата од која е утврдена E_a [146]. Ознаките w_t , w_o и w_f ја претставуваат загубата на маса за некое време t , на почетокот и на крајот од TGA.

3.2.2.3. Пресметка на кинетички параметри со користење на неизотермни методи на слободни модели (анг. model-free methods)

Кога се користат овие методи, енергијата на активација се пресметува независно од моделот на кинетиката на реакција, па за пресметката нема потреба од претпоставен модел. За разлика од ова, за пресметка на фреквентниот фактор треба да се направи претпоставка на кинетичкиот модел. Овие методи имаат потреба од експериментални

податоци за повеќе брзини на загревање, па затоа тие понекогаш се наречени методи со повеќе (мулти) криви [147].

I. Изоконверзионни методи

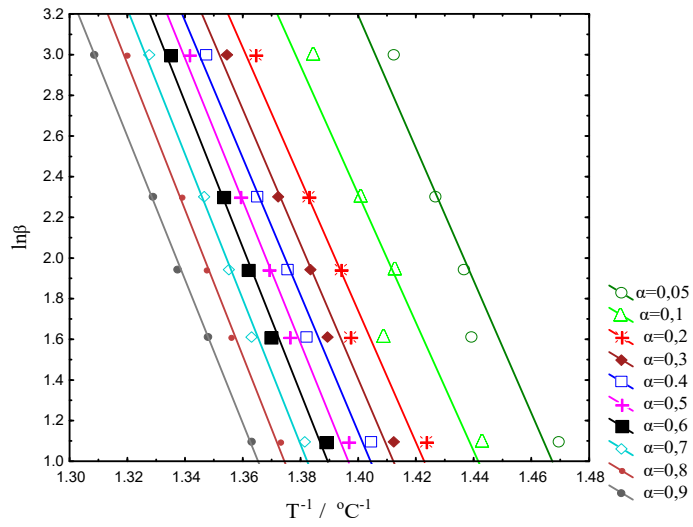
Како најпопуларни методи кои подолу се прикажани и пресметани според ASTM E698, се двете интегрални методи предложени од Flynn–Wall –Ozawa (FWO), Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) и диференцијалната метода на Friedman (FR), познати како конвенционални методи. Според принципот на кој се засноваат изо-конверзионите методи, брзината на хемиската реакција за константен степен на конверзија е само функција од температурата.

i. Метод на Flynn–Wall–Ozawa (FWO)

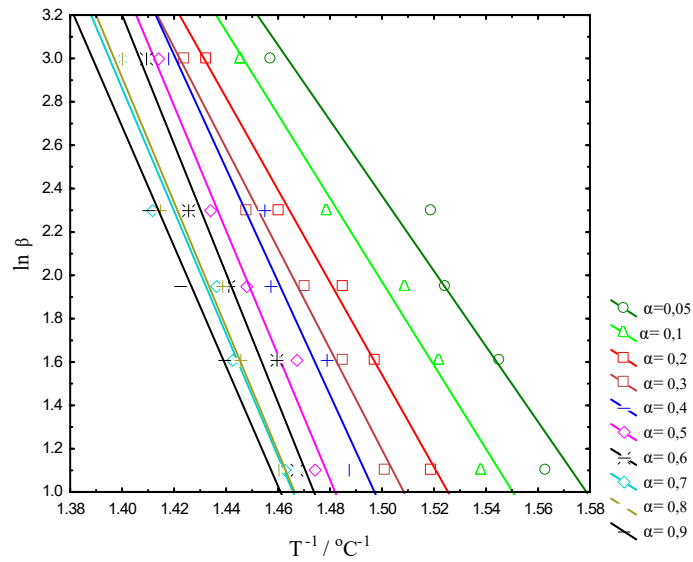
Од добиените TGA податоци, користејќи го методот FWO се пресметува енергијата на активација за избрани фиксни степени на конверзија во интервал од $\alpha = 0,05 - 0,9$. На овој начин се добива серија на вредности за E_a и коефициентот на регресија R^2 од графикот на $\ln(\beta)$ наспроти $1/T$, со наклон $1,052 E_a/R$ (Слика 48-а и 48-б). Од сликата очигледно е дека наклонот на линеарната зависност е директно пропорционален со енергијата на активација, чија вредност се добива за различни брзини на загревање, а фиксен степен на конверзија. Ако енергијата на активација има иста вредност за различни вредности на степенот на конверзија, може да се тврди дека реакцијата се одвива во една фаза. Инаку, промената во енергијата на активација со зголемување на конверзијата е доказ дека процесот е повеќефазен. Овој метод за пресметка на E_a ја користи равенката (12).

На графикот (Слика 42-а) за чиста полиолефинска смеса од HDPE и PP, прикажана е промената на конверзија со температурата во секој момент, за различни брзини на загревање од 3 до 20 °C min⁻¹. На Слика 48-б, 42-в и 48-г е прикажана истата зависност, но за каталитичка деградација и тоа во присуство на 2%, 5% и 8% ZSM-5 катализатор. Брзините на загревање на 30 и 50 °C min⁻¹ не се земаат предвид при утврдувањето на E_a , бидејќи не се во согласност со ASTM стандардите, затоа што ниските брзини на загревање даваат попрецизни кинетичките параметри.

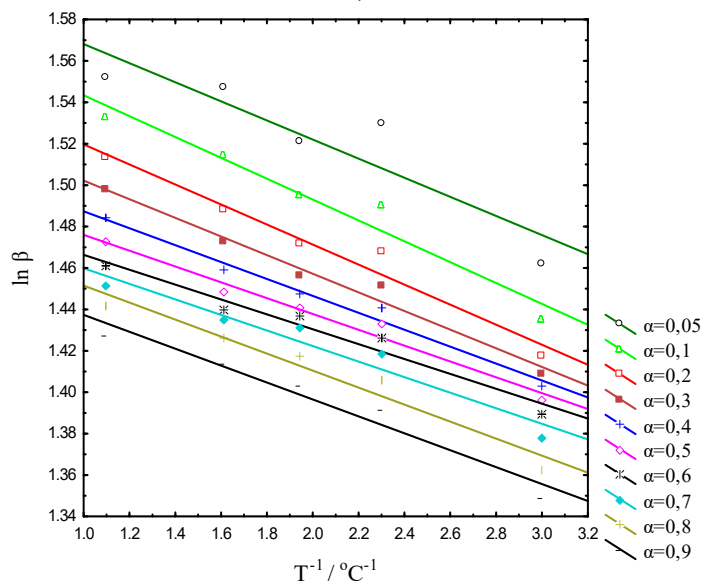
Препораките на ASTM тест методата за определување кинетика на деградација со помош на TGA (E 1641-1699), слична со методата определена со стандардот ISO 11,358-2, па според нив за добивање точни кинетички параметри брзината на загревање треба да е од 1 до 10 °C min⁻¹ [166]. Од тие причини, TG анализите се направени со брзини на загревање 3, 5, 7, 10 и 20 °C min⁻¹. Брзината од 20 °C min⁻¹ не е според препораките на ASTM методата, но сепак при пресметките се земаат и овие податоци затоа што, како што утврдивме, нема значајни отстапувања од линеарноста при користењето и на тие податоци.



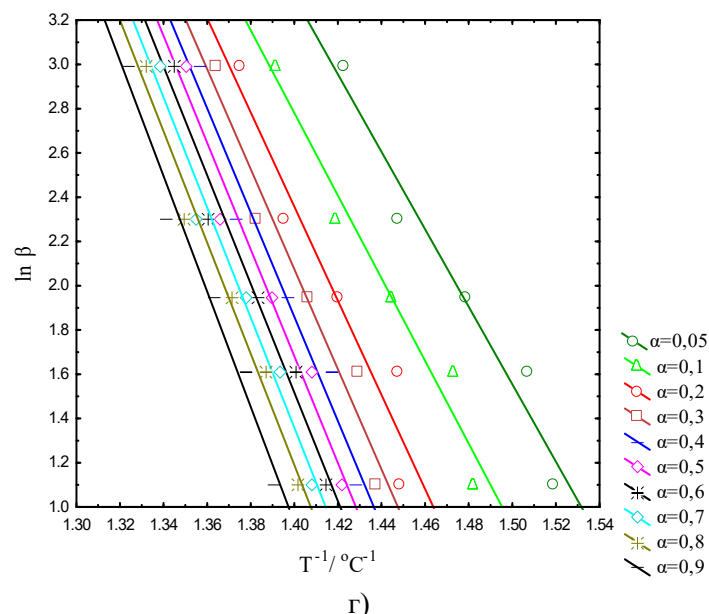
a)



b)



B)



Слика 48. Зависност $\ln \beta - 1/T$ според FWO методот на различни степени на конверзија α за смеша од а) HDPE и PP б) 2% ZSM-5; HDPE и PP в) 5% ZSM-5; HDPE и PP и г) 8% ZSM-5; HDPE и PP

Од Слика 48 се гледа дека се добиваат добри линеарни зависности од експерименталните податоци. Коэффициентите на корелација за оваа кинетичка анализа имаат вредности $R^2 > 0,95$ што укажува дека претпоставката за реакција од прв ред е прифатлива. Пресметаните квадрати на коэффициентите на корелација (R^2), добиени од соодветните линеарни зависности, се прикажани во Табела 17, и се во опсег од 0,951 до 0,997.

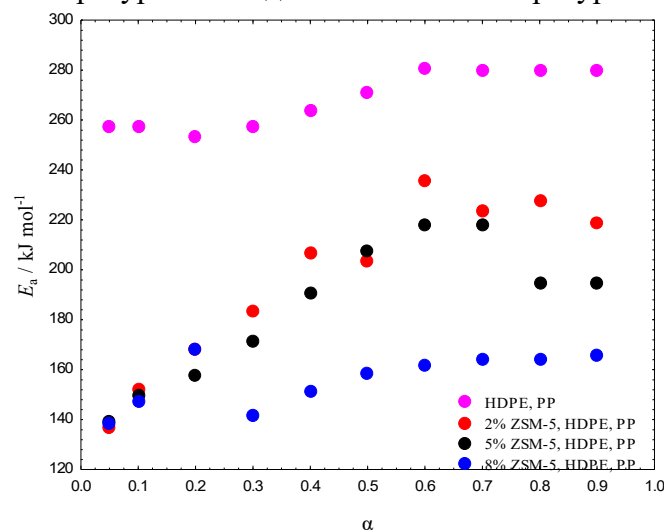
Табела 17. Добиени вредности за од E_a и R^2 за чиста смеша од HDPE + PP и смеша со ZSM-5 катализатор утврдени според FWO метод

α	HDPE, PP		2% ZSM-5 HDPE, PP		5% ZSM-5 HDPE, PP		8% ZSM-5 HDPE, PP	
	E_a kJ mol ⁻¹	R^2	E_a kJ mol ⁻¹	R^2	E_a kJ mol ⁻¹	R^2	E_a kJ mol ⁻¹	R^2
0,05	257,65	0,951	137,13	0,954	139,33	0,794	138,34	0,959
0,1	257,74	0,975	152,27	0,975	149,75	0,949	147,49	0,962
0,2	253,61	0,991	168,27	0,992	158,21	0,961	168,26	0,959
0,3	257,64	0,994	183,18	0,988	171,46	0,971	141,43	0,990
0,4	263,52	0,994	206,49	0,954	190,59	0,978	151,77	0,985
0,5	271,29	0,996	203,33	0,969	207,35	0,977	158,67	0,985
0,6	280,94	0,996	235,53	0,969	217,93	0,960	161,78	0,982
0,7	279,68	0,997	223,51	0,958	217,73	0,951	164,17	0,978
0,8	280,13	0,997	227,61	0,974	194,77	0,959	164,06	0,974
0,9	279,98	0,996	218,54	0,976	194,92	0,953	165,99	0,970
просек	268,22		195,58		184,21		159,52	

Во истата табела прикажани се и добиените вредности на E_a за различни степени на конверзија α . Вредностите на E_a за чистата полиолефинска смеша од HDPE-PP, се во интервал од 257,6 kJ mol⁻¹ до 280,9 kJ mol⁻¹ со просечна вредност од 268 kJ mol⁻¹. За разлика од овие вредности, E_a на полиолефинската смеша со 2% катализатор е во

интервал од 137 kJ mol^{-1} до $235,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ со просечна вредност од $195,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Останатите вредности на E_a за сместа со 5% се во интервал од $139,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ до $217,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, за смешата со 8% катализатор се во интервал од 138 kJ mol^{-1} до 166 kJ mol^{-1} . Просечните вредности на E_a за овие примероци е 184 kJ mol^{-1} за смешата со 5% односно 159 kJ mol^{-1} за онаа со 8% катализатор.

Вредностите од Табела 17 укажуваат на значајно влијание на катализаторот врз енергијата на активација. Така просечната вредност на E_a од 268 kJ mol^{-1} се намалува до $159,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ со додавање на ZSM-5. Синтетичкиот зеолит ZSM-5 има силни кисели Bronsted активни центри, чиј број игра клучна улога во каталитичката деградација, Овие активни центри тесно се поврзани со присуството на Al во рамките од зеолитот. Зголемување на концентрацијата на Al, резултира со зголемување на број на кисели активни центри [23]. Затоа, односот Si/Al игра клучна улога во примената на овој синтетички зеолит како катализатор, а високата содржина на силициум во зеолитите со однос на Si/Al поголема од пет, како што е и синтетичкиот ZSM-5, ги прави овие зеолити отпорни на високи температури и погодни за високотемпературна пиролиза [27].



Слика 49. Вредности за енергијата на активација пресметана по FWO метод за чиста смеса од HDPE + PP и смеса со 2%, 5% и 8% ZSM-5 катализатор

Податоците од Табела 17 и Слика 49 покажуваат дека енергијата на активација се менува со менување на степенот на конверзија. За чистата полиолефинска смеса, на почетокот вредностите на E_a се речиси константни за појдовните вредности на α . Вредности на E_a за смесите со катализатор за разлика од тие на чистата смеса малку варираат, па варијацијата во вредноста на E_a за чистата полиолефинската смеса изнесува $23,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, за пробата со 2% катализатор е $98,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, за таа со 5% е 78 kJ mol^{-1} и за онаа со 8% катализатор изнесува 28 kJ mol^{-1} . Овие промени на вредностите на E_a со текот на реакцијата се должат на сложените процеси, кои се одвиваат при реакцијата во цврста фаза. Најчестите објаснувања за променливите вредности на енергија на активација се должат на следното [147]:

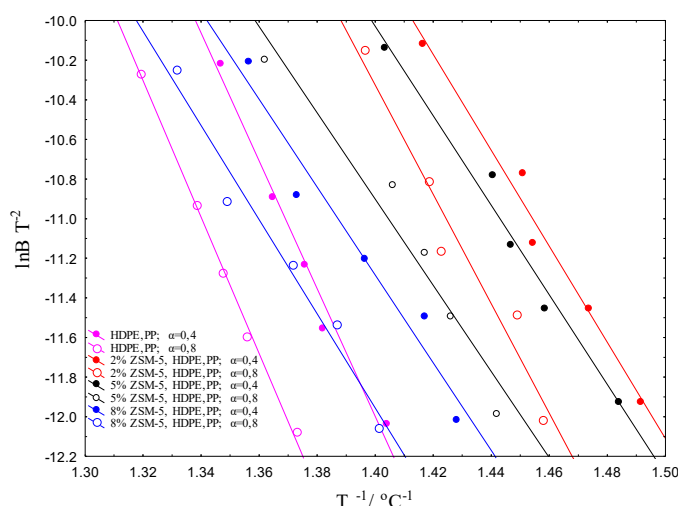
- сложеноста на процесите кои се одвиваат при деградација на полимерите,
- процеси кои се одвиваат во повеќе етапи (топење или рекристализација за време

на реакцијата),

- неусогласени процесни променливи или неточни претпоставки во пресметките,
- реверзибилност на актуелниот механизам на реакцијата,
- реакции кои се комплицираат од ограничената брзина на дифузија.

ii. Метод на Kissinger–Akahira–Sunose (KAS)

Кинетичките параметри, користејќи ги податоците од термогравиметриската анализа, се пресметани и со KAS методот. Со користење на KAS методот енергијата на активација се пресметува графички според изразот (11), од линеарната зависност на $\ln(\beta/T^2)$ наспроти $1/T$, за одбрани фиксни степени на конверзија. Избраните вредности на α се во опсег (0,05-0,9). Според овој метод за избрани фиксни α , за сите употребени брзини на загревање, се наоѓа соодветната температура. Графичкиот приказ на добиените зависимости $\ln(\beta/T^2)$ наспроти $1/T$, за сите проби со и без катализатор не се прикажани поради големата сличност со оние од FWO методата. Затоа на Слика 50, на еден график прикажани се KAS зависностите, но само за случајно избрани степени на конверзија, $\alpha = 0,4$ и $\alpha = 0,8$, за сите анализирани проби.



Слика 50. Зависност $\ln\beta/T^2 - 1/T$ според KAS метод за α (0,4 и 0,8) на чиста и смеша со 2%, 5% и 8% ZSM-5 катализатор

Добиените наклони на правите (Слика 50) се различни во зависност од количината додаден катализатор. Сличен наклон имаат пробата без катализатор и онаа со 2% ZSM-5, но овој наклон се разликува од наклонот за пробите со 5% и 8% катализатор. Ова е очекувано затоа што и обликот на TG кривите (Слика 46) покажува ваква сличност.

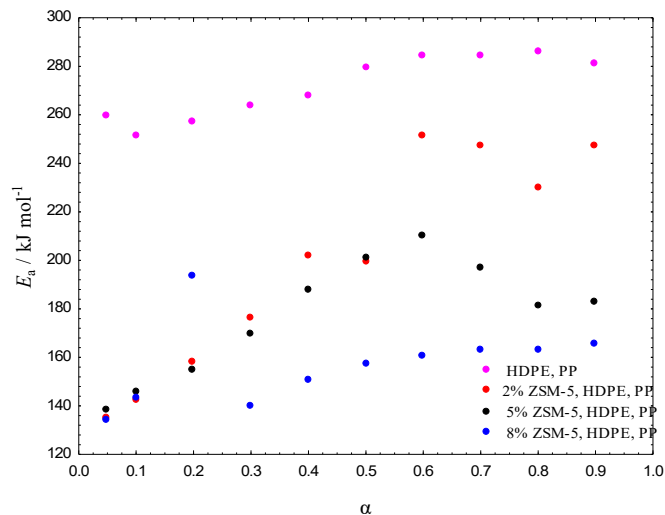
Пресметаните вредности за E_a и коефициентите на корелација (R^2) по метод на KAS се прикажани во Табела 18. Квадратите на коефициентите корелација што одговараат на линеарните делови од кривата на деградација се поголеми од 0,95; што укажува дека добиените вредности за енергиите на активација се веродостојни.

Табела 18. Добиени вредности според KAS метод на E_a и R^2 за чиста и смеша со ZSM-5 катализатор

α	HDPE, PP		2% ZSM-5 HDPE, PP		5% ZSM-5 HDPE, PP		8% ZSM-5 HDPE, PP	
	E_a kJ mol ⁻¹	R^2	E_a kJ mol ⁻¹	R^2	E_a kJ mol ⁻¹	R^2	E_a kJ mol ⁻¹	R^2
0,05	259,51	0,908	135,30	0,950	138,12	0,800	134,23	0,952
0,1	251,05	0,946	142,05	0,963	146,00	0,940	143,59	0,956
0,2	257,32	0,960	158,17	0,965	154,50	0,960	193,48	0,980
0,3	263,90	0,977	176,28	0,973	169,32	0,975	139,73	0,983
0,4	268,08	0,983	201,62	0,978	188,04	0,977	150,28	0,979
0,5	279,14	0,986	199,74	0,948	200,89	0,973	157,29	0,975
0,6	284,80	0,990	251,10	0,972	210,41	0,955	160,54	0,970
0,7	284,45	0,992	247,53	0,962	197,15	0,940	163,04	0,965
0,8	286,22	0,995	229,54	0,953	180,90	0,945	163,05	0,959
0,9	280,86	0,999	246,94	0,978	182,68	0,950	165,31	0,955
просек	271,53		198,83		176,80		157,05	

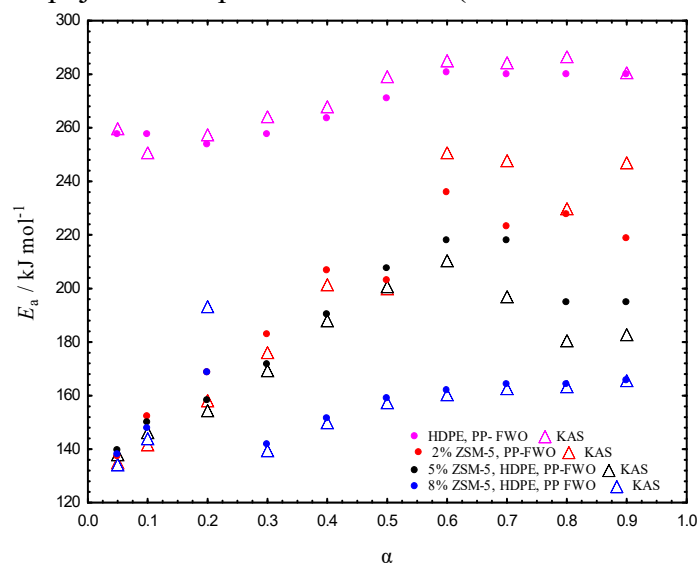
Слично како кај FWO, и методата на KAS покажува варијации на пресметаните вредностите на E_a . Овие варијации на E_a се помали за чистата полиолефинска смеша од само 35 kJ mol⁻¹, чија просечна вредност е 271,5 kJ mol⁻¹ добиена од интервалот 251 kJ mol⁻¹ до 286,2 kJ mol⁻¹. За разлика од овие вредности, E_a за пробата со 2% катализатор е во интервал од 135,3 kJ mol⁻¹ до 251,1 kJ mol⁻¹ со просечна вредност 195,6 kJ mol⁻¹ и значително поголема варијација на вредностите од 116 kJ mol⁻¹. Ова најверојатно се должи на нехомогеноста на примерокот, различните сложени реакции кои се случуваат при каталитичката пиролиза и заради реакциите кои се комплицираат од ограничената брзина на дифузија на примерокот во катализаторот, како што веќе беше наведено. Варијација во вредностите на E_a има кај останатите два примероци, па така E_a за сместа со 5% катализатор се движи од 138,1 kJ mol⁻¹ до 200,9 kJ mol⁻¹ со просек од 171,8 kJ mol⁻¹ и варијација од 61 kJ mol⁻¹. За смешата со 8% катализатор, просечна вредност на E_a изнесува 157 kJ mol⁻¹ со варијација од 59 kJ mol⁻¹ во интервалот 134,2 - 193,5 kJ mol⁻¹. На слика 45 графички се прикажани варијациите на E_a со степенот на конверзија.

Од прикажаните податоци (Табела 18 и Слика 51) идентично, како и за на FWO методот, видлива е варијацијата на енергијата на активација со промена на степенот на конверзија. Треба да се напомене дека добиените вредности за енергијата на активација не даваат никакви информации во врска со механизмот на реакциите што се случуваат во текот на пиролизата. Наместо тоа, овие параметри ја даваат вкупната брзина на хемиската реакција, како и потребната енергија за одвивање на каталитичките процеси.



Слика 51. Вредности за E_a пресметана по KAS метод за чиста смеша и смеша со 2%, 5% и 8% ZSM-5 катализатор

На Слика 52, дадена е споредба од варијацијата на E_a со α , добиена според двата метода (FWO и KAS), при што се гледа дека двете изоконверзни интегрални методи, покажуваат слични варијации во вредностите на E_a (види Табела 17 и 18).

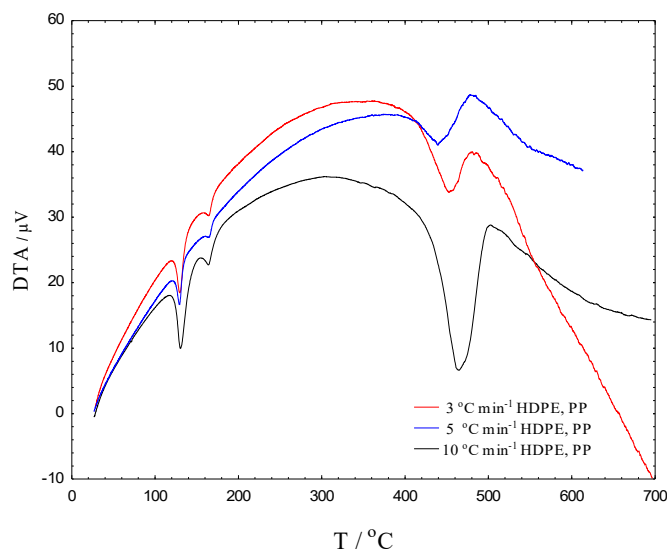


Слика 52. Споредба на добиените вредности за E_a пресметана по FWO и KAS метода за чиста и смеша со 2%, 5% и 8% ZSM-5 катализатор

Речиси константната вредност на E_a е очигледна за термичката деградација на чистата полиолефинска смеша во определен опсег на степенот на конверзија, што означува дека разградбата се случува во еден чекор. Сепак, со зголемување на степенот на конверзија се забележуваат значајни промени во вредностите на E_a , се до $\alpha = 0,60$. Ова може да биде индикација за промена во механизмот во присуство на катализатор.

На Слика 53 се прикажани DTA кривите за примероците на чистата полиолефинска смеша, само за три одбрани брзини на загревање ($\beta = 3, 5$ и $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), препорачани од ASTM (E 1641-1699). Овие три брзини овозможуваат илустрирање на

промените на пиковите.

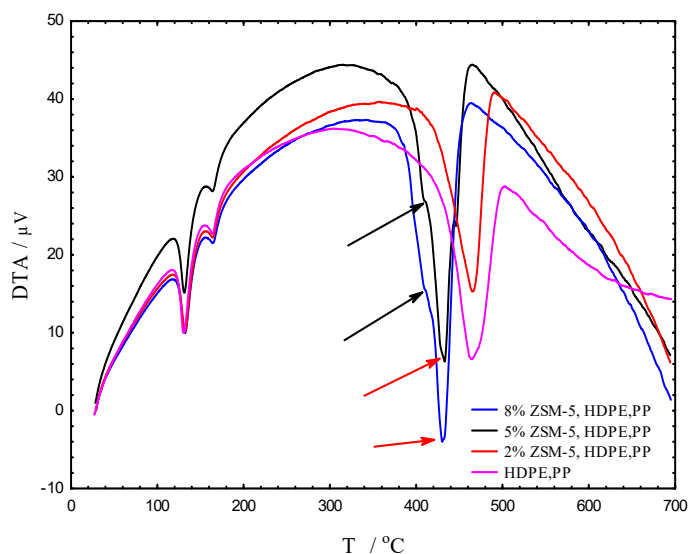


Слика 53. DTA на смеша од HDPE, PP за $\beta=3, 5$ и $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Очигледно е дека доаѓа до поместување на DTA кривите кон повисоки температурни региони со зголемување на брзината на загревање. Ова се должи на бавната дифузија на топлина во полимерот (добар изолатор), што резултира и со побавна брзина на деградација, кога брзината на загревање расте [27].

На Слика 54 прикажани се DTA кривите од сите проби за $\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, брзината на загревање која е користена за загревање на шаржниот реактор. На Слика 53 и 54 се забележуваат два региона со три добро изразени ендотермни пикови. Во првиот регион (до $T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) има два пика, првиот поинтензивен од вториот. Во вториот регион на $T > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, се наоѓа еден интензивен пик. Првиот поголем пик од првиот регион се појавува на $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ и одговара на топењето на HDPE. Уделот на овој полимер во полиолефинската смеша е $2/3$, па затоа и пикот е поголем од оној на $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (топење на PP). Во вториот регион појавата на интензивен пик соодветствува на реакцијата на термичка деградација. Температурата на максимална деградација на полиолефинската смеса се наоѓа во температурен интервал помеѓу $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Почетокот на овој пик одговара на раскинувањето на првата врска од структурата на полимерот, без промена во масата во тоа време, за да заврши со целосна деградација на примерокот. Првата забележлива разлика меѓу каталитичката и термичката линија на топлотниот флуks (Слика 54) е присуство на пик на раскинување-крекинг на пониски температури за процесите кои вклучуваат катализатор. Ваква појава е очекувана, бидејќи главната причина за користење на катализатор е всушност намалувањето на енергијата на активација, со што се овозможува реакцијата да се одвива на пониска температури. Од друга страна, значајна разлика е и појавата на два ендотермни пикови при каталитичкото раскинување на полиолефинската смеша. Првиот пик (покажан со црните стрелки) всушност одговара на пред-раскинувањето на полимерот кое би можело да се врши на површината од катализаторот. Вториот пик (покажан со црвените стрелки) го претставува раскинувањето на различните видови соединенија формирани за време на

пред-раскинувањето што најверојатно се случува на киселите активни центри во порите од синтетичкиот зеолит (види Слика 54) [14].



Слика 54. DTA на чиста смеша и полимер со 2%, 5% и 8% ZSM-5 катализатор за $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Просечните вредности на енергијата на активација, утврдени со FWO и KAS методите, се многу слични за сите примероци (Табела 19).

Табела 19. Споредба на добиените вредности на E_a за чиста и смеша со ZSM-5 катализатор утврдени со FWO и KAS методите

метод	HDPE, PP		2% ZSM-5 HDPE, PP		5% ZSM-5 HDPE, PP		8% ZSM-5 HDPE, PP	
	FWO E_a kJ mol ⁻¹	KAS E_a kJ mol ⁻¹	FWO E_a kJ mol ⁻¹	KAS E_a kJ mol ⁻¹	FWO E_a kJ mol ⁻¹	KAS E_a kJ mol ⁻¹	FWO E_a kJ mol ⁻¹	KAS E_a kJ mol ⁻¹
0,05	257,65	259,51	137,13	135,30	139,33	138,12	138,34	134,23
0,1	257,74	251,05	152,27	142,05	149,75	146,00	147,49	143,59
0,2	253,61	257,32	168,27	158,17	158,21	154,50	168,26	193,48
0,3	257,64	263,90	183,18	176,28	171,46	169,32	141,43	139,73
0,4	263,52	268,08	206,49	201,62	190,59	188,04	151,77	150,28
0,5	271,29	279,14	203,33	199,74	207,35	200,89	158,67	157,29
0,6	280,94	284,80	235,53	251,10	217,93	210,41	161,78	160,54
0,7	279,68	284,45	223,51	247,53	217,73	197,15	164,17	163,04
0,8	280,13	286,22	227,61	229,54	194,77	180,90	164,06	163,05
0,9	279,98	280,86	218,54	246,94	194,92	182,68	165,99	165,31
просек	268,22	271,53	195,58	198,83	184,21	176,80	159,52	157,05

Варијациите во добиените вредности на E_a со користење на различни математички методи, при анализа на експерименталните TG резултати, треба да се земат во предвид кога се споредуваат добиените кинетички параметри за процесот на пиролиза. Методите на FWO и KAS даваат кинетички резултати кои варираат со степенот на конверзија, и нивните просечни вредности на E_a за полиолефинската смеша се скоро идентични ($268,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ и $271,53 \text{ kJ mol}^{-1}$ соодветно). Ист тренд имаат и пробите со катализатор (види Табела 19).

Литературните податоци за пресметаните привидни енергии на активација за HDPE и PP се разликуваат, зависно од природата на почетната суровина или од користените математичките методи. Вредноста на E_a според Aboulkas [131], за деградација на HDPE со користење FWO метод е $243 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ а според KAS методот е $238 \pm 11 \text{ kJ mol}^{-1}$. За разлика од него Kim [147], добил вредноста на E_a $262,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ за HDPE и 217 kJ mol^{-1} за PP користејќи го методот FWO.

Методите на слободни модели даваат информации за кинетички параметри, како што се енергијата на активација и пре-експоненцијалниот фактор-А, без да се утврди конкретен кинетички модел. Прво се утврдува вредноста на E_a , како функција од степенот на конверзија, за да потоа се утврди вредноста на А. За да може да се утврди А, треба де е исполнет еден услов, односно процесот на деградација во оваа студија да биде адекватно претставен како едностепена реакција представена со изразот (9) односно (10). Тоа лесно се потврдува со помош на изоконверзионите методи. Условот ќе е задоволен кога добиените вредностите за E_a не покажуваат систематска зависноста од α , во разумно широк спектар на α (на пример за $\alpha = 0,1 \div 0,9$). Ова е практично прифатливо кога разликата меѓу максималните и минималните вредности за E_a , е помала од 10% од пресметаната просечна вредност за E_a . Во случај на поголема променливост, процесот не може да се смета како едностепен [110].

Пресметаните вредности за А, добиен по двата изоконверзионии методи, FWO и KAS, претставени се во Табела 20. Тие се добиваат од отсечокот на линијата дадена со изразот (12) за FWO методата, односно од изразот (13) за KAS методата соодветно со користење на претходно пресметаните E_a , за $n=1$. Се гледа дека тие, како и вредностите на E_a се менуваат со α .

Општо земено, варијацијата на овие кинетички параметри открива промена во механизмот на деградација на полимерите при загревање (на пример, реакцијата може во почетокот може да е контролирана од дифузијата, за да потоа дојде до трансформација од дифузионо-контролирана реакција во кинетички контролирана кинетика). Кинетичките параметри не зависат само од експерименталните услови (брзина на загревање, маса на примерок и атмосфера), туку и од математичката обработка на добиените TGA податоци [148].

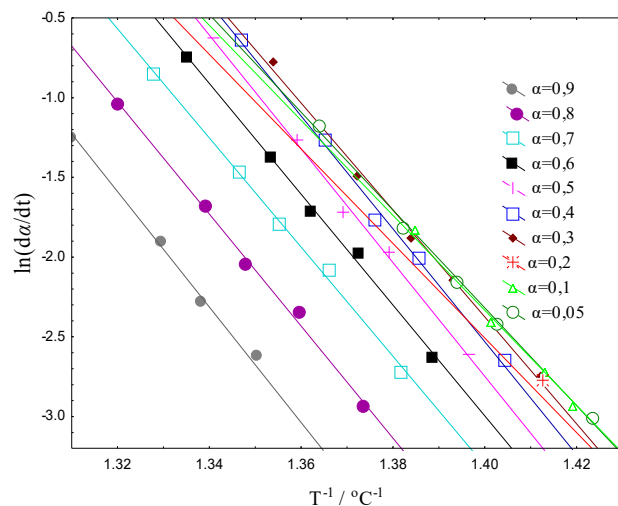
Табела 20. Добиените вредности за A [min^{-1}] за чистиот полимер и смешата со ZSM-5 катализатор утврдени со FWO и KAS методите

метод	HDPE, PP		2% ZSM-5 HDPE, PP		5% ZSM-5 HDPE, PP		8% ZSM-5 HDPE, PP	
	FWO	KAS	FWO	KAS	FWO	KAS	FWO	KAS
α	A min^{-1}	A min^{-1}	A min^{-1}	A min^{-1}	A min^{-1}	A min^{-1}	A min^{-1}	A min^{-1}
0,05	5,53E+20	7,28E+20	7,63E+11	2,91E+11	2,17E+12	1,40E+12	1,38E+12	7,89E+11
0,1	5,17E+20	1,45E+20	4,39E+12	1,82E+12	1,76E+13	7,39E+12	3,03E+13	4,38E+12
0,2	2,90E+20	5,06E+20	2,12E+14	1,46E+16	1,13E+14	4,95E+13	7,90E+14	1,29E+14
0,3	6,63E+20	1,80E+21	1,73E+12	4,25E+14	1,44E+15	8,80E+14	1,39E+16	4,04E+15
0,4	2,02E+21	4,09E+21	1,19E+13	7,86E+12	4,93E+16	2,88E+16	1,12E+18	4,28E+17
0,5	8,21E+21	2,85E+22	4,48E+13	3,09E+13	1,06E+18	3,13E+17	4,92E+19	3,25E+17
0,6	4,43E+22	7,72E+22	8,77E+13	6,26E+13	7,44E+18	1,85E+18	2,16E+20	3,10E+21
0,7	3,68E+22	7,43E+22	1,52E+14	1,11E+14	7,76E+18	1,89E+17	2,54E+19	1,80E+21
0,8	4,01E+22	1,01E+23	1,74E+14	1,30E+14	1,42E+17	1,10E+16	7,25E+19	8,91E+19
0,9	4,01E+22	4,23E+22	2,89E+14	2,29E+14	1,51E+17	1,54E+16	1,73E+19	1,38E+21
просек	1,73E+22	3,30E+22	9,78E+13	1,56E+15	1,66E+18	2,40E+17	3,82E+19	6,36E+20

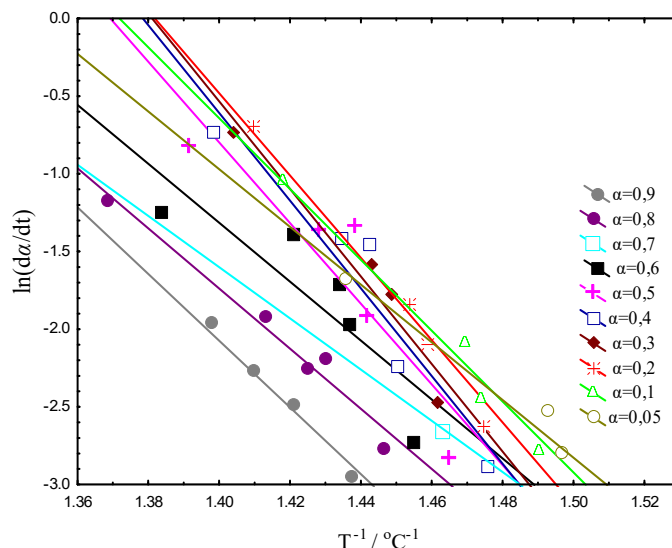
iii. Метод на Friedman

Пресметувањето на кинетичките параметри и линеарениот коефициент на корелација од добиените TG/DTG податоци на експериментите во неизотермни услови, е со примена на уште еден изоконверзионен метод. За разлика од предходните два, Friedman методот е диференцијален. Исто како и кај претходните методи, и овде кинетичките параметри не се константни за целиот процес на деградација, односно се функција од степенот на конверзија [149, 150]. Според Friedman диференцијалниот метод, E_a и A се добиваат од изразот (14). Вредностите за E_a за било која дадена вредност на α , се определуваат од наклонот на правата $\ln(da/dt)$ наспроти $1/T$ прикажани на Слика 55-а за термичка и Слика 55-б каталитичка деградација на смеша со 5% ZSM-5 катализатор. Оваа постапка се повторува за различни вредности на степенот на конверзија, така што лесно се овозможува проверка на неваријабилноста на E_a со степенот на конверзија. Останатите примероци со 2% и 8% ZSM-5 не се прикажани графички поради сличноста со веќе прикажаните графици. Смешата со 2% катализатор има слична графичка зависност со термичката деградација, додека смешата со 8% катализатор наликува на представената каталитичка зависност.

Кога процесот на пиролиза ќе постигне висока вредност на конверзија, над 80%, вредностите на E_a малку почнуваат да се зголемуваат, бидејќи потребна е поголема енергија за раскинување на јаглеводородните вериги од стабилните молекули на тешката фракција составена од високомолекуларни соединенија.



a)



б)

Слика 55. Зависност на $\ln d\alpha/dt - 1/T$ според методот на Friedman а) за термичка б) за каталитичка деградација на смеша со 5% ZSM-5 катализатор.

Голема предност на Friedman изразот (14) е неговата применливост за било која температурна програма [132]. Пресметка на кинетички параметри со користење на овој метод направена е во истот интервал на $\alpha = 0,05 - 0,9$. Енергијата на активација за секое α е одредена од наклонот на правата $-E_a/R$ (Табела 21). Добиените изоконверзионни линии за каталитичките процеси, не се многу прецизни веројатно заради недоволно рамномерната распределба на катализаторот.

Енергијата на активација и фреквентниот фактор се меѓусебно поврзани. Како последица на оваа корелација, било која TG крива може да се опише со очигледен кинетички модел наместо со соодветен, за одредена вредност на E_a .

Табела 21. Добиени вредности за од E_a и R^2 за чист полимер и смеша со ZSM-5 катализатор утврдени со Friedman метод

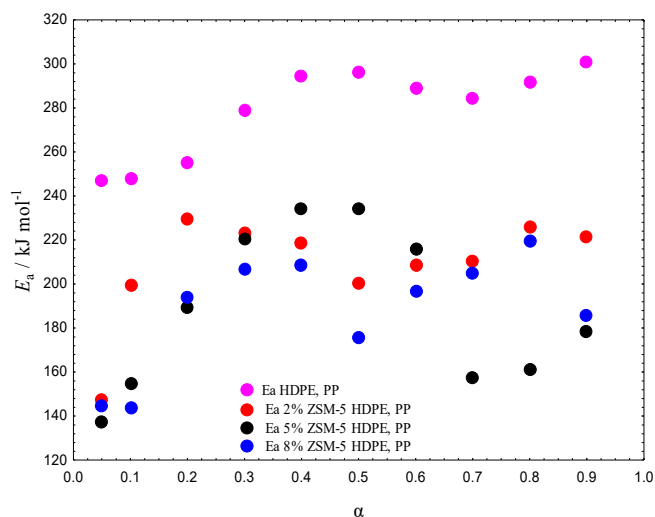
α	HDPE, PP		2% ZSM-5 HDPE, PP		5% ZSM-5 HDPE, PP		8% ZSM-5 HDPE, PP	
	E_a kJ mol ⁻¹	R^2	E_a kJ mol ⁻¹	R^2	E_a kJ mol ⁻¹	R^2	E_a kJ mol ⁻¹	R^2
0,05	246,58	0,980	147,61	0,963	136,99	0,985	144,51	0,965
0,1	247,86	0,997	199,64	0,973	154,35	0,972	143,97	0,967
0,2	255,05	0,998	229,93	0,943	189,56	0,983	193,99	0,974
0,3	279,01	0,995	223,34	0,948	220,26	0,983	206,44	0,979
0,4	294,32	0,995	218,74	0,973	234,31	0,971	208,86	0,958
0,5	296,59	0,997	200,3	0,963	234,68	0,913	175,70	0,971
0,6	289,06	0,998	208,45	0,971	215,87	0,824	196,65	0,977
0,7	284,81	0,996	210,16	0,976	157,67	0,741	205,33	0,969
0,8	292,18	0,996	225,99	0,991	160,90	0,969	219,54	0,966
0,9	300,96	0,996	221,62	0,974	178,44	0,992	185,37	0,977
просек	278,64		208,58		188,30		188,04	

За проверка на непроменливоста на E_a со степенот на конверзија, постапката се повторува за различни вредности на α . Фреквентниот фактор (Табела 22), се пресметува претпоставувајќи реакција од прв ред, од отсечокот со користење на изразот (14).

Табела 22. Пресметаните вредности на фреквентниот фактор по Friedman метод за чист полимер од HDPE + PP и смеша со ZSM-5 катализатор

α	HDPE, PP	HDPE, PP	HDPE, PP	HDPE, PP
	A min ⁻¹	2% ZSM-5 A min ⁻¹	5% ZSM-5 A min ⁻¹	8% ZSM-5 A min ⁻¹
0,05	9,23E+19	5,40E+12	2,21E+12	1,13E+13
0,1	1,44E+20	6,27E+16	8,17E+13	1,92E+13
0,2	5,52E+20	1,17E+19	4,79E+16	1,24E+17
0,3	3,37E+22	4,46E+18	1,13E+19	1,35E+18
0,4	4,43E+23	2,34E+18	1,34E+20	2,30E+18
0,5	6,27E+23	1,35E+17	1,58E+20	8,98E+15
0,6	1,72E+23	5,61E+17	6,89E+18	4,55E+17
0,7	8,23E+22	8,58E+17	3,04E+14	1,90E+18
0,8	2,50E+23	1,32E+19	5,13E+14	2,37E+19
0,9	1,15E+24	1,42E+19	1,41E+16	4,87E+16
просек	2,76E+23	4,75E+18	3,10E+19	2,99E+18

За правилна кинетичка анализа на дадената реакција, треба точно да се определи E_a со користење повеќе методи. Од математичка гледна точка, кинетичката анализа се заснова на непроменливоста на вредноста на E_a . Од ова селедува дека употребата на изоконверзионите методи е од голема корист за утврдување на инваријабилноста на вредноста на E_a за време на реакцијата [151]. На Слика 56 прикажана е промената на E_a во функција од степенот на конверзија.



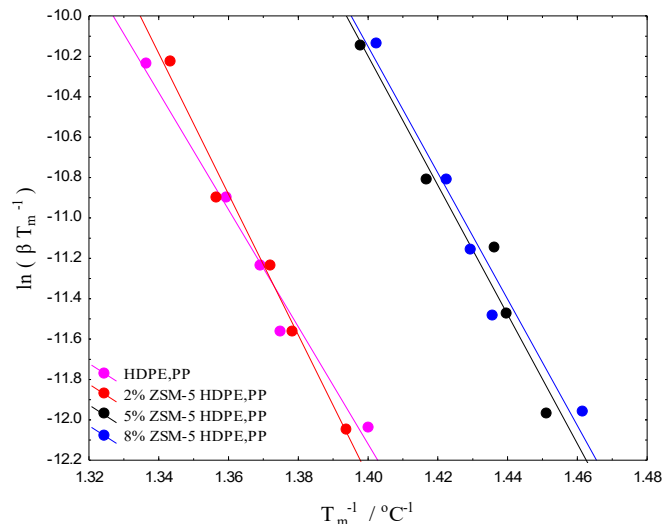
Слика 56. Зависност на E_a од степенот на конверзија за чист полимер од HDPE, PP и смеша со 2%, 5% и 8% ZSM-5 катализатор

Од податоците прикажани во Табела 21 и Слика 56, и кај оваа изоконверзиона диференцијална метода, може да се видат варијации на енергијата на активација со промена на степенот на конверзија. За сите примероци прикажани на сликата вредностите на E_a прво се растечки, а потоа во интервал на α од 0,4 до 0,6 се променливи (растечки – опаѓачки), за на крај да се речиси константни со благо покачување. Примерокот со 2% ZSM-5 има исти тренд на промена на E_a , но промените во вредностите се така што намалувањето почнува нешто порано за $\alpha > 0,2$. Трендот на промената на E_a на примероците со катализатор е сличен со оние без катализатор, со тоа разлика што во интервалот ($\alpha=0,4-0,6$) има одредени отстапувања. Кај примероците со 2% и 8% ZSM-5 доаѓа до намалување на вредностите на E_a порано за разлика од останатите два примероци (термичкиот и оној со 5% катализатор).

II. Неизоконверзиони методи

i. Метод на Kissinger

Овој метод се базира на едноставни пресметки, и многу често е користен како при термичката анализа на липидите, протеини и биолошките мембрани, така и за анализа на структурни трансформации како што се дехидрогенирање на јаглеродните наноцевки, при кристализација на стакло и т.н. [152]. Литературата открива дека при примената на овој метод сепак нема ограничувања. Овој метод претпоставува дека со промена на брзината на загревање се менува и температурата на максимална деградација. Енергијата на активација се добива од наклонот на зависноста $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ наспроти $1/T_m$, од Kissinger графикот (Слика 57), добиен од податоци за различни брзини на загревање (β). Овој метод овозможува утврдување само една вредност на E_a за целиот процес.



Слика. 57 Зависност на $\ln \beta/T_m - 1/T_m$ според методот на Kissinger за чист полимер од HDPE и PP и смеша со 2%, 5% и 8% ZSM-5 катализатор.

Од сликата може да се види дека вредностите на E_a за чистиот полиолефи и смешата со 2% катализатор се многу блиски, а од друга страна пак ваква сличност имаат примероците со 5% и 8% катализатор. Ова веќе беше утврдено и со користените изоконверзиони методи. Добиените линеарни зависимости се скоро паралелни меѓу себе со мали отстапувања за чистата полиолефинска смеша. Вака добиената вредност на E_a се точни само за кинетика на реакција од прв ред, $f(\alpha) = (1-\alpha)$, и грешка помала од 2%. За други кинетики треба вредноста на $\frac{E_a}{RT_m}$ да е доволно голема, односно да е поголема од 10. Според литературни податоци вредностите на $\frac{E_a}{RT_m}$ се во интервал од 8 до 35 за реакции кои вклучуваат полимери, како и за термичка деградација на молекулите. За овие реакции, вредности под 10 се ретки [153, 154].

Табела. 23 Пресметани вредности за E_a и A по метод на Kissinger за чист полимер од HDPE и PP и смеша со 2%, 5% и 8% ZSM-5 катализатор

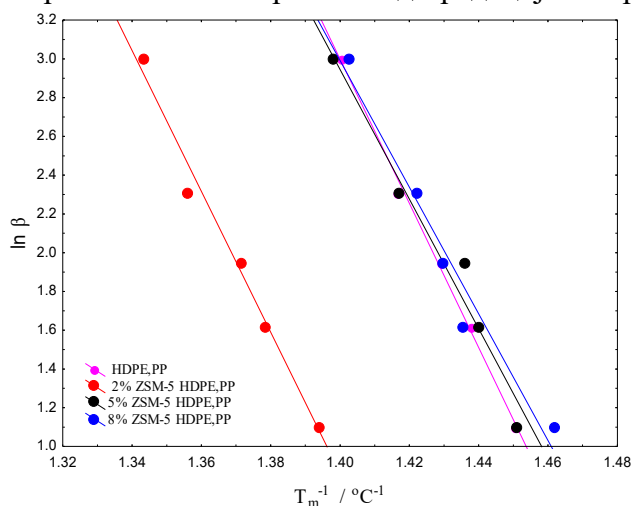
	E_a	R^2	A
Примерок	kJ mol^{-1}		min^{-1}
HDPE,PP	297,52	0,995	6,52E+21
2% ZSM-5, HDPE,PP	289,88	0,982	2,56E+20
5% ZSM-5, HDPE,PP	279,48	0,949	4,06E+20
8% ZSM-5, HDPE,PP	260,06	0,959	1,29E+19

Кисинџер методата го користи изразот (17) за анализа на експериментални податоци. Вредноста на E_a се добива од наклонот кој е еднаков $-\frac{E_a}{R}$, додека фреквентниот фактор A од отсечокот кој е еднаков на $\frac{AR}{E_a}$ (Табела 23). Равенката на Кисинџер (17) нема точно аналитичко решение, па затоа нејзиното користење за наоѓање аналитичка поврзаност меѓу параметри кои се вклучени во дадената реакција не е едноставна. Од добиените табеларни вредности се гледа дека со додавање на катализатор E_a се намалува. Вредностите за E_a се блиски со оние од литературата за полиолефини. Така J. Shariatia

утврдил дека E_a при термичка деградација на чист PE е 287 kJ mol^{-1} , додека P. Rantuch пресметал E_a од $106,19 \text{ kJ mol}^{-1}$ за чист PP користејќи ја методата на Kissinger [155, 156]

ii. Динамички метод

За да се добие вредноста на E_a според динамичкиот метод се црта графичката зависност на $\ln \beta$ наспроти $1/T_{\max}$. Енергијата на активација, пресметана за различни фракции на губење на маса врз основа на изразот (22), е прикажана на Слика 58. Зависноста за различни брзини на загревање е линеарна, и директно од наклонот $-E_a/R$ се добива вредноста на E_a при максимална брзина на деградација на примерокот.



Слика 58. Зависност на $\ln \beta - 1000/T_m$ според динамичкиот метод за чист полимер од HDPE и PP и смеша со 2%, 5% и 8% ZSM-5 катализатор.

Според изразот (22), фреквентниот фактор A може да се пресмета од отсечокот еднаков на $\ln A_0 + \frac{3}{2} \ln T_m - \ln \left(\frac{E_a}{RT_m} + \frac{1}{2} \right)$ и претходно добиената вредност за E_a . Добиените вредности на E_a и A прикажани се во Табела 24, и како што се гледа тие се блиски до оние пресметани по Kissinger методот. Доколку ја споредиме добиената E_a на чистата полиолефинска смеша со вредностите за E_a пресметана по динамичкиот метод во литературата, ќе видиме дека тие се блиски. Така, вредноста на E_a за чистата полиолефинска смеша е $309,18 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Табела 24), додека пресметаната вредноста на E_a за чист HDPE според J. W. Park, е $337,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, односно за LLDPE е 226 kJ mol^{-1} [139].

Табела. 24 Пресметани вредности за E_a и A по Динамички метод за чист полимер од HDPE и PP и смеша со 2%, 5% и 8% ZSM-5 катализатор

	E_a	R^2	A
Примерок	kJ mol^{-1}		min^{-1}
HDPE,PP	309,18	0,996	2,44E+22
2% ZSM-5, HDPE, PP	302,02	0,983	8,49E+20
5% ZSM-5, HDPE, PP	277,90	0,967	1,18E+20
8% ZSM-5, HDPE, PP	271,736	0,962	3,79E+18

Според Denq [157], реакцијата на термодеградација на полимерите е од нулти ред кога имаме одделување на мономер на крајот од основната верига на полимерот и кога мали молекули се одделуваат од страничната низа. Реакцијата на термодеградација на полимерите е од прв ред, кога губењето маса е заради случајното раскинување на главната верига, а реакцијата е од втор ред при интермолекуларниот трансфер и раскинувањето на веригата.

3.2.2.4. Методи на неизотермни модели со фитовање (анг. model - fitting methods)

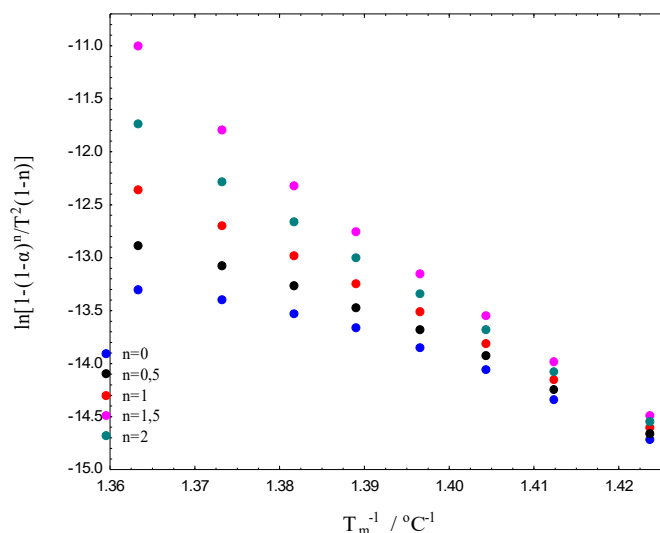
Coats – Redfern метод

Овој метод е применет за пресметување на кинетичките параметри од добиените TG податоци, добиени при неизотермни услови, врз основа на хипотезата дека E_a и n се единствени за дадена реакција, без оглед на експерименталните услови [21]. Многу истражувачи на кинетиката на термичка деградација на пластика го користат токму овој метод [145, 146, 148, 149].

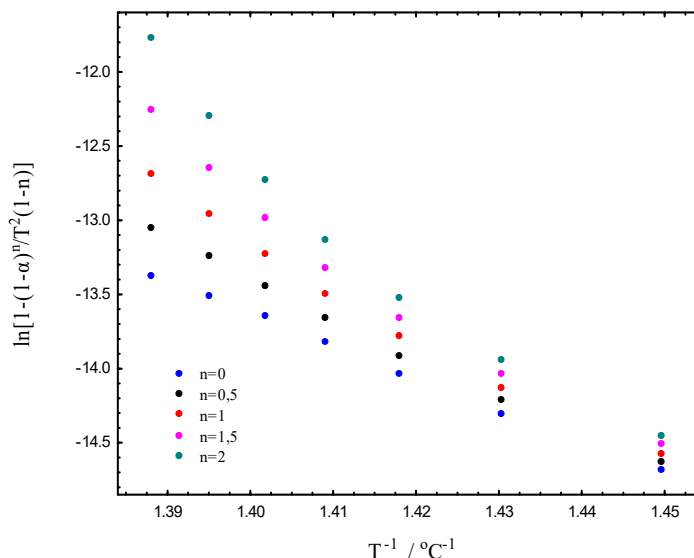
За определување на вредноста на E_a според овој метод, се црта графичка зависност од левата страна на изразот (26) и (27) наспроти $1/T$ (Слика 59-62). Енергијата на активација се определува од наклонот на правата линија – E_a/R . Отсечокот е даден со изразот $\ln \frac{AR}{\beta E_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right]$, кој во суштина е константен. Отсечокот се зема на местото со температурата на која $W_t = \frac{W_0 + W_f}{2}$. Потоа може да се определи фреквентниот фактор од добиената вредност на отсечокот и определената вредност за енергијата на активација [145].

При кинетичка анализа, со цел да се провери предусловот дека деградацијата на полиолефините е реакција од прв ред, направени се низа тестирања. Користејќи ги изразите (26) и (27) се претпоставува ред на реакција $n = 0; 0,5; 1; 1,5$ и 2 , а потоа се прави проверка. Од добиената графичка зависност (Слика 59) може да се види дека претпоставката за реакција од прв ред е добра затоа што најмали отстапувања од линеарната зависност се токму за претпоставената вредност за $n=1$, како што е веќе е потврдено и со литературни референци за термичка деградација на полиолефини [158].

Според Слика 59, добиените линеарни зависности на примерокот од чиста полиолефинска смеша со $n > 1$ ($n = 1,5$ и $n=2$), има тенденција на отстапување од линеарноста за $\alpha > 0,7$ (последните вредности на графикот). За $n < 1$, ($n = 0,5$ и $n=0$), исто така има помали отстапувања од линеарноста за $\alpha > 0,7$.

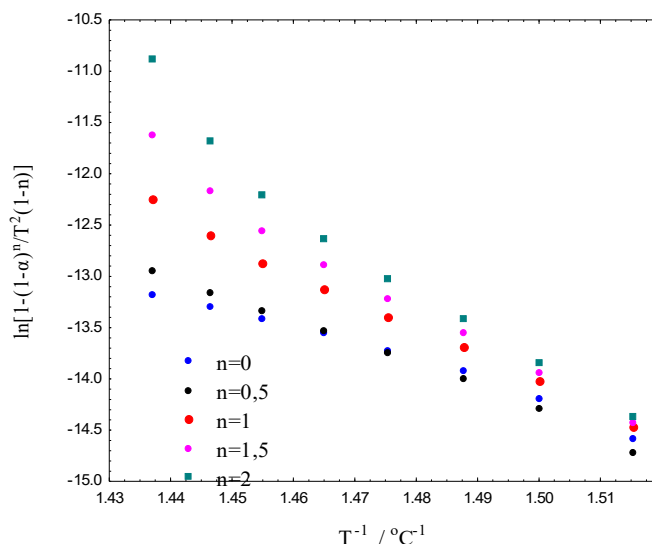


Слика 59. Зависност на $\ln \frac{1-(1-\alpha)^n}{T^2(1-\alpha)}$ со $1/T$ според методот на Coats-Redfern за чиста смеша од HDPE и PP



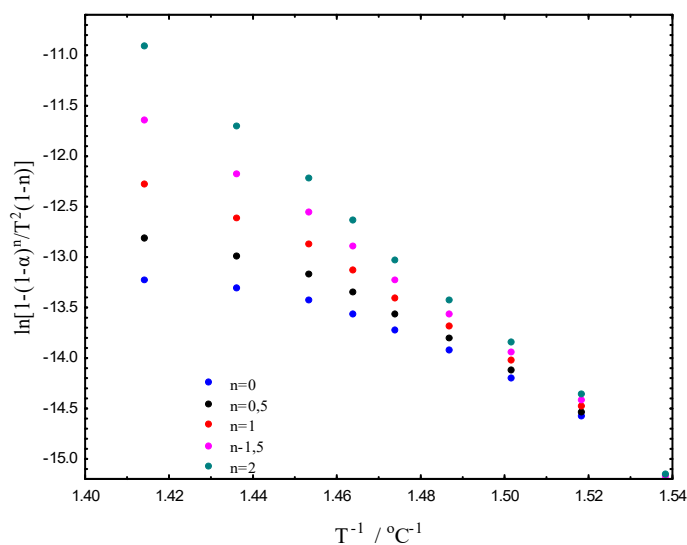
Слика 60. Зависност на $\ln \frac{1-(1-\alpha)^n}{T^2(1-\alpha)} - \frac{1000}{T}$ според методот на Coats-Redfern за смеша смеша со 2% ZSM-5 катализатор кога $\beta = 3 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$

Аналогни се и заклучоците за катализираниот процес на деградација (Слика 60), отстапувањето од линеарноста кога $n < 1$ се многу мали, па добиените резултати добро ја фитуваат линеарната зависност претставена на графикот. На Слика 61 најдобро се гледаат отстапувањата од линеарноста за $\alpha > 0,7$. Графичката зависност на примерокот со 2% катализатор е речиси идентична со онаа на чистата полиолефинска смеша, за разлика од примерокот со 5% катализатор кој малку се разликува од нив и истиот е сличен со примерокот со 8% катализатор (Слика 61 и 62). Ваква сличност се забележуваше и при употреба на другите на методи за анализа.



Слика 61. Зависност на $\ln [1-(1-\alpha)^n / T^2(1-\alpha)]$ со $1/T$ според методот на Coats-Redfern за смеша со 5% ZSM-5 катализатор кога $\beta=3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

На Сликите (59-62) се прикажани зависностите за сите испитувани примероци при брзина на загревање, $\beta=3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Другите брзини не се прикажани графички затоа што промените се највоочливи за мали брзини на загревање.



Слика 62. Зависност на $\ln [1-(1-\alpha)^n / T^2(1-\alpha)]$ со $1/T$ според методот на Coats-Redfern за смеша со 8% ZSM-5 катализатор кога $\beta=3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

При многу високи брзини на загревање, влијанието на експерименталните фактори, брзината на пренос на топлина и маса, е важно и не може да се занемари. Ваквите брзини на загревање можат да го маскираат реалниот процес и да ја комплицираат анализата на експерименталните податоци, кои вистински ја претставуваат реакцијата, што пак води кон неточна проценка на кинетичките параметри. Можна е и промена на механизмот на реакцијата. Така, на пример, термогравиметриските криви добиени при брзини на загревање од 15 и $120 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ секако нема да се директно споредливи [140].

Од прикажаните графички зависности кои ја задоволуваат равенката на права (Слика 59-62) се утврдува дека речиси секоја претпоставка за редот на реакција дава многу добро вклопување на експерименталните податоци. Сепак, треба да се напомена дека овој метод за оцена на кинетичките параметри е, според некои автори, недоволно прецизен [22, 23].

Термолизата и каталитичката пиролиза на полиолефините се случува во еден степен на деградација, па според ова може да се смета дека целокупната реакција на разградување всушност е реакција од прв ред. Со цел да се провери точноста на ова тврдење, направени се претпоставки за $n = 0; 0,5; 1; 1,5$ и 2 за различни брзини на загревање $3-20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Вака пресметаните вредности за енергијата на активација се добиваат кога претпоставените вредности за редот на реакцијата, се заменуваат во изразот (26) (или во изразот (25) кога $n = 1$). Потоа, како што покажавме (Слика 53-56), се добиваат соодветни графици кои треба да дадат линеарна зависност за точната вредност на редот. На овој начин се добиваат по пет вредности за E_a , R^2 за секој ред на реакцијата и различните брзини на загревање ($\beta = 3; 5; 7; 10$ и $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$). Добиените пресметани вредности за чистата полиолефинска смеша се прикажани во Табела 25.

Табела 25. Пресметани вредности на E_a и R^2 на смеша од HDPE и PP

n	$\beta = 3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$		$\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$		$\beta = 7\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$		$\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$		$\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ просечна		
	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹
0	227,74	0,982	272,65	0,980	246,45	0,982	254,42	0,984	240,70	0,982	248,40
0,5	258,76	0,993	309,93	0,993	280,04	0,994	288,62	0,992	273,07	0,990	282,08
1	295,88	0,996	354,58	0,998	320,26	0,997	329,55	0,992	311,82	0,989	322,42
1,5	339,40	0,989	406,96	0,993	367,46	0,989	377,56	0,983	357,28	0,978	369,73
2	389,02	0,973	466,72	0,980	421,30	0,974	432,27	0,965	409,10	0,960	423,69

Од добиените вредности во Табела 25 може да се види дека со зголемување на редот на реакцијата се зголемува и просечната вредност на E_a од 248,4 до 423,69 kJ mol⁻¹. За ист ред на реакција, вредностите на E_a варираат со промената на брзината на загревање. Тука вреди да се напомене дека ефектот на брзината на загревање врз E_a е очигледен, но многу погрешен. Всушност, вистинската вредност на E_a не треба да се менува со температурата, но и низ литературата се евидентира влијанието на брзината на загревање врз вредноста на E_a , што се должи на природата на термичкиот третман при TGA. Коефициентот на топлинска спроводливост на пластиката е многу низок, а оттука и температурната дистрибуција низ примерокот ќе биде значајна особено при високи брзини на загревање.

Доколку ги анализираме вредностите во табелата според коефициентот на корелација, кој е во интервал од 0,960 до 0,998, може да се заклучи дека било кој од испитуваните претпоставени редови на реакцијата би можел да биде оној вистинскиот. Затоа се критикувани, методите на интегрални модели со користење на една брзина на загревање. За да се избегнат грешките треба да сме сигурни во избраниот модел, или претходно треба да е пресметана енергијата на активација по друг метод [159]. Од наведените методи се гледа дека добиените вредности на E_a се во согласност со

избраниот модел кога $n=1$. Ако подетално продолжиме со анализата на R^2 за $n=1$, се забележува дека вредностите се во интервал од 0,992 до 0,998, освен за брзина на загревање од $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (која што не е препорачана според ASTM), со $R^2 = 0,989$. Според изнесеното, може да се усвои дека реакцијата на термичка деградација на полиолефинската смеша сепак е реакција од прв ред. Ова го потврдиле и други автори кои го користеле методот на Coats- Redfern за проверка на редот на реакција [160, 161, 162]. Добиената енергијата на активација пресметана по овој метод, за реакција од прв ред на испитуваната полиолефинската смеша изнесува $322,42\text{ kJ mol}^{-1}$. Оваа вредност е блиска до литературни податоци: така Almustapha M. за чист HDPE добил $E_a = 342\text{ kJ mol}^{-1}$, додека пак S. Kumar за брзина $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ добил $E_a = 207,43\text{ kJ mol}^{-1}$ [159].

Табела 26. Пресметани вредности на E_a и R^2 на смеша од 2% ZSM-5 ; HDPE и PP

n	$\beta = 3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		$\beta = 5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		$\beta = 7\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		$\beta = 10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		$\beta = 20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		просечна
	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹
0	164,07	0,998	212,97	0,989	209,43	0,994	225,71	0,997	251,79	0,987	214,02
0,5	185,12	0,994	240,42	0,993	236,03	0,999	254,53	0,993	284,44	0,987	278,49
1	210,04	0,973	273,11	0,987	267,55	0,972	288,74	0,979	323,31	0,978	272,63
1,5	239,02	0,947	311,28	0,960	304,25	0,947	328,57	0,956	368,73	0,961	294,29
2	271,88	0,915	354,66	0,929	345,88	0,916	373,92	0,926	420,38	0,936	329,73

Во Табела 26, прикажани се добиените вредности за E_a и R^2 за каталитичката деградација на полиолефинската смеша и 2% ZSM-5 катализатор. Од пресметаните вредностите на E_a може да се потврди заклучокот дека и мали количини на катализатор предизвикуваат значителни промени во намалувањето на енергијата на активација. Инаку, варирањето на E_a со промената на брзината на загревање се случува и кај каталитичката деградација. Вредностите на коефициентот на корелација за $n = 1,5$ и 2 се помали од 0,95 што потврдува дека овие вредности не претставуваат соодветен ред на реакцијата. За разлика од нив, за вредностите $n=0$ и $0,5$ коефициентот на корелација е $> 0,986$, додека за $n = 1$ тој се движи од 0,972 до 0,979. Ова наведува на заклучок дека $n=0$ и $0,5$ се поприфатливи решенија од $n=1$, но сепак R^2 за $n=1$ е доволно висок, па тој повторно може да се земе дека е вистинскиот ред на реакцијата.

Табела 27. Пресметани вредности на E_a и R^2 на смеша од 5% ZSM-5 ; HDPE и PP

n	$\beta = 3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		$\beta = 5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		$\beta = 7\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		$\beta = 10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		$\beta = 20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		просечна
	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹
0	189,45	0,963	181,00	0,997	216,26	0,984	181,42	0,985	251,79	0,934	199,87
0,5	216,36	0,984	204,80	0,997	245,11	0,990	205,51	0,987	284,44	0,958	227,24
1	248,54	0,995	233,08	0,987	279,63	0,987	234,27	0,988	323,31	0,980	260,03
1,5	286,28	0,995	266,07	0,968	320,11	0,975	267,93	0,966	368,73	0,982	298,50
2	329,30	0,985	303,54	0,941	366,25	0,955	306,28	0,943	420,38	0,979	342,39

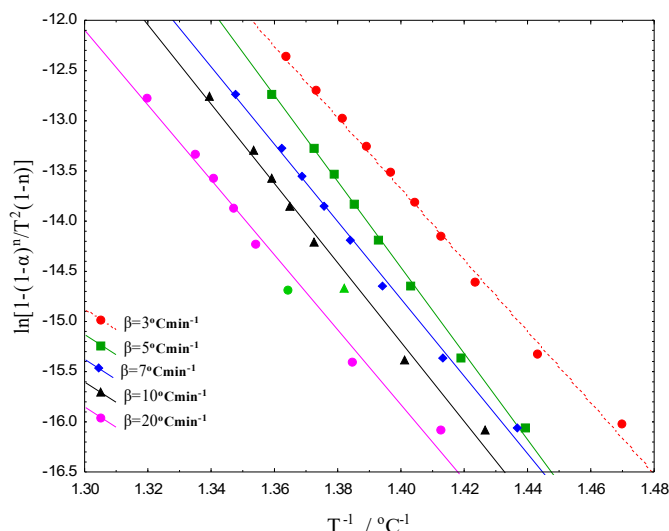
Во Табела 27 е прикажана каталитичката деградација со 5% ZSM-5. Вредностите на R^2 за $n=0$; $0,5$ и 1 се повисоки одколку оние за $n=1,5$ и 2 . Сепак, највисоки вредности на коефициентот на корелација се за $n=1$ што значи претпоставката е точна. Во табела 27

дадени се E_a и R^2 за примерокот со најголема количина на катализатор, 8% ZSM-5 и пресметаните вредности го следат истиот тренд.

Табела 28. Пресметани вредности на E_a и R^2 на смеша од 8% ZSM-5 ; HDPE и PP

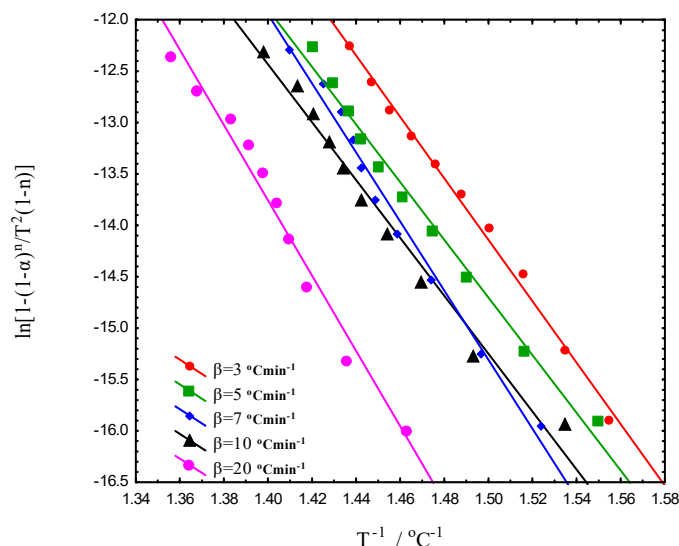
n	$\beta = 3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		$\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		$\beta = 7 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		$\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		$\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		просечна
	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹	R^2	E_a kJmol ⁻¹
0	154,40	0,926	214,04	0,998	196,14	0,996	219,46	0,983	376,96	0,983	196,01
0,5	177,57	0,958	241,45	0,993	222,22	0,998	249,35	0,994	427,55	0,995	222,64
1	205,54	0,982	273,32	0,977	253,19	0,993	284,95	0,996	488,03	0,999	254,25
1,5	238,55	0,996	310,58	0,951	289,32	0,977	298,74	0,972	558,91	0,993	284,30
2	276,35	0,999	352,75	0,918	330,35	0,953	302,27	0,980	639,71	0,978	315,43

Откако е определена E_a , проверен е и усвоен редот на реакцијата $n=1$, се определува фреквентниот фактор A [min^{-1}]. Најдобрите подесувања за реакцијата од прв ред, на примероците од термичка и каталитичка пиролиза за различни брзини на загревање ($3\text{--}20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), се прикажани на Слика 63 и 64.



Слика 63. Линеарна зависност за $n=1$, за различни брзини на загревање за смеша од HDPE, PP

Од каталитичката пиролиза претставен е само примерокот со 5% катализатор (одбран како репрезентативен примерок), за да не дојде до повторување на резултатите. Како што веќе споменавме, резултатите за чистата смеша се претставени речиси како паралелни прави и покажуваат помали отстапувања од линеарноста за реакција од прв ред. Примероците, пак, со катализатор резултираат со прави со поголемо отстапување за реакција од прв ред.



Слика 64. Линеарна зависност за $n=1$ при различни брзини на загревање за смеша од 5% ZSM-5 и HDPE, PP

Добиените вредности за A , за сите примероци на термичката и каталитичката деградација, се прикажани во Табела 29. Со зголемување на редот на реакција се зголемува и вредноста на фреквентниот фактор. За чистата полиолефинска смеша и $n=1$, во зависност од брзината на загревање A се движи од $5,59E+23$ до $9,83E+27$ [min^{-1}]. За пробите со катализатор вредноста на A е во интервал од $4,23E+13$ до $1,11E+33$ [min^{-1}]. Енормно големите вредности на A за пробата со 8% катализатор определени при брзина на загревање $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ би требало да се занемарат, поради веќе дискутираните појави.

Табела 29. Пресметани вредности на A за чиста смеша од HDPE и PP и смеша со 2%, 5% и 8% ZSM-5 ; HDPE и PP

n	HDPE, PP					2% ZSM-5; HDPE, PP				
	$\beta = 3$ $^\circ\text{C min}^{-1}$	$\beta = 5$ $^\circ\text{C min}^{-1}$	$\beta = 7$ $^\circ\text{C min}^{-1}$	$\beta = 10$ $^\circ\text{C min}^{-1}$	$\beta = 20$ $^\circ\text{C min}^{-1}$	$\beta = 3$ $^\circ\text{C min}^{-1}$	$\beta = 5$ $^\circ\text{C min}^{-1}$	$\beta = 7$ $^\circ\text{C min}^{-1}$	$\beta = 10$ $^\circ\text{C min}^{-1}$	$\beta = 20$ $^\circ\text{C min}^{-1}$
0	$3,04E+18$	$6,24E+21$	$7,56E+19$	$3,04E+20$	$3,50E+19$	$7,52E+13$	$8,42E+17$	$2,86E+17$	$3,40E+18$	$3,15E+20$
0,5	$7,67E+20$	$4,17E+24$	$2,63E+22$	$1,12E+23$	$1,88E+22$	$3,71E+15$	$3,81E+20$	$3,37E+19$	$5,38E+20$	$8,74E+22$
1	$5,59E+23$	$9,83E+27$	$2,84E+25$	$1,29E+26$	$6,61E+24$	$3,62E+17$	$1,44E+20$	$9,42E+21$	$2,14E+23$	$6,92E+25$
1,5	$1,24E+27$	$8,66E+31$	$9,98E+28$	$4,89E+29$	$1,49E+28$	$7,32E+19$	$4,93E+25$	$6,47E+24$	$2,22E+26$	$1,64E+29$
2	$7,85E+30$	$2,67E+36$	$1,08E+33$	$5,73E+33$	$9,70E+31$	$2,94E+22$	$1,17E+29$	$1,05E+28$	$5,75E+29$	$1,11E+33$
	5% ZSM-5; HDPE, PP					8% ZSM-5; HDPE, PP				
0	$2,82E+16$	$6,27E+15$	$3,76E+18$	$8,85E+15$	$3,44E+19$	$4,23E+13$	$2,33E+18$	$1,23E+17$	$1E+19$	$5,81E+30$
0,5	$3,87E+18$	$5,55E+17$	$7,79E+20$	$7,82E+17$	$1,26E+22$	$3,56E+15$	$3,69E+20$	$1,61E+19$	$2,51E+21$	$4,37E+34$
1	$2,02E+21$	$1,10E+20$	$4,48E+23$	$1,61E+20$	$1,54E+25$	$7,28E+17$	$1,43E+23$	$5,12E+21$	$1,77E+24$	$1,84E+39$
1,5	$2,44E+24$	$5,28E+22$	$7,53E+26$	$7,97E+22$	$6,61E+28$	$3,76E+20$	$1,42E+26$	$4,14E+24$	$3,66E+27$	$4,68E+44$
2	$7,75E+27$	$5,63E+25$	$3,49E+30$	$9,12E+25$	$9,38E+32$	$4,68E+23$	$3,41E+29$	$8,12E+27$	$2,11E+31$	$6,64E+50$

3.2.3. СПОРЕДБА НА КИНЕТИЧКИТЕ ПАРАМЕТРИ ОПРЕДЕЛЕНИ СО РАЗЛИЧНИ МЕТОДИ

Од вредностите на кинетичките параметри, пресметани според различни методи, може да се заклучи дека тие очекувано варираат во зависност од користениот метод (Табела 30). Варијацијата на E_a во зависност од користениот методот е максимум 100 kJ mol^{-1} . Вакви варијации на E_a се вообичаени и во литературата. Така, варијациите на вредности за E_a кога се користат изоконверзионите методи, без разлика дали се работи за диференцијален или интегрален се мали (максимум 10 kJ mol^{-1}), т.е. се добиваат блиски вредности на E_a , без разлика кој изоконверзионен метод е користен.

Табела. 30 Просечни вредности на E_a добиени по различни методи

	HDPE, PP	2% ZSM-5, HDPE, PP	5% ZSM-5, HDPE, PP	8% ZSM-5, HDPE, PP
	$E_a, \text{ kJ mol}^{-1}$ просечна	$E_a, \text{ kJ mol}^{-1}$ просечна	$E_a, \text{ kJ mol}^{-1}$ просечна	$E_a, \text{ kJ mol}^{-1}$ просечна
FWO	268,22	195,58	184,21	159,52
KAS	271,53	198,83	176,80	157,05
Friedman	278,64	208,58	188,30	188,04
Kissinger	297,52	289,88	279,48	260,06
Dynamic	309,18	302,02	277,90	271,74
CR; n=1	322,42	272,63	260,03	254,42

Од Табела 30 може уште да се забележи дека при користењето на изоконверзионите методи се добиваат најниски пресметани вредност за E_a . Поголеми отстапувања за E_a има кога се споредуваат методи со слободни модели и методите со модел со фитовање. Добиените вредности за E_a за чистата полиолефинска смеша се споредени со податоци од литература и резултатите се дадени во Табела 31.

Вредностите во табела 30 се пресметани со користење различни методи, кога TG анализата е при неизотермни услови во атмосфера на азот, како што е во нашиот случај. Исто така, за пресметките се користи реакција од прв ред, освен за Friedman методот каде редот на реакцијата е 0,5-0,6. Од вредностите во табела 30 може да се заклучи дека полиолефинските смеси (на пример, HDPE и PP) имаат пониски енергии на активација од оние на чистите полимери. Покрај тоа, E_a се намалува со зголемување на уделот на PP [142].

Според литературните податоци за описот на кинетиката на PE и PP се користи моделот на законот за енергија. Главната предност на овој модел е тоа што е многу лесен за користење, но овој модел (иако често се применува) не е во состојба да ги опише сите феномени што се случуваат во кинетичките експерименти. Поради оваа причина, развиени се неколку други модели, но нивниот основен недостаток е комплексноста, што за практични цели примената понекогаш ја прави многу тешка [163].

Табела 31. Добиени вредности за E_a според литературни податоци

Метод	Суровина	E_a , kJ mol ⁻¹	Референци
FWO	HDPE	290	[155]
	HDPE	178	[144]
	HDPE; PP,	217,1; 262,8	[137]
	HDPE + PP	141,6	[137]
	HDPE, PP	243; 183	[158]
KAS	PP	88,2	[129]
	HDPE, PP	238; 179	[158]
Friedman	HDPE; PP,	208,5; 258,4	[137]
	HDPE + PP	174,3	[137]
	HDPE; PP	247; 188	[158]
Kissinger	PE	287	[155]
	HDPE	180	[144]
	HDPE, PP,	210,5; 264,4	[137]
	HDPE + PP	160	[137]
Dynamic	HDPE	337,6	[139]
	HDPE, PP,	223; 277,3	[137]
	HDPE + PP	163,6	[137]
CR; n=1	HDPE (10°C min ⁻¹)	342	[139]
	HDPE (10°C min ⁻¹)	207,43	[162]

3.3. ПРЕЛИМИНАРНИ ИСПИТУВАЊА НА ПИРОЛИЗА НА ПОЛИОЛЕФИНИ ВО ЦЕВЕН РЕАКТОР

При термичката деградација на HDPE и PP, во зависност од температурата на процесот, како карајни производи може да се добијат гасови, течност, восоци и цврст остаток. Количината и составот на крајните производи зависи од начинот на водење на процесот. Резултатите добиени од направените експерименти изведени во цевниот реактор се поклопуваат со направената TG анализа. Конверзијата на чистата суровина (пластиката) до гориво, односно термичката пиролиза започнува на повисока температура од каталитичката. Почетната видлива деградација на суровината кај термичката пиролиза е на температура од $T = 378$ °C кога се забележуваат првите бели пареи што излегуваат од реакторот и влегуваат во кондензаторите. Интензитетот на испарувањето се зголемува со покачување на температурата, а најголем интензитет има на $T = 420$ °C и трае околу 10 min, за да постепено се намалува и потполно завршува на $T = 480$ °C. Ова се совпаѓа и со TG анализата, која покажува дека почетокот на видливите испарувања одговара на 1% конверзија, а температурата од 420 °C (интензивно испарување) одговара на 5% конверзија на суровината, па до $T = 480$ °C, што одговара на 97% конверзија. Добиените крајни производи се многу вискозни и восочни, а не течни, поради брзата и нецелосна деградација на полимерот заради високите температури. Тоа не е случај кога пиролизата се изведува на пониски температури, < 470 °C. До вакво сознание дошле и Kumar и Singh, кои на $T = 550$ °C добиле 71,22% (*m/m*) восочни материји и 7,85% (*m/m*) течен производ, а веќе на $T = 450$ °C восоците сосема исчезнуваат, а

приносот на течен производ е 24% (*m/m*) [11]. Кај каталитичката пиролиза првите пареи се забележуваат на $T=366\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3% конверзија), а се интензивираат на $T=382\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5% конверзија), за потполно да нема видливо испарување на $448\text{ }^{\circ}\text{C}$ (>90% конверзија), што се поклопува со определените од TGA.

Конверзијата во тек на пиролизата, пресметана според изразот (28), како и приносот на поединечните производи, пресметан по изразот (29), за двата типа на пиролиза, се прикажани во Табела 32.

Табела 32. Количина на производи добиени при процесот на пиролиза

Производи	Термичка пиролиза / %	Каталитичка пиролиза / %	Каталитичка пиролиза / % [164]
Конверзија	96,19	98,8	> 95
Гасовити	54,4	90,25	93,23
Течни/Восочни	44,6	8,59	2,27
Цврст остаток	0,96	1,15	4,53

Од резултатите во табелата, може да се види дека катализаторот ZSM-5 значително го зголемува приносот на гасовити производи. Приносот на течна/восочна фракција е мал, но затоа добиеното гориво е течно, со светло зелена боја и мирис на бензин, додека восоци нема. Слични резултати објавиле и Lin и Sharratt, за пиролиза на HDPE со ZSM-5 на $T=360\text{ }^{\circ}\text{C}$; добиениот принос на производи е даден во Табела 32 [164]. При термичката пиролиза приносот на течни/восочни производи е поголем, но затоа во оваа фракција речиси нема течни производи, принос се однесува на восочните производи кои се цврсти, жолти и многу вискозни.

Од направените испитувања може да се заклучи дека при пиролиза на смеса од HDPE и PP во цевен реактор со фиксен слој, пластиката успешно може да се конвертира до течни, восочни, гасовити и цврсти производи. Високите температури, > $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, придонесуваат да не дојде до целосен крекинг на високомолекуларните соединенија до нискомолекуларни јаглеводороди. Затоа, како краен производ при овие температури не може да се добие течна фракција, односно се добиваат главно цврсти восочни материи. Од ова следи дека термичката пиролиза треба да се изведеува на температури од $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $480\text{ }^{\circ}\text{C}$, односно до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, со цел да се зголеми количината на течна фракција, а при тоа да се намалат или елиминираат восочните материи.

При каталитичка пиролиза, кога се користи ZSM-5 како катализатор, расте приносот на гасовити производи за сметка на течните, но затоа се намалува температурата на реакцијата за околу $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Конверзијата на почетната суровина за двата типа пиролиза е висока, и изнесува над 95%.

3.4. ДОБИВАЊЕ ТЕЧНИ ГОРИВА И НИВНА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ПРЕКУ ПРОЦЕСОТ НА ПИРОЛИЗА НА ОТПАДНИ ПОЛИОЛЕФИНИ ВО ПОЛУШАРЖЕН РЕАКТОР

При термичка и каталитичка пиролиза, видовме, се добиваат течни и гасовити производи и незначителна количина цврст остаток. Течните пиролитички горива, понатаму се предмет на интерес во оваа теза, од аспект на можен максимален принос, како и од аспект на физичките својства важни за нивната натамошна примена.

1.4.1. Термичка пиролиза

Определена количина од отпадната пластика (30, 60 и 100 g), помешана со метални рашигови прстени, се користи при изведувања на термичката пиролиза. Овие експерименти се така планирани, да се утврди влијанието на заполнетоста на реакторот и времето на задржување врз приносот на течни производи, а со тоа да се оптимизираат процесните параметри. Според литературата [46, 165] и од изведените експерименти, промената на приносот и квалитетот на производите од пиролиза се во тесна врска со типот на суровината и условите на работа. Добиените резултати (Табела 33) јасно покажуваат дека приносот на кондензираните производи, кои најмногу ги има во првиот кондензатор, освен незначителни количини од полесната фракција собрани во вториот кондензатор, многу зависи од температурата на деградација и времето на реакција.

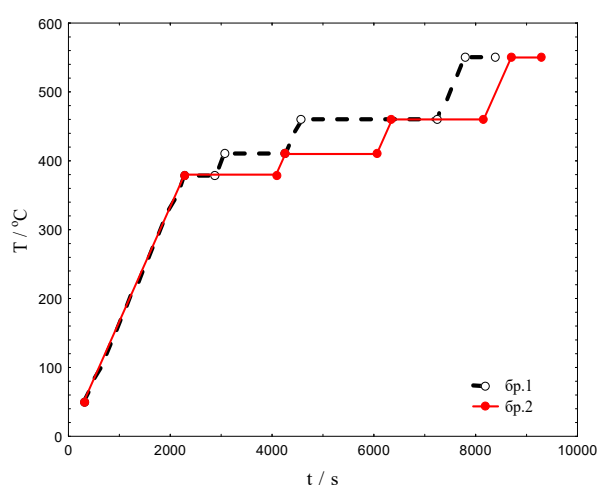
Табела 33. Принос и количина на течни производи добиени со термичка пиролиза

Примерок бр.	Почетна смеша m / g	Течно гориво V конд. 1 / cm ³	Течно гориво V конд. 2 / cm ³	Y / % (m/m) конд. 1
1	30,2	29	траги	73,95
2	30,6	32	0,3	81,38
3	60,0	68	-	87,08
4	100,2	109	1,5	89,44
5	100,0	114,5	-	88,19

Времето на реакција на напојната смеша на одредена температура има големо влијание на процесот на деполимеризација, како и на приносот на добиените течни производи. HDPE, заради долгите линеарни вериги и нискиот степен на разгранетост, има релативно висок степен на кристаличност, што резултира со подолго време на деградација [44]. Влијанието на времето на реакција врз приносот на течно гориво е очигледно при споредбата на примероците со бр. 1 и бр. 2 (Слика 65). Подолгото време на задржување на реакционата смеша во реакторот, за ист ефективен волумен, овозможува подобро крекување што како резултат дава поголем принос на течно гориво за иста почетна количина на суровина (30 g). Ова е во согласност со литературните податоци, според кои зголемувањето на температурата резултира со зголемување на

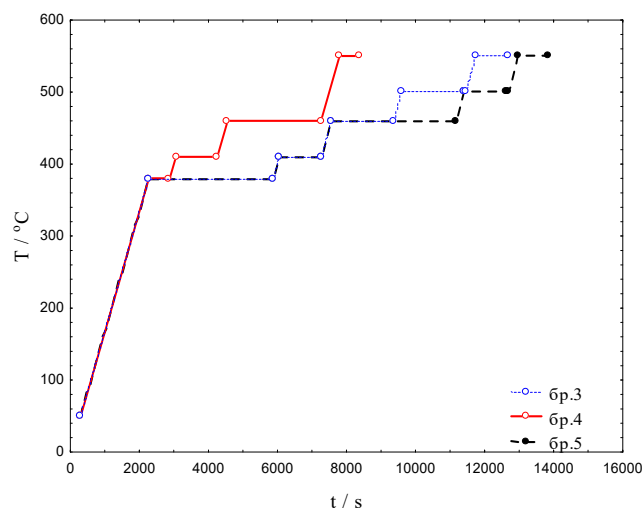
количината на гасовити производи и лесни течни фракции. Зголемувањето на времето на реакција од 1 до 3 часа резултира со повисоки приноси на гасните и течни производи, со точка на вриење под 370 °C, од 21,8% до 54,1% [46].

При подолго време на задржување, на однапред определени температури на деградација (определени од TGA, 380 °C и 410 °C), се добива поголем принос на течни производи. Добиениот принос е 73,95% за примерокот со бр.1 за пократко време на задржување на реакционата смеша од 8 400 s , а за подолго време на задржување од 9 300 s приносот е 81,38% за примерокот бр. 2. Ова е резултат на доволно долгото време смешата да искрекува и конвертира до течна фаза на пониски температури 380 °C и 410 °C, пред да започне со интензивното испарување. Според резултатите од TG анализата, при брзина на загревање од 10 °C min⁻¹ испарувањето започнува на температура од 427 °C.



Слика 65. Различни температурни програми за пробите со 30g суровина

Доколку во реакторот имаме иста почетна количина проба (бр. 4 и бр. 5, m=100g), но нејзината количина е поголема за три пати од претходниот случај (30 g), приносот е речиси идентичен (околу 89 %), иако времето на задржување е различно (Слика 66). Во овој случај имаме поголема заполнетост на реакторот, што резултира со намалување на ефективниот волумен и на контактната површина помеѓу формираните пари со сидовите на реакторот и металните прстени, пред истите да го напуштат. Сепак, времето на задржување и во овој случај има важна улога. Тоа се гледа од карактеристиките на добиениот течен производ, кој со текот на ладење преминува во цврста восочна маса.



Слика 66. Различни температурни програми за пробите со 100 g и 60 g суровина

Пократкото време на задржување на суровината во реакторот ($t = 8400$ s, проба со бр.4) резултира со формирање на помала количина течен производ со поголема густина. За разлика од неа, пробата бр.5, со време на задржување од 13 860 s дава течни фракции со помала густина и многу помалку восочни материи, Табела 34. Ова се должи на создавањето соединенија со помали молекули, како составен дел од испарливите производи, добиени за подолго време.

Физичките својства на добиеното пиролитичко масло се определуваат според ASTM тест методи, а добиените вредности се прикажани во Табела 34.

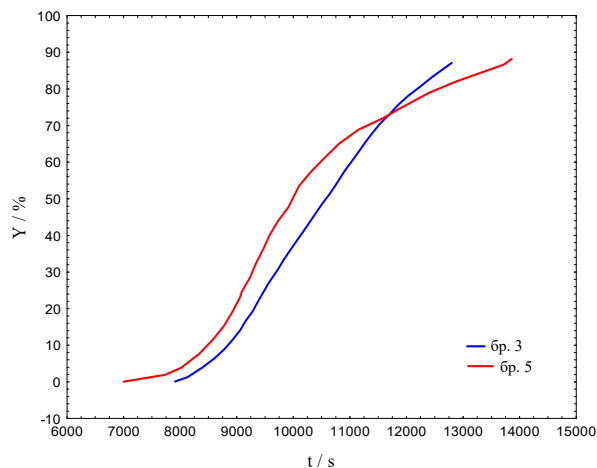
Табела 34. Физички карактеристики на течните производи од термичка пиролиза

Примерок бр.	Вискозитет (40°C) $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	Густина (20°C) g cm^{-3}	Анилинска точка / °C	Индекс на рефракција (20°C)
1	1,0776	0,7704	60,8	1,4412
2	0,9973	0,7779	61,7	1,4385
3	0,8410	0,7687	/	1,4392
4	восок	0,8092	восок	1,4416
5	1,1898	0,8353	/	1,4411

Од добиените просечни вредности на физичките карактеристики, се заклучува дека се настанатите производи претставуваат бензинска и дизелска фракција. Познавањето на механизмот на деградација на PE укажува дека не може да се очекува формирање на разгранети јаглеводороди преку термичката деградација, па затоа уделот на бензинската фракција во вкупниот принос од добиеното гориво е низок. Од друга страна, присуството на PP во почетната полиолефинска смеша придонесува за формирање на полесно испарливи соединенија, поради интермолекуларниот трансфер на радикали, при што се формираат мали олигомери [24]. Според литературни податоци, во составот на течните горива при термичката пиролиза се добиваат нормални парафини (40 %), нешто помалку олефини (39 %), нафтени (18 %) и малку аромати [30].

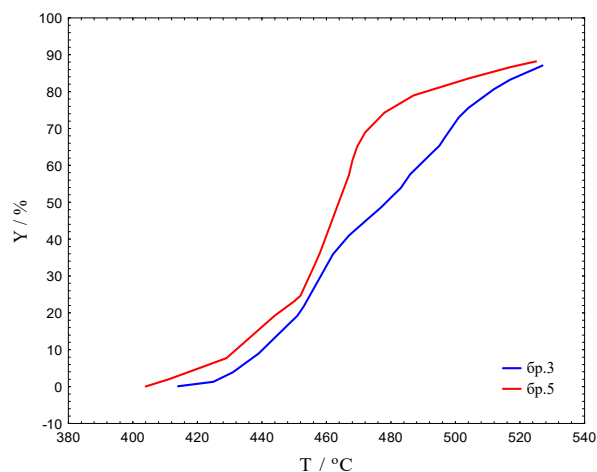
Ако го споредиме течниот принос од експериментите со различна почетна маса, а идентични (примерок бр.1 и бр.4 $t = 8400$ s) или приближно идентични оперативни услови (проба бр.3 $t = 12\ 660$ s и бр.5 $t = 13\ 860$ s, Табела 33 и 34), се заклучува дека

количината почетна суровина и слободниот ефективен простор во реакторот се во тесна врска со физичките својства и приносот на течните производи. Според Слика 67, кога реакторот е помалку заполнет (проба бр. 3, 60 g), испарливите производи побавно го напуштаат реакторот, затоа што имаат повеќе слободен волумен, а тоа придонесува подолго време да се задржат внатре. За разлика од ова, поголемата заполнетост резултира со побрзо излегување на пареите од реакторот, што се гледа и со пострмниот наклон на кривата со бр.5.



Слика 67. Промена на масениот принос на течно гориво со времето

Поголема почетна количина од суровината во реакторот го подобрува приносот на течни производи, бидејќи слободниот оперативен волумен е помал, како и времето на задржување, така што големите полимерни молекули немаат доволно простор и време да можат да се разградат до пократки гасовити молекули (C_1-C_4). Кога времето на задржување е доволно долго, се случува секундарно крекување, со што се зголемува приносот на гасовити производи [27]. Добивањето испарливи производи се зголемува на температура околу $430\text{ }^\circ\text{C}$ (Слика 68). Доколку реакторот е позаполнет, температурниот интервал во кој се формираат најголем дел од течните горива е многу помал, само $30\text{ }^\circ\text{C}$ ($440-470\text{ }^\circ\text{C}$, проба бр.5). Спротивно на ова, кога слободниот волумен е поголем и температурниот интервал е поголем $60\text{ }^\circ\text{C}$ ($440-500\text{ }^\circ\text{C}$), при што пареите го напуштаат реакторот и влегуваат во системот од кондензатори. Најголемата количина гасови и кондензирани производи во текот на термичката деградација се формираат помеѓу $440-470\text{ }^\circ\text{C}$. Поради краткото време на задржување, голем дел од составните компоненти на течната фракција немаат време за целосна деградација, па затоа се добиваат восочни производи, кои во составот имаат поголеми количини соединенија со голема молекулска маса. Примероците со помала почетна маса, спротивно на претходните, имаат поголем слободен волумен во реакторот, па затоа подолго време се задржуваат во него и големите полимерни молекули успеваат да се разградат до помали. Истите заклучоци важат и за двете направени споредби, односно кога реакторот е повеќе заполнет приносот е сличен, но затоа квалитетот на финалните производи е различен. При термичката пиролиза, приносот на добиено пиролитичко масло за сите експерименти е многу повисок, $>70\%$, од објавените во литературата (50% , за термичка деградација на HDPE) [92, 96, 106, 166].



Слика 68. Промена на масениот принос на течно гориво со температура

Се покажа дека термичка деградација на смештата од полиетилен и полипропилен во температурен опсег 410-500 °C резултира со нејзина целосна деполимеризација, во зависност од температурата, и времето на реакција. Како резултат на деградацијата можно е добивање 0,5-1% цврсти остаток, 73-89% течни производи, а остатокот е гас. Количината на одделните компоненти зависи од времето на реакција и температурата. Сични резултати добил и J.Walendziewski кој во опсег од 370-450 °C, при деградација на HDPE, во зависност од температурата, добил 1-30% цврсти производи, 10-70% течни и гасовити производи [165].

Изгледот на пиролитичкото масло е со жолта боја, која се затемнува како се оди кон пивсоките фракции. Седименти по центрифугирањето не се присутни, Слика 69.



Слика 69. Изглед на различни фракции пиролитичко масло

Според правилникот за комерцијални дизел мотори, физичките својства на горивата се многу важни. Квалитетот на течните горива, добиени со пиролиза на пластика, варира во зависност од условите под кои се одвива пиролизата, типот на реактор и почетната суровина [27]. Не е можно определување на некои физички својства (анилинска точка и вискозитет) за примероците кои содржат големи количини восоци. Измерените вредности за густина на течното гориво се во опсег на бензин со густина 0,71-0,77 g cm⁻³ и прва дизелска фракција - керозин со густина 0,78-0,81 g cm⁻³. Анилинската точка за керозин е 60-69 °C, а индексот на рефракција е 1,4408, а 1,1340 - за бензин.

Направено е и фракционирање на некои проби со цел да се утврди како се менуваат физички карактеристики со текот на реакцијата на пиролиза. На почетокот на реакцијата, најлесно испарливите соединенија, гасовитите јаглеродороди со C₁-C₄, први го напуштаат реакторот, но овие производи не се предмет на анализа. Според Табела 34, од физичките својства на течните фракции се потврдува дека: првата течна фракција (првите 30% од добиеното течно гориво) секогаш е бензинска фракција и е најлесна течна фракција. Потоа, во зависност од заполнетоста на реакторот и температурната програма, втората фракција може да биде бензин, доколку имаме поголем ефективен волумен и доволно време за деградирање на испарената проба. Спротивно на ова, ако ефективниот волумен е помал, тогаш големите, делумно деградирани молекули се истуркани од реакторот заради интензивните испарување, па се добива восочен краен производ. Откако 50 % од почетната суровина ќе се конвертира во течен производ, а со тоа ќе се зголеми и ефективниот волумен, наредните фракции се дизелски. Ова е така затоа што полесните јаглеродороди се веќе испарени, а останати се потешко испарливи, на кои им треба подолго време за деградација, па наредните фракции се со поголема густина.

Табела 35. Физички карактеристики на течните фракции од производи од термичка пиролиза

Примерок бр.	Волумен cm ³	Вискозитет 40 °C / mm ² s ⁻¹	Густина 20°C / g cm ⁻³	Индекс на рефракција / 20 °C
3	V1=21	1=0,5795	1=0,7489	1=1,4296
	V2=21	2=0,8796	2=0,7689	2=1,4382
	V3=26	3=1,0956	3=0,7848	3=1,4478
5	V1=32	1=0,6370	1=0,7502	1=1,4316
	V2=32,5	2=1,2627	2=0,7991	2=1,4405
	V3=29	3=1,1813	3=0,7827	3=1,4464
	V4=21	4=1,1870	4=0,7858	4=1,4494

Според добиените вредности се заклучува дека дел од добиеното течно гориво е бензин, а помал дел е дизел гориво – керозин. Од Табела 35 се гледа дека како се оди од првата кон последната фракција, се зголемуваат вредностите на физичките параметри. Ова е во согласност со наодите на Voskholm, кој докажал дека при термичка пиролиза, со пораст на температурата, во течната фракција се формираат повеќе соединенија со поголема молекулска маса [167], кои имаат поголема густина и вискозитет. Добиените резултати покажуваат дека можно е контролирање на приносот и на физичките својства на производите со промена на работните услови на реакцијата на деполимеризација. Понишка температура на деградација и/или пократко време на реакција овозможува добивање на мала количина гасови и течности, а главните производи на реакција се цврсти восочни материи. Донесените заклучоци се во согласност со литературните податоци. S. A. Abdulkareem добил течни светли маслени производи, слични на фосилните горива керозин и бензин, но со карактеристичен мирис, различен од оние на бензин или керозин. Тој, покрај течните производи, кои биле застапени со 50,64 %, добил 33,62 % цврсти восочни производи, многу меки, како маст, а покрај нив и 15,74 % гасовити производи. Лесните гасови не кондензирале на 40 °C, а во својот состав имаат

јаглеводороди во опсег од C₁-C₄ и се со точка на вриење < 200 °C. Тие на собна температура се во гасовита форма [168].

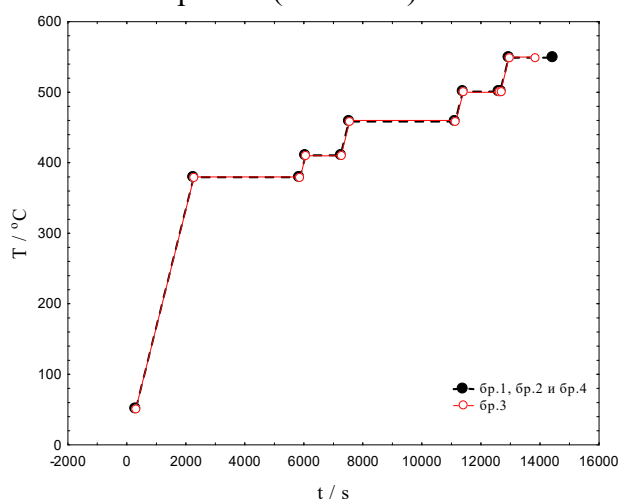
1.4.2. Каталитичка пиролиза со смеси од катализатори

Со цел да се испита влијанието на катализаторите врз приносот, температурата на деградација и физичките својства на добиеното пиролитичко течно гориво, прво каталитичката деградација е изведувана со различни количини од наведените чисти катализатори. Потоа, правени се смеси од катализатори за да се оценат евентуалните подобрувања на приносот, намалувањето на температурата на деградација и квалитетот на добиеното течно гориво.

1.4.2.1. Каталитичка деградација со ZSM-5 и кварцен песок, SiO₂

Катализаторот ZSM-5 е со најголема специфичната површина, а SiO₂ има еднаесет пати помала од него. Во сите експерименти на каталитичка пиролиза со чист ZSM-5 или чист SiO₂, почетната полиолефинска смеша е 60 g, а количината на додаден катализатор е 10 % (во однос на масата на полимерот). Со цел да се утврди влијанието на количината на ZSM-5 и SiO₂ како катализатори кои влијаат врз приносот на течно гориво, направени се експерименти со 3% ZSM-5 и 100% SiO₂. Во другите експерименти, количината додаден катализатор е различна заради нивната различна активност. Одбрана е мала количина ZSM-5 затоа што овој катализатор е синтетички, со голема специфична површина и голем број активни центри, но многу поскап од природниот SiO₂ кој е со помала активна површина.

Температурната програма на пиролизата за сите експерименти е иста. Времето на задржување е 13 860 s, освен за пробата со бр.3 (14 460 s), но се разликуваат само во последната операција од температурната програма на крајот од пиролизата, што не игра улога затоа што пиролизата веќе е завршена (Слика 70).



Слика 70. Температурна програма на пиролиза со чисти ZSM-5 и SiO₂ катализатори

Приносот на течно гориво прикажан е во Табела 36. Според добиените резултати,

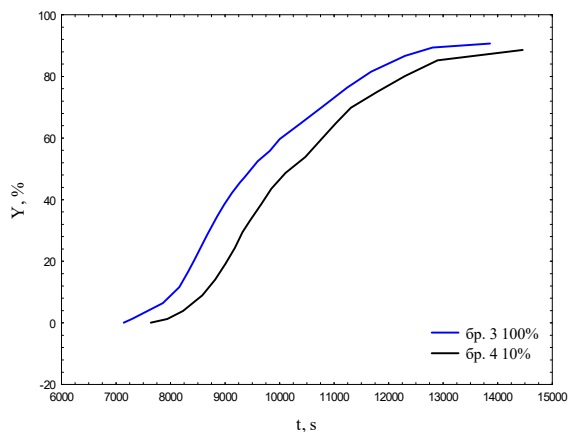
кога пиролизата се одвива под исти услови, евидентен е помалиот принос на течни производи кај ZSM-5, за разлика од природниот SiO₂. Масениот приносот на течно гориво за проба бр.1 е 45,5% за ZSM-5 кој е двојно помал од приност 90,7% од пробата бр.4 кога се користи иста количина (10%) SiO₂.

Табела 36. Принос на течни производи добиени од каталитичка пиролиза со чист ZSM-5 и SiO₂ катализатори

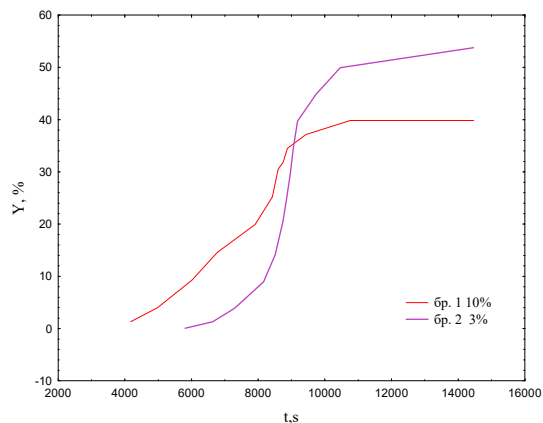
Примерок бр.	Почетна смеша m / g	Течно гориво V / cm ³	Y % (m/m)
1. ZSM-5 (10%)	60,00	34,20	45,55
2. ZSM-5 (3%)	60,06	45,00	57,64
3. SiO ₂ (100%)	60,00	70,50	90,67
4. SiO ₂ (10%)	60,00	69,10	88,57

Доколку ги споредуваме пробите бр.1 и бр.2, катализирани само од ZSM-5, ќе видиме дека намалувањето на количината на овој катализаторот го зголемува приносот на течна фракција за 12%, односно од 45,5% на 57,6%. До иста констатација дошол и Kyong-Hwan Lee [169], кој деградирал HDPE во присуство на ZSM-5 (во форма на прашок и гранули). Користениот гранулиран ZSM-5 е со специфична површина од 381 m²g⁻¹. Катализаторот во прав е со тродимензионална микропорозна кристална структура и голема мезопорозност. Овој катализатор се одликува со голема киселост и селективност, и е со специфична површина од 427 m²g⁻¹ и Si:Al =23,4. Овие величини се идентични со користениот катализатор во оваа докторска теза, кој има специфична површина од 425 m²g⁻¹ и Si:Al =24. Според ова произлегува дека станува збор за приближно ист катализатор. Заради големата специфична површина, овој катализатор на екстерната површина има голем број активни центри кои ја зголемуваат неговата активност. Како резултат на овие карактеристики ZSM-5 дава помалку течни производи, односно доаѓа до голема деградација на големите молекули до гасовити производи. Зголемување на количината на гасовити производи при деградација на HDPE на T=450 °C презентира и тимот на Seo - 35,% течни, 63,5% гасовити производи и 1,5% цврст остаток [170]. Особено при деградација со ZSM-5, добиените крајни производи се лесни јагледородороди C₆-C₁₂ и гасовити производи. Прво се добиваат деградациони производи со помали молекули на надворешната површина на катализаторот, а потоа тие можат да навлезат во шуплините од внатрешната структура на катализаторот и да се деградираат повторно до уште помали молекули и добивање гасовити јагледородороди. Овие резултати укажуваат на значајното влијание на порите на катализаторот, особено за деградацијата на тешките јагледородороди [30].

Со зголемување на количината на SiO₂ за десетпати (од 10% на 100%) се зголемува незначително приносот на течно гориво, (за само 2%) и брзината на деградација е речиси иста, без разлика на додадената количина катализатор (Слика 71-а). Овој катализатор е со кристална структура заради тетраедрите добиени со поврзување на четири кислородни атоми со еден атом на силициум во центарот. Истиот е хемиски инертен и термички стабилен заради цврстината на врските меѓу атомите [171].



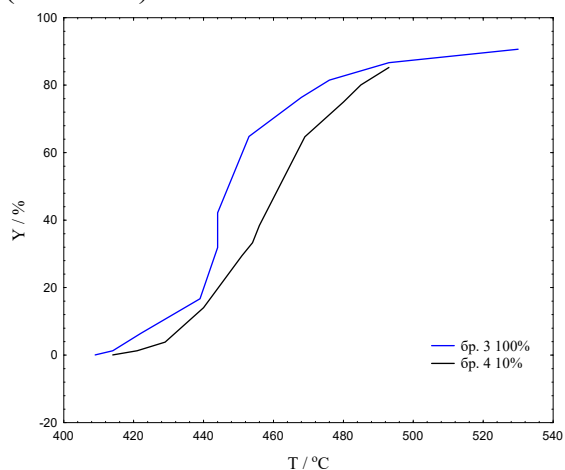
а)



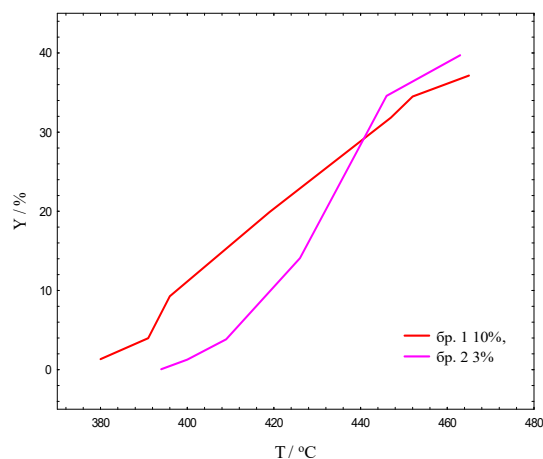
б)

Слика 71. Промена на масениот принос на течно гориво со време а) SiO_2 , б) ZSM-5 катализатор

Кога се користи поголема количина на ZSM-5 испарливите производи се добиваат за многу пократко време, но тие поспоро го напуштаат реакторот. Производите се добиваат во тесен временски интервал во кој има интензивни испарувања (се забележува од остриот наклон на кривата, Слика 71-б). Поголемата ефикасност на ZSM-5 во споредба со SiO_2 се гледа и од намалувањето на температурата на деградација (Слика 72).



а)



б)

Слика 72. Промена на масениот принос на течно гориво со температура а) SiO_2 , б) ZSM-5 катализатор

Физичките карактеристики на добиените горива прикажани се во Табела 37. Добиените вредности покажуваат дека со зголемување на количината на ZSM-5 расте густината на добиеното гориво, односно тоа од бензинска фракција преминува во керозинска. Просечните вредности, определени за физичките својства на течното гориво, добиено со каталитичка пиролиза со SiO_2 , укажуваат дека се добива бензинска фракција. Количината на катализаторот не влијае врз промената на течната фракција од бензинска во дизелска.

Табела 37. Физички карактеристики на течните производи од пиролиза со ZSM-5 и SiO₂

Примерок бр.	Вискозитет 40 °C mm ² s ⁻¹	Густина 20 °C / g cm ⁻³	Индекс на рефракција
1. ZSM-5 (10%)	0,4883	0,7963	1,4622
2. ZSM-5 (3%)	0,7969	0,7694	1,4479
3. SiO ₂ (100%)	0,7986	0,7718	1,4364
4. SiO ₂ (10%)	0,7979	0,7692	1,4422

Каталитичката деградација со ZSM-5 веројатно го фаворизира формирањето на ароматични јаглеводороди, што главно се состојат од алкил-арени со еден бензоев прстен. Покрај ова присуството на водородните атоми може да биде како резултат на формирање на нафтени, главно C₆-C₈ јаглеводороди. Парафините и олефините се составен дел најчесто кај полесните јаглеводороди. Интересно е да се одбележи дека Beltrame добил повеќе цврст остаток при пиролиза на PE со SiO₂ [11].

Извршено е фракционирање за време на пиролизата со ZSM-5, при што се добиени две течни фракции, кои се различни по боја и со различни физички карактеристики. На почетокот се добива речиси безбојно гориво, потоа втората течна фракција има жолто-зелена боја со карактеристичен мирис на дизел гориво. Овој катализатор дава мала количина (< 2ml) гориво и во вториот кондензатор, кое е безбојно, со точка на вриење пониска од горивата собрани во првиот кондензатор. За разлика од него, со SiO₂ катализаторот се добиваат течни фракции, кои се бледо жолти (Слика 73). Сите горива, добиени со повеќе катализатор (горивата прикажани од левата страна на сликите) имаат поинтензивна боја, за разлика од оние кои се добиени со помалку (3% и 10% соодветно) катализатор (прикажани на десната страна на Слика 73-а) и 73-б).



Слика 73. Добиени течни горива со а) ZSM-5 и б) SiO₂ катализатор

Направена е карактеризација на сите добиени течни фракции и резултатите се дадени во Табела 38. Кога каталитичката пиролиза се изведува со мала количина ZSM-5 катализатор, се добива бензин, но доколку се додаде поголема количина дури и на почетокот од пиролизата се добива дизелска фракција-керозин. Ова потврдува дека катализаторот го фаворизира добивањето на дизел горива. Тоа е така затоа што присуството на ZSM-5 резултира во подобрување на октанскиот број на бензините, преку конверзија на нискооктанските олефини C₇-C₁₀ до лесните олефини C₃-C₅. Паралелно се одвива и изомеризација на нискооктански линеарни олефини до

високооктански разгранети олефини и се инхибираат реакциите на хидрогенирање на парафините со раскинување на C_7^+ олефините [105].

Табела 38. Физички карактеристики на течните фракции од производи од пиролиза со ZSM-5 и SiO_2 катализатор

Примерок бр.	Волумен cm^3	Вискозитет $40\text{ }^\circ C / mm^2 s^{-1}$	Густина $20\text{ }^\circ C / g\text{ }cm^{-3}$	Индекс на рефракција $20\text{ }^\circ C$
1. ZSM-5 (10%)	V1=24	1=0,4883	1=0,7879	1=1,4582
	V2=7	2= /	2=0,8159	2=1,4718
2. ZSM-5 (3%)	V1=20	1=0,5458	1=0,7613	1=1,4444
	V2=22	2=0,8236	2=0,7759	2=1,4508
3. SiO_2 (100%)	V1=21,8	1=0,6313	1= 0,7504	1=1,4343
	V2=21,6	2=0,9008	2=0,7817	2=1,4364
	V3=27	3=1,0185	3=0,7839	3=1,4436
4. SiO_2 (10%)	V1=23	1=0,5995	1= 0,7539	1=1,4393
	V2=23,65	2=0,9773	2=0,7724	2=1,4402
	V3=22,6	3=0,8986	3=0,7814	3=1,4473

За разлика од тоа, присуството на SiO_2 како катализатор, на почетокот, за двете проби, резултира со бензини (30%), но потоа пробата со помалку катализатор сеуште е бензинска фракција, заради помалата наполнетост на реакторот. Всушност, заради помалиот ефективен слободен волумен, испарените производи немаат доволно простор (пократко време на задржување), па се добиваат производи со поголема молекулска маса.

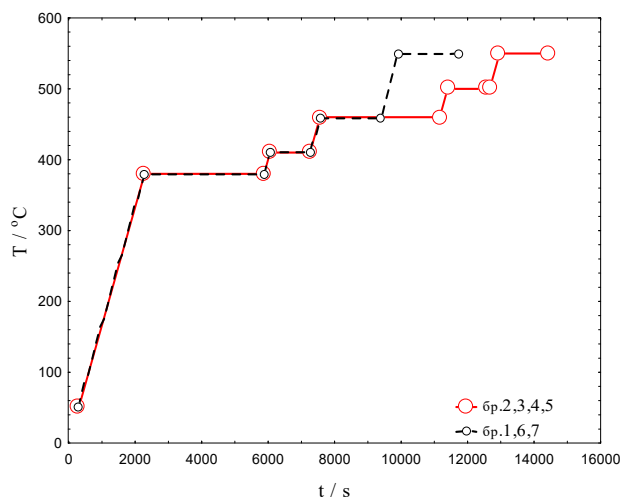
1.4.2.2. Каталитичка деградација со Al_2O_3 и бел опализиран силикат - Туф

Доминантна компонента во составот на туфот е аморфниот SiO_2 (~93%), со многу мали количини кристален SiO_2 и кварц. Al_2O_3 во туфот е застапен со околу 5%. Другиот користен катализатор чистиот Al_2O_3 - високопорозен материјал. Помеѓу различните транзиции на алуминиумот, γ -кристалниот ($\gamma-Al_2O_3$) е најважен катализатор, кој се користи во нафтената индустрија. Тој има тетраедарна или октаедарна структура, со специфична површина $> 230\text{ }m^2\text{ }g^{-1}$ и димензии на честици од 20 nm. За споредба, $\alpha-Al_2O_3$ е со специфична површина од 1-10 $m^2\text{ }g^{-1}$, (кај $\eta-Al_2O_3$ - 100 - 300 $m^2\text{ }g^{-1}$) [172].

Двата катализатори припаѓаат на групата мезопорозни катализатори поради големината на нивните пори. Тие имаат мала киселост во споредба со зеолитите, но сепак обезбедуваат дифузија на тешките јаглеводороди. Поради малата киселост, за процеси каков што е пиролизта, SiO_2 и Al_2O_3 не покажуваат значајна каталитичка активност, но несомнено спроведуваат термичка поткрепа при деградацијата на полимерите [167].

Количината на суровина при каталитичката пиролиза со овие катализатори е 60g и 100 g. Двата катализатори додадени се во количество 10% или 100% во однос на почетната маса на суровината. Заради широката распространетост и ниската цена на чинење на туфот, а со цел негово можно искористување како катализатор во процесот

на пиролиза, направени се дополнителни мерења со 33% и 50% од овој природен минерал. Времето на задржување кај сите експерименти е 11 700 s или 14 460 s (Слика 74).



Слика 74. Температурна програма на пиролиза со чисти Al_2O_3 и Туф

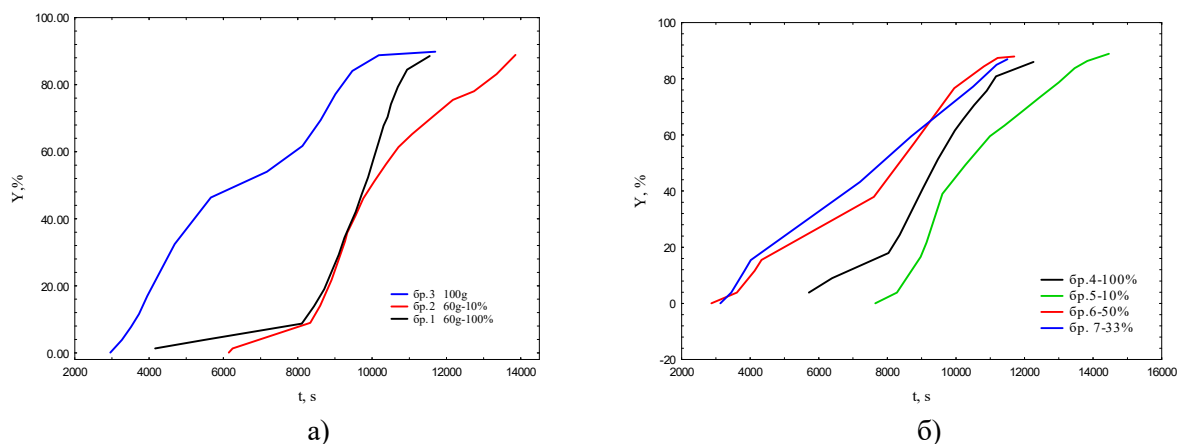
Приносите на течно гориво од експериментите направени со чист Al_2O_3 и туф прикажани се во Табела 39. Од резултатите се гледа дека двата катализатори даваат доста висок принос ($>86\%$), додека количината додаден катализатор, очигледно не влијае битно врз истиот. До вакви резултати дошол и М. Stelmachowski кој во плушаржен реактор вршел пиролиза на РЕ со Al_2O_3 и добил принос на течни производи од 86-90% [173]. Поголемата количина катализатор го подобрува приносот за незначителни 2% течно гориво (за туфот), односно останува константен за Al_2O_3 .

Табела 39. Приносот на течно гориво добиено со чист Al_2O_3 и туф

Примерок бр.	Почетна смеша m / g	Течно гориво V / cm ³	Y % (m/m)
1. Al_2O_3 (100%)	60,02	68,2	87,57
2. Al_2O_3 (10%)	60,06	69,5	88,90
3. Al_2O_3 (100%)	100,02	111,4	86,55
4. туф (100%)	60,05	69,2	89,05
5. туф (10%)	60,01	69,6	88,87
6. туф (50%)	100,01	113,6	87,91
7. туф (33%)	100,02	112,6	86,96

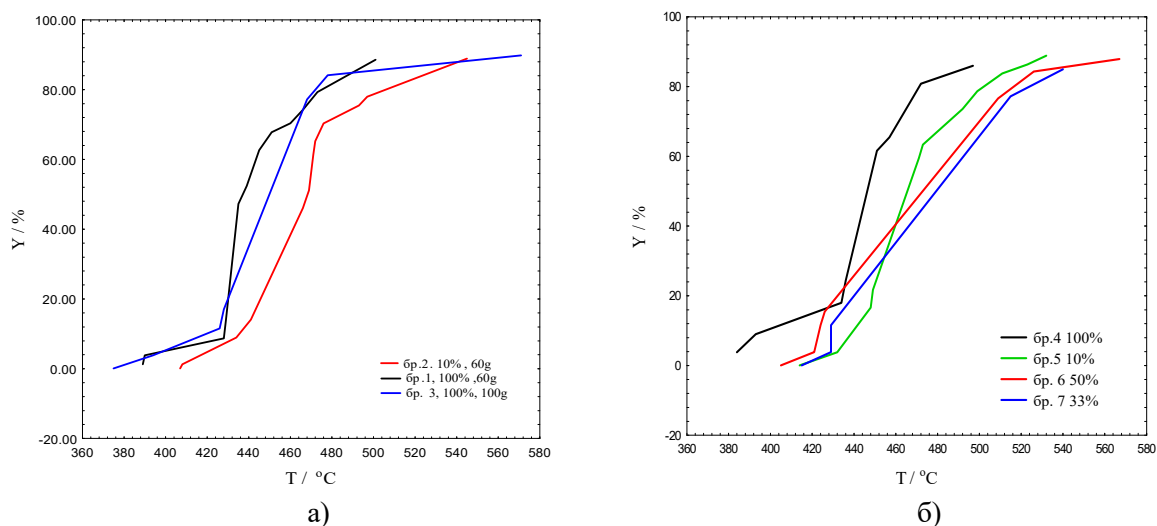
Заполнетоста, односно поголемата количина почетна проба (100 g), придонесува производите побрзо да го напуштаат реакторот (за време од 2000 s) за двата типа катализатор (Слика 75). Доколку почетната проба е во помала количина (60 g, помала заполнетост) производите почнуваат да се формираат во кондензаторите после 5000 s. Од Слика 75 може да се забележи дека помалата заполнетост придонесува интензивните испарувања да се одвиваат во пократок временски интервал, што се гледа и од поголемиот нагиб на добиените криви. За пробите со туф, кога ефективниот волумен е поголем, интензитетот на испарувања на почетокот е многу поголем

(првите 20% производ), но потоа се намалува и е многу послабо дури и од пробата со 10% катализатор. Кај примерокот со Al_2O_3 е слично, со тоа што брзината се намалува по 40% добиен производ.



Слика 75. Промена на масениот принос на течно гориво со време а) Al_2O_3 , б) Туф

За пробите со 100 % катализатор и 60 g почетна суровина, карактеристично и за двата катализатори е дека на $T=430-450\text{ }^\circ\text{C}$ има најголем принос на течно гориво, а за оние со 10 % тој температурен интервал е поместен на $450-480\text{ }^\circ\text{C}$. За пробата со Al_2O_3 истото количество катализатор (100 %), без разлика на почетната проба, најголем принос се јавува во ист температурен интервал. За туфот, за иста количина почетна суровина, со намалување на катализаторот приносот се поместува кон повисок температурен интервал (Слика 76).



Слика 76. Промена на масениот принос на течно гориво со температура а) Al_2O_3 , б) Туф

Добиените просечни вредности за карактеристиките на овие горива се прикажани во Табела 40. Се гледа дека со зголемување на количината на Al_2O_3 и туф се менуваат физичките карактеристики, но сепак, просечни вредности, течното гориво претставува бензинска фракција, за сите проби. Според J. Mosio-Mosiewski, Al_2O_3 го зголемува уделот на вакуум-гасното масло – се добиваат повеќе јаглеводороди со прави низи,

парафини 32 % и олефини 50 %. Ова сугерира дека Al_2O_3 може да го забрза механизмот на случајно раскинување на полимерната верига, што е типично за првата фаза на термичката деградација [46]. Како што напоменавме, овие катализатори се мезопорозни, што значи дека испарените соединенија се во можност да влезат во порозната структура и да останат таму подолг период, при што се овозможува поголемо крекување на молекулите. Тие поседуваат Lewis кисели центри, што имаат тенденција да произведуваат ароматични јаглеводороди со кратки јаглородни вериги како производи од секундарните крекинг реакции [173].

Табела 40. Физички карактеристики на течни горива добиени од чист Al_2O_3 и Туф

Примерок бр.	Вискозитет $40^\circ\text{C} / \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	Густина $20^\circ\text{C} / \text{g cm}^{-3}$	Индекс на рефракција
1. Al_2O_3 (100%)	0,9711	0,7707	1,4426
2. Al_2O_3 (10%)	0,7822	0,7681	1,4393
3. Al_2O_3 (100%)	0,7999	0,7772	1,4422
4. туф (100%)	0,7976	0,7707	1,4426
5. туф (10%)	0,7718	0,7668	1,4415
6. туф (50%)	0,9629	0,7739	1,4392
7. туф (33%)	1,0125	0,7724	1,4389

Направено е фракционирање на горивата, при што секоја фракција не само што се разликува по составот и физичките својства, туку се разликува и визуелно по бојата на добиените горива (Слика 77). Првите фракции се со најсветла боја. Во зависност од количината на катализатор, постои разлика во бојата, односно пробите со помалку катализатор (пробите на десната страна на сликите) даваат горива со поинтензивна боја, за разлика од оние во кои додадениот катализатор е 100% (лево на сликите). Ова покажува дека двата катализатори ја намалуваат обоеноста на горивото, за разлика од претходните, ZSM-5 и SiO_2 .



а)



б)

Слика 77. Добиени горива со 100% и 10% катализатор: а) Туф, б) Al_2O_3

Од Слика 77 се гледа дека поголемата количина на Al_2O_3 овозможува формирање на мали количини безбојни горива бензинска фракција со ниска точка на вриење. Физичките карактеристика на секоја течна фракција се прикажани во Табела 41

Табела 41. Физички карактеристики на течните фракции од производи на пиролиза со Al_2O_3 и Туф

Примерок бр.	Волумен cm^3	Вискозитет $40\text{ }^\circ\text{C} / \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	Густина $20\text{ }^\circ\text{C} / \text{g cm}^{-3}$	Индекс на рефракција $20\text{ }^\circ\text{C}$
1. Al_2O_3 (100%)	V1=25,0	1=0,7506	1=0,7583	1=1,4348
	V2=23,0	2=1,2570	2=0,7758	2=1,4431
	V3=20,2	3=1,0382	3=0,7803	3=1,4473
2. Al_2O_3 (10%)	V1=24,0	1=0,6427	1=0,7542	1=1,4342
	V2=23,0	2=0,8910	2=0,7720	2=1,4386
	V3=22,5	3=0,9615	3=0,7790	3=1,4456
3. Al_2O_3 (100%)	V1=45,0	1=0,8827	1=0,7695	1=1,4366
	V2=50,0	2=1,0397	2=0,7812	2=1,4459
	V3=16,4	3=	3=0,7858	3=1,4463
4. туф (100%)	V1=25,0	1=0,6173	1=0,7583	1=1,4385
	V2=23,0	2=0,9750	2=0,7758	2=1,4431
	V3=20,2	3=0,9092	3=0,7803	3=1,4473
5. туф (10%)	V1=23,6	1=0,6313	1=0,7519	1=1,4373
	V2=23,0	2=0,8335	2=0,7687	2=1,4423
	V3=23,0	3=0,8967	3=0,7802	3=1,4452
6. туф (50%)	V1=49,0	1=0,7184	1=0,7571	1=1,4320
	V2=50,0	2=1,2559	2=0,7850	2=1,4430
	V3=14,6	3=1,2040	3=0,7923	3=1,4490
7. туф (33%)	V1=49,0	1=0,7744	1=0,7591	1=1,4318
	V2=23,0	2=1,1366	2=0,7740	2=1,4399
	V3=25,0	3=1,3368	3=0,7836	3=1,4448
	V4=15,6	4=1,3372	4=0,7942	4=1,4500

Од резултатите за течните фракции сепак може да се види дека дел припаѓаат на првата дизелска фракција, керозинот. Со зголемување на количината на катализатор, доколку реакторот има помалку слободен ефективен волумен (количината на проба е 100 g), последните две фракции се керозински и за двата катализатори. За почетната количина на проба од 60 g, само последната фракција е дизелска (што е логично, затоа што има подолго време на крекување).

1.4.2.3. Каталитичка деградација со смеси од катализатори

Катализаторите кои се користат за пиролиза се состојат од повеќе компоненти. Главната компонента е каталитичкиот агент, кој е носител на активните центри, според кои се определува каталитичката активност на катализаторот. Овие компоненти се делат на метални проводници, семипроводници и изолатори. Во последната група спаѓаат SiO_2 и Al_2O_3 , чии каталитички функции се различни од останатите. Изолаторите (SiO_2 , Al_2O_3) имаат високи вредности на енергијата на врските во празнините и висок степен на чистота (со многу мало онечистување). Електроните остануваат локализирани на валентните врски, а електронската интеракција која настанува при реакциите на редукција овде изостанува. Сепак, изолаторите имаат активни центри кои генерираат протони, и со формирање на карбониум јони учествуваат во реакции на раскинување, изомеризација или полимеризација. Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, зеолитите, MgO , CaO ,

MgAl₂O₄, SiO-MgO се неколку примери на изолатори, кои се употребуваат како катализатори [174]. Од овие причини, правени се смеси на катализатори за подобрување на својставата и приносот на добиеното течно гориво.

I. Al₂O₃ - SiO₂

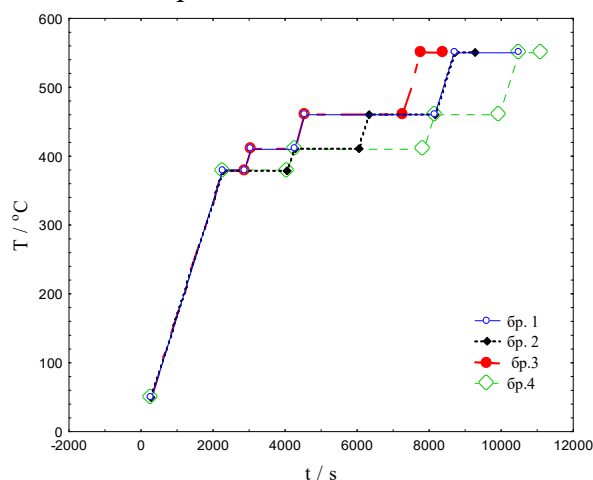
Различна количина суровина (30-100 g) се користи, кога како катализатор додаваме смеша Al₂O₃ - SiO (Табела 42 и 44). Експериментите може да се поделат во две етапи. Во првата етапа, правени се експерименти само со почетна смеша и додадениот катализатор, во понатамошниот текст означена како (A-S). Во втората етапа, во реакторот се додаваат и метални прстени, за подобра размена на топлина (A-S-M).

Добиените резултати од експериментите без присуство на метални прстени, се прикажани во Табела 42. Користени се различни температурни програми и различен сооднос на катализатор, за да се одреди нивното влијание врз количината и квалитетот на течните производи. Добиените резултати покажуваат очигледно влијание на овие променливи врз приносот на течно гориво.

Табела 42. Количини на течни производи и процесни услови

Примерок бр.	Почетна смеша m / g	Катализатор P:A:S	Течно гориво V / cm ³	Y % (m/m)
1	30,05	1:1:4,5	29,5	77,0
2	30,01	1:1:4,5	34,5	88,4
3	50,39	2:1:4,5	50	78,0
4	60,22	6:1:1	72	88,6

На Слика 78 прикажани се температурните програми од PID контролерот. Доколку ги споредуваме пробите со 30 g полиолефинска смеша, ќе забележиме дека приносот на течно гориво е поголем за 11 % кај пробата бр.2, во споредба со пробата бр.1. Ваквата разлика во приносот се должина на различните температурни програми. Целта на користење на две различни PID програми е да се одреди оптимална програма за максимално производство на течен производ.

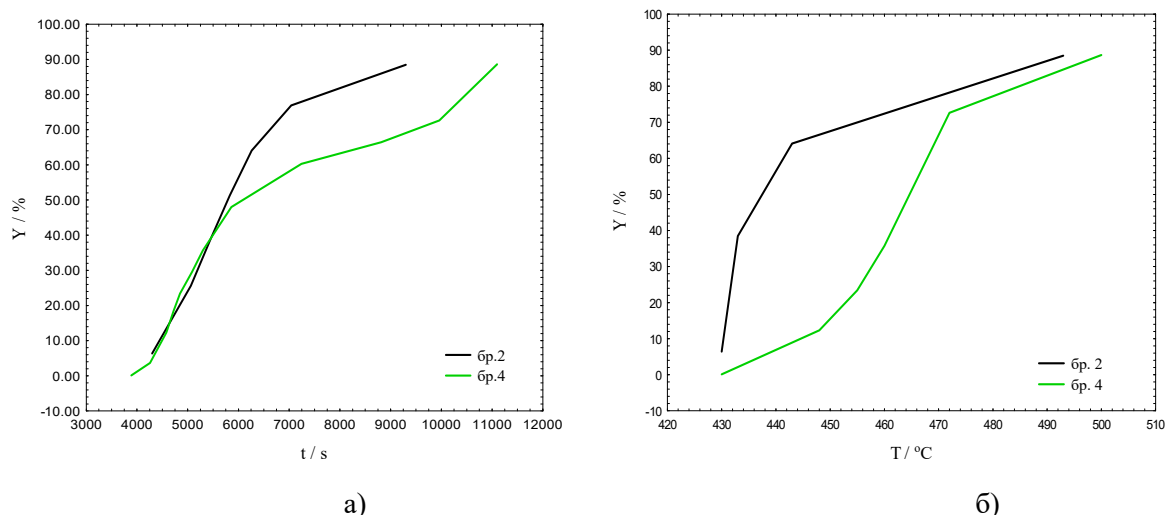


Слика 78. Различни температурни програми употребени за деполимеризација со Al₂O₃-SiO₂ (A-S) катализатор

Така, програмата на контролерот за пробата со бр.1 е подолга (10 500 s), но програмата за пробата бр.2 во споредба со предходната (9 300 s) побавно ги постигнува температурите на деградација, кои се во температурниот интервал (380–430 °C), согласно на претходно направената TG анализа [17]. Резултатите од TGA-DTG покажаа дека максимална загуба на маса има на 430 °C. Промената на масата на примерокот настанува во температурен интервал од 310 °C до 500 °C. Од овие причини приносот е поголем при пократко време на задржување. Правилниот избор на температурна програма и подолго време на задржување на пониски температури, од оние на максимална деградација и интензивни испарувања, овозможуваат подобро крекување во течна фаза.

Со анализата на останатите PID-програми ќе се утврди дека, без разлика за каква почетна количина проба и катализатор се работи, многу кратките програми како онаа на пробата со бр.3 (8 400 s) даваат полош принос. Од споменатата споредба очигледна е зависноста на приносот течно гориво од времето на задржување на одредни температури, во температурен интервал на интензивен крекинг. Според ова, покрај изборот на оптимална должина на програмата, многу битен е правилниот избор на температурата на задршка. Тоа овозможува подобрување и зголемување на приносот, што се потврдува и со програмата на пробата бр 4., кај која што (и покрај најмалата количина катализатор) е забележан висок принос. Ова значи дека доволно долгото време на задржување во температурен интервал на термичка деградација, овозможува раскинување на веригите на долгите полимерни молекули на помали. Како крајни производи се добиваат молекули од јаглеводороди со опсег на C₅-C₁₆ (опсегот на горива, дизел и бензин).

Доколку ги анализираме зависностите на приносот со времето или температурата (Слика 79-б), на двете проби со највисок принос, ќе видиме дека до време од 5 500 s приносот е идентичен за двете проби, Слика 79-а. Потоа кај пробата бр.4 која има подолга задршка на дадена температура (Слика 78), се намалува брзината на испарување, споредено со пробата бр.2. Истото беше утврдено и од Слика 77-б, каде најголема количина течни производи за пробата бр.2 се добиваат до T=450 °C, за да потоа брзината нагло опадне. За разлика, кај пробата со бр.4 количината течни производи се создаваат постепено, до T=470 °C, потоа брзината се изедначува со онаа на пробата бр.2, иако реакторот е позаполнет и се очекува побрзо излегување на производите од него. Од ова се потврдуваат веќе горе изнесените заклучоци за важноста на вкупното време на задржување на примерокот во реакторот, како и на температурната програма, односно задржувањето на неколку пониски температури (380 °C и 410 °C) пред пареите да го напуштат реакторот на 430 °C.



Слика 79. Промена на масениот принос на течно гориво со: а) време, б) температура за проба катализирана со Al_2O_3 и SiO_2 -кварцен песок

Определени се некои физички својства на течните производи со примена на ASTM стандардите за анализа а добиените резултати се прикажани во Табела 43

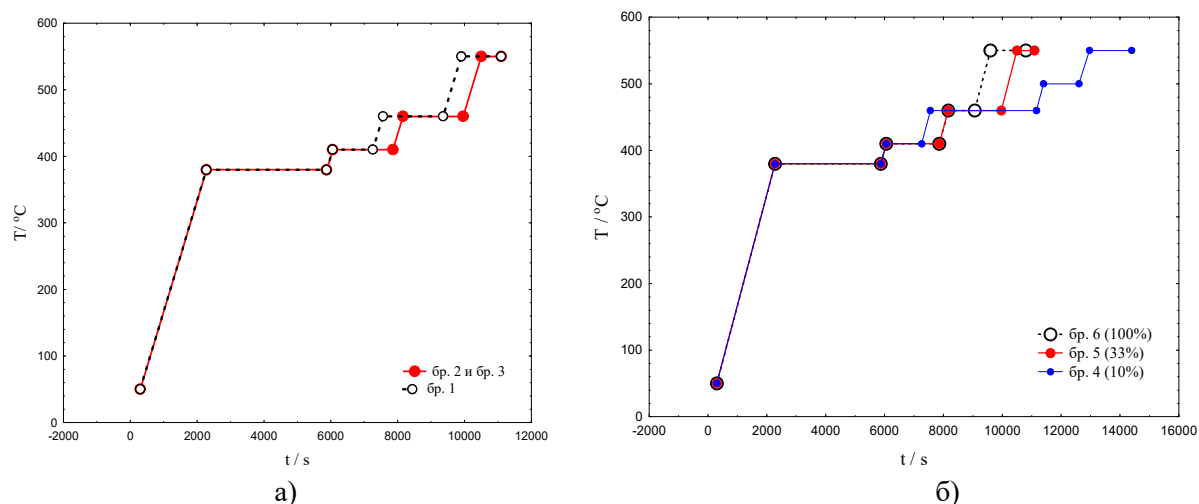
Табела 43. Физички својства на горивата добиени со каталитичка пиролиза со A-S

Примерок бр.	Вискозитет $40\text{ }^\circ\text{C} / \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	Густина $20\text{ }^\circ\text{C} / \text{g cm}^{-3}$	Анилинска точка / $^\circ\text{C}$	Индекс на рефракција
1	1,0734	0,7762	63,5	1,4389
2	0,8335	0,7694	63,0	1,4388
3	1,2099	0,7800	65,0	1,4432
4-I	0,8418	0,7661	63,0	1,4330
4-II	0,9402	0,7775	61,0	1,4417
4-просек	0,8993	0,7694		1,4361

Од вредностите во горната табела, јасно е дека пластичниот отпад може да се конвертира до течни горива користејќи ја оваа смеса на катализатори. Добиените производи имаат исти физички карактеристики како бензин или керозин, во зависност од процесните услови и количината и типот на катализатор. Како што може да се види од Табела 43, за проби со иста почетна количина на отпадна смеса и катализатор (проба бр.1 и бр.2), подолгото време на задржување на пониски температури дава производи кои се подобро крекувани а припаѓаат на бензинската фракција. Истиот заклучок се однесува и за пробите со различна почетна количина и различен сооднос на проба со катализатор (проба бр.2, бр.3 и бр. 4), времето на задржување е подолго а температурата оптимизирана. Овие резултати потврдуваат дека различните програми на PID контролерот овозможуваат добивање на различни производи, бензин или дизел. Според резултатите од густината, примероци со бр.2 и бр.4 (4-I, првиот и 4-II, вториот дел од примерокот) се во крајниот опсег на бензинот ($0,71\text{-}0,77\text{ g cm}^{-3}$), а примероци со бр. 1 и бр.3 се во опсегот на керозин ($0,78\text{-}0,82\text{ g cm}^{-3}$). Другите вредности на физичките својства се блиски едни на други, и ги потврдуваат изнесените заклучоци. Затоа, може да се заклучи дека добиените течни горива се бензинската и првата дизелска фракција -

керозин.

Во втората етапа, во сите експерименти се додавани и метални рашигови прстени (A-S-M), со цел да се зголеми контактната површина која ќе овозможи рамномерен и побрз пренос на топлина низ целиот реактор. Почетната полиолефинска смеша во овие експерименти е 60g или 100g. Користените температурни програми се со мали разлики во должината на задржување на одредена температура. Така, за експериментите со 100 g проба користени се две програми прикажани на слика 80-а со времетраење од 11100 s. Од сликата се гледа дека PID-2 (проба бр. 2 и бр. 3) програмата има подолго време на задржување во температурниот интервал (380 – 430 °C).



Слика 80. Температурна програма за каталитичка пиролиза со A-S (M) и а) 100 g и б) 60 g појдовна полеолефинска смеша

За експериментите со 60g проба (Слика 80-б) користени се три слични температурни програми, првиот е речиси идентичен на вториот за време до 9500 s, а се разликуваат само во последните 1 000 s, кои и не влијаат битно врз добиениот производ (пиролизата е практично завршена). Само последната програма е нешто подолга и се разликува од претходните две, по изминати 7000 s. Влијанието на избраните температурни програми, како и количините почетна проба врз приносот на течни горива прикажан е во Табелата 44.

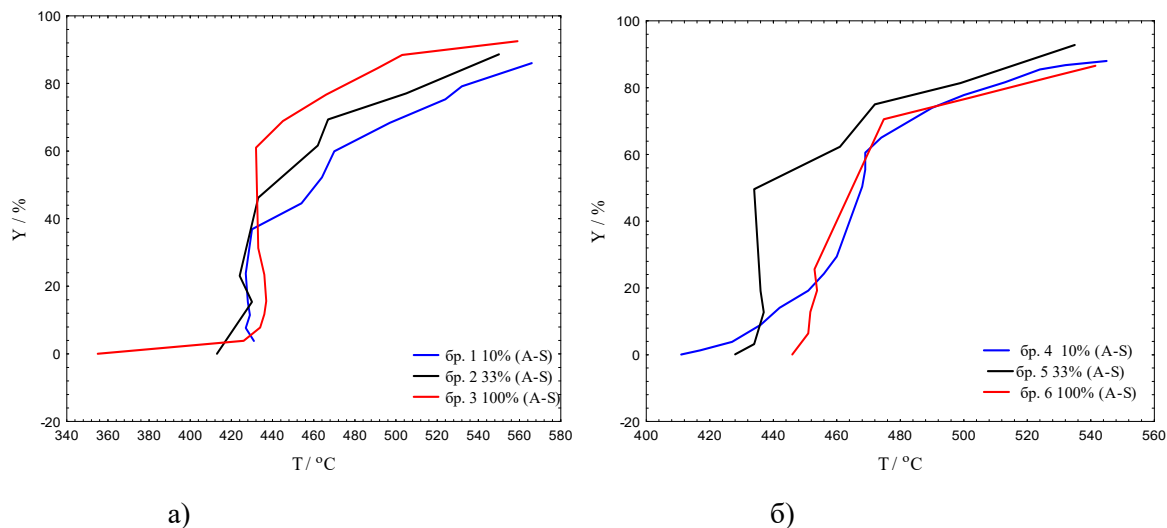
Табела 44. Количини на течни производи и процесни услови за пиролиза со A-S-M

Примерок бр.	Почетна смеша m / g	Катализатор P:A:S (M)	Течно гориво V / cm ³	Y % (m/m)
1 A-S (M) 10%	100,02	20:1:1	112,2	86,21
2 A-S (M) 33%	100,04	6:1:1	113,5	87,48
3 A-S (M) 100%	100,01	2:1:1	118,2	92,44
4 A-S (M) 10%	60,01	10:1:6	68,9	88,02
5 A-S (M) 33%	60,87	6:1:1	73,0	92,81
6 A-S (M) 100%	60,08	4:3:1	69,5	89,11

Бидејќи температурните програми се практично исти за сите експериментите со 100 g проба, очигледно е дека зголемувањето на катализаторот го зголемува приносот на течно гориво од 86% на 92%. (Табела 44). Кај експериментите со 60 g проба, има ист

тренд, но постои и отстапување затоа што врз приносот влијае и составот на смешата од катализатори. Очигледно, најдобар принос има при сооднос на катализатори 1:1, при доволно долги рамномерни задржувања на температурите на крекување.

Од Слика 81 се гледа дека најголем принос на течен производ е во температурниот интервал 420 - 480 °C за сите експерименти (со 100 g и 60 g проба). Поголем принос на течно гориво за потесен температурен интервал има ако количина катализатор е поголема.



Слика 81. Зависност на приносот со температура за каталитичка пиролиза со A-S-M катализатор, а) 100 g проба , б) со 60g проба

Карактеристиките на добиеното течно гориво се прикажани во Табела 45 и тие се слични со оние на претходно анализираниите проби, следејќи ги истите веќе воочени закономерности.

Табела 45. Физички својства на поедини фракции од горивата добиени со каталитичка пиролиза со A-S-M

Примерок бр.	Вискозитет 40°C / mm ² s ⁻¹	Густина 20°C / g cm ⁻¹	Индекс на рефракција
1 A-S (M) 10%	0,7999	0,7685	1,4377
2 A-S (M) 33%	0,8852	0,7711	1,4322
3 A-S (M) 100%	0,7999	0,7828	1,4389
4 A-S (M) 10%	0,7667	0,8411	1,4387
5 A-S (M) 33%	0,8938	0,7739	1,4376
6 A-S (M) 100%	0,8874	0,7703	1,4407

Направено е фракционирање на течните горива и определени се физичките својства на секоја фракција, а резултатите се прикажани во Табела 46. Од добиените вредности се гледа дека првата добиена фракција има најниски вредности на физичките својства, што одговараат на течните горива со пониска точка на вриење, прво бензин, а потоа прва дизелска фракција, керозин. Како се оди кон повисоките фракции (оние со повисока точка на вриење), се зголемуваат и вредностите на физичките параметри. Сите фракции се во опсег на параметрите за бензин или керозин.

Табела 46. Физички својства на фракциите горива добиени со пиролиза со A-S-M

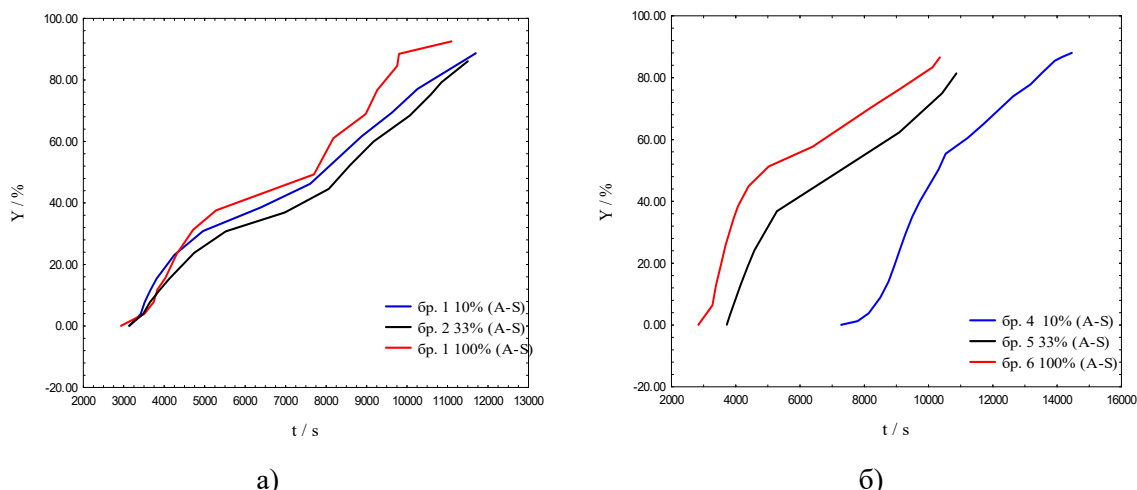
Примерок бр.	Вискозитет 40 °C / mm ² s ⁻¹	Густина 20 °C / g cm ⁻³	Анилинска точка / °C	Индекс на рефракција
1 A-S (M) 10%	1=0,6650	1= 0,7526	1=56,8	1=1,4271
	2=1,4803	2=0,7842	2=68,5	2=1,4432
2 A-S (M) 33%	1=0,6945	1=0,7624	1=59,5	1=1,4323
	2=1,0621	2=0,7810	2=66,5	2=1,4422
	3=1,1631	3=0,7914	3=64,0	3=1,4460
3 A-S (M) 100%	1=0,8293	1=0,7670	1=67,0	1=1,4334
	2=0,8490	2=0,7708	2=68,0	2=1,4361
	3=восок	3=восок	3=78,5	3=1,4445
	4= /	4=0,7820	4= /	4=1,4452
4 A-S (M) 10%	1=0,6230	1=0,7523		1=1,4341
	2=0,8096	2=0,7682		1=1,4378
	3=0,9345	3=0,7817		1=1,4451
5 A-S (M) 33%	1=0,0813	1=0,7641	1=59,0	1=1,4321
	2=0,9304	2=0,7773	2=61,5	2=1,4395
6 A-S (M) 100%	1=0,8993	1=0,7670		1=1,4373
	2=0,8755	2=0,7737		2=1,4442

На Слика 82 се прикажани добиените течни фракции – од лево, со 10% и од десно со 100% катализатор



Слика 82. Добиеени течни горива со меша од P-A-S (M)

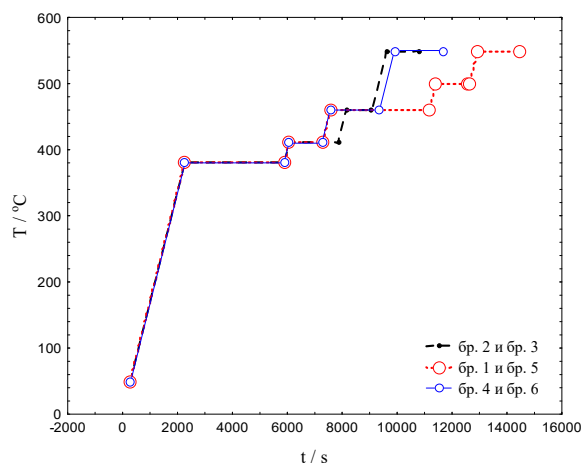
Кај експериментите со 100 g проба без разлика колкава количина на меша од A-S катализатор е додадена, производите се формираат по 3 000 s и тоа интензивно до 5 000 s, а потоа интензитетот се намалува. Потоа има уште еден интервал на интензивно формирање на производи по време од 9 000 s (Слика 83-а). За разлика од овие, и кај експериментите со 60 g почетна проба на почетокот има интензивно формирање на производи, за да по постигнување принос од 40 % течно гориво интензитетот на формирање производи се намали. Зголемувањето количината катализатор го намалува потребното време за формирање производи и обратно (Слика 83-б)



Слика 83. Зависност на приносот од времето за каталитичка пиролиза со A-S(M) катализатор, а) 100 g проба, б) со 60 g проба

II. Al_2O_3 - ТУФ

Количеството почетна суровина во експериментите кога како катализатор се користи смеша од Al_2O_3 -туф е 100 g и 60 g, а во сите експерименти додадени се метални рашигови прстени, (A-T (M)). За експериментите со 100 g проба, количината на додадена смеша од катализатори е 33 %, 50 % и 100 %, додека за експериментите со 60 g се додава 10 %, 33 % и 100 % катализатор. Користени се три различни температурни програми прикажани на Сликата 84, за сите направени експерименти. Должината на PID програмите се 10 800 s, 11 700 s и 14 460 s.



Слика 84. Температурна програма на каталитичка пиролиза со A-T-M

Приносот и количината на добиените течните производи дадени се во Табела 47. Од добиените резултати се потврдува влијанието на количината катализатор и температурната програма, односно времето на задржување врз приносот на течни производи. Така, со зголемување на количината на катализатор расте и приносот кај експериментите со 100 g почетна полиолефинска смеша, без разлика на температурниот програм, што за овие експерименти се разликува само за 900 s (тие се многу слични).

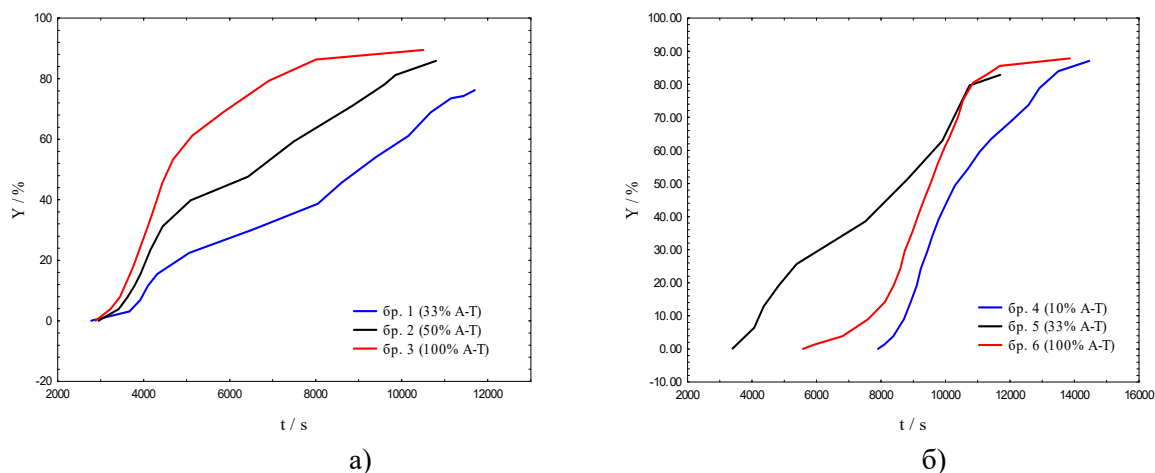
Табела 47. Количини на течни производи и процесни услови за пиролиза со А-Т (М)

Примерок бр.	Почетна смеша m / g	Катализатор Р:А:Т (М)	Течно гориво V / cm ³	Y % (m/m)
1 А-Т (М) 33%	100,23	6:1:1	99,5	76,24
2 А-Т (М) 50%	100,04	8:1:3	110,0	85,90
3 А-Т (М) 100%	100,00	4:1:3	112,0	87,92
4 А-Т (М) 10%	60,07	10:1:0,025	68,0	87,02
5 А-Т (М) 33%	60,05	6:1:1	65,5	84,11
6 А-Т (М) 100%	60,01	1:1:0.025	68,4	87,82

Кај експериментите со 60 g смеша, се гледа дека има отстапување од тенденцијата со зголемување на катализаторот да расте и приносот. Тоа е така затоа што кај пробите со поголем принос користена е за 5 000 s подолга температурна програма, Слика 84. Соодносот на катализаторите во смешата е различен, односно за пробите со поголем принос користен е сооднос на Al:Si сличен како кај ZSM-5 катализаторот, со таа разлика што Si потекнува од туфот, а Al од Al₂O₃. Очигледно е дека оваа смеша, со ваков сооднос дава подобар принос.

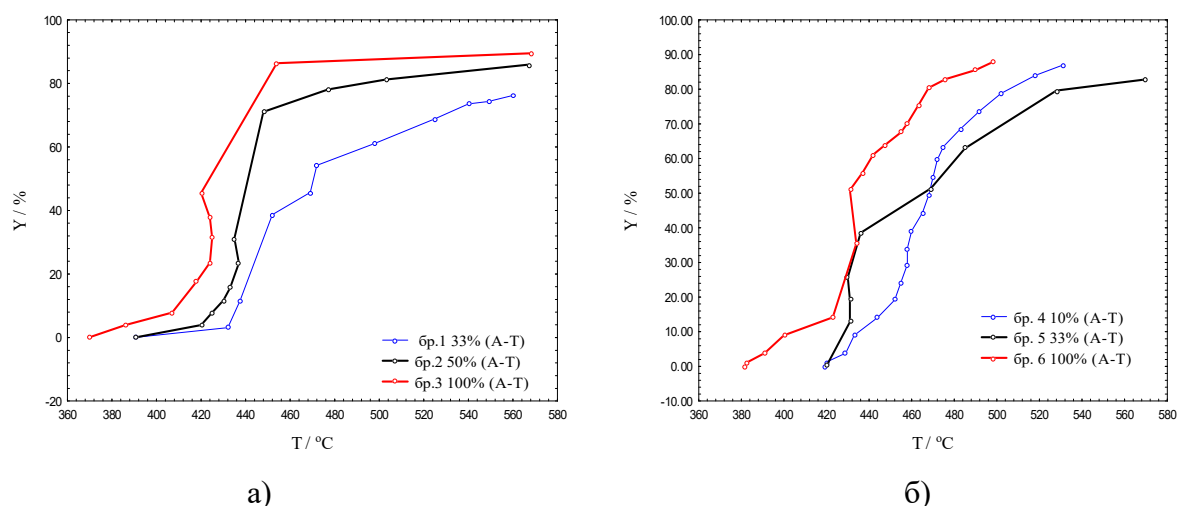
Доколку го анализираме приносот со текот на времето (Слика 85), односно температурата (Слика 86), ќе го заклучиме следното. Кај експериментите со 100 g почетна проба, со зголемување на количината катализатор формирањето на производи е порамномерно и побрзо (Слика 85-а). Кај сите експерименти на почетокот интензитетот на формирање производи е голем и тоа: за пробата со 100% (А-Т) до Y=70%, за таа со 50% (А-Т) до Y=40% и за онаа со најмала количина на (А-Т) до Y=20%, за потоа постепено брзината да опаѓа. Кај пробата со бр. 1 и бр. 2 има и втор дел на зголемување на интензитетот, но тој е со помала брзина од брзината во првиот период. На крај, брзината за сите проби е непроменлива.

За експериментите со 60 g ваков тренд се забележува само за пробата со 33% А-Т, додека за другите два (при сооднос Al:Si како кај ZSM-5), брзината на реакцијата има сигмоидална форма, односно на почетокот е мала, па следи интензивирање на реакцијата, за по достигнување Y > 80% повторно се намали и е константна.



Слика 85. Зависност на приносот од времето за пиролиза со А-Т-М катализатор, а) 100 g проба, б) со 60g проба

Многу истражувачи го проучувале влијанието на катализаторот и температурата врз приносот на добиените производи [175, 176, 177, 180, 181]. Вообичаено, како што се зголемува количината катализатор, потребна е пониска температура за пиролитичкиот процес. Приносот на гориво, исто така, се зголемува од 76,2% за примерок со 33% катализатори, 85,9% за примерок со 50% (А-Т) до 87,9% за примерок со 100% (А-Т) Слика 86-а.



Слика 86. Зависност на приносот од времето за пиролиза со А-Т-М катализатор, а) 100 g проба , б) со 60g проба

Истиот ефект се забележува и за експериментите со 60 g, Слика 86-б, но треба да се напомене дека за овие проби приносот е помал на истата температура. Поголемата заполнетост на реакторот резултира со поголем принос на пониски температури, заради немањето доволен простор пареите да се задржуваат подолго време во реакторот. Физичките својства на добиените продукти се сумирани во Табела 48. Од друга страна, ова ќе влијае на вредноста на физичките карактеристики на добиеното гориво.

Табела 48. Физички својства на фракциите гориво добиени со пиролиза со А-Т-М

Примерок бр.	Вискозитет 40 °C / mm ² s ⁻¹	Густина 20 °C / g cm ⁻³	Индекс на рефракција
1 А-Т (М) 33%	0,7999	0,7743	1,4402
2 А-Т (М) 50%	0,9165	0,7812	1,4410
3 А-Т (М) 100%	1,2503	0,7850	1,4523
4 А-Т (М) 10%	0,8031	0,7687	1,4392
5 А-Т (М) 33%	0,8040	0,7711	1,4412
6 А-Т (М) 100%	0,8217	0,7705	1,4424

Направено е фракционирање на течните горива и определени се физичките својства на фракциите, а резултатите се прикажани во Табела 49. Се воочуваат истите зависимости како и за претходните експерименти, а сите фракции се во опсегот на бензин или керозин.

Табела 49. Физички својства на поедини фракции од горивата добиени со каталитичка пиролиза со А-Т-М

Примерок бр.	Вискозитет 40 °C / mm ² s ⁻¹	Густина 20 °C / g cm ⁻³	Анилинска точка / °C	Индекс на рефракција
1 А-Т (М) 33%	1= 0,8831	1= 0,7615	1=62,3	1=1,4341
	2=1,2229	2=0,7616	2=66,0	2=1,4432
	3= восок	3=0,7787	3=72	3=1,4604
2 А-Т (М) 50%	1=0,8263	1=0,7666	1=62	1=1,4369
	2=0,9595	2=0,7772	2=62	2=1,4398
	3=1,0818	3=0,7869	3=63,2	3=1,4441
3 А-Т (М) 100%	2= 1,1589	1=0,7844	1=77	1=1,4366
	3= 1,1408	2=0,7842	2=75,5	2=1,4430
	1= 1,4099	3=0,7890	3=/	3=1,4473
4 А-Т (М) 10%	1=0,6567	1=0,7548		1=1,4333
	2=0,8910	2=0,7722	/	1=1,4342
	3=0,9163	3=0,7803		1=1,4381
5 А-Т (М) 33%	1=0,7608	1=0,7641	1=60,3	1=1,4371
	2= /	2=0,7870	2=64,5	2=1,4444
6 А-Т (М) 100%	1=0,6230	1=0,7553		1=1,4373
	2=0,9779	2=0,7762	/	2=1,4443
	3=0,9568	3=0,7821		3=1,4463



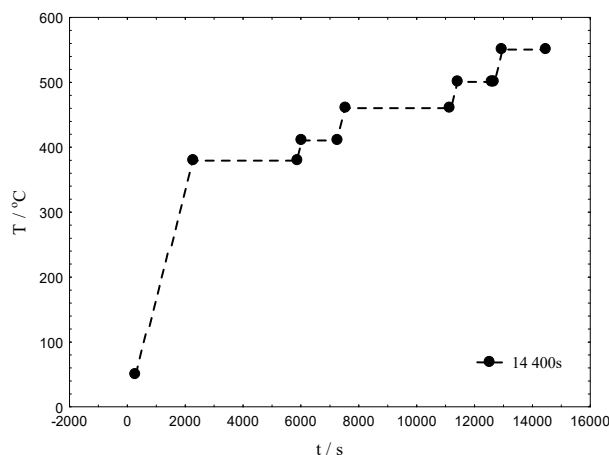
Слика 87. Течни горива од 100% и 10% Р-А-Т (М)

1.4.3. Споредба на ефектот од различни чисти катализатори врз приносот на добиено течно гориво добиен при идентични услови

Од експериментите со различна почетна количина на полиолефинска отпадна семеша и различна количина на катализатор, може да се заклучи дека оптимално и воедно економски најисплатливо е доколку реакторот се полни со 60g отпадна смеша. При тоа, слободниот ефективен волумен во реакторот е доволно голем, што овозможува доволно време на задржување за крекување на долгите полимерни вериги до нискомолекуларни соединенија, кои влегуваат во составот на течните горива од бензинска или дизел фракција. Овие услови овозможуваат да не дојде до формирање на восоци, поради нецелосна пиролиза/разградување на макромолекулите. Гасовитите производи се добиваат, но во помали количини (околу 10-15%), затоа што пред се процесот се води на тој начин да се добие максимално количество на течно гориво. Заполнетоста на реакторот, количината и типот на катализатор, како и времето на

задржување се оптимизираат така да се исполни овој услов.

Експериментите со 60 g проба ќе се споредуваат со тие со 100% катализатор, за најдобро да се види влијанието на катализаторот врз приносот и својствата на горивото. Должината на температурната програма на контролерот за сите експерименти е 14 400 s, Слика 88.



Слика 88. Температурна програма за експерименти на деполимеризација со 60 g проба

Добиените количини и приносот на течно гориво е прикажан во Табела 50. Од резултатите се гледа дека најмал принос (45%) е забележан кај ZSM-5 катализаторот, што е и очекувано затоа што тој има голема киселост и активност заради големиот број кисели активни центри, па затоа, како што е потврдено и од многу предходни студии, тој го фаворизира добивањето гасовити производи > 60%. [30, 170, 178]. Приносот на течно гориво од останатите катализатори, како и пробата без катализатор е >86%.

Табела 50. Принос на течно гориво за експериментите на деполимеризација со 60 g проба

Примерок бр.	Катализатор	Течно гориво V / cm ³	Y % (m/m)
1.	термичка	68,00	87,08
2.	ZSM-5 (10%)	34,20	45,55
3.	Al ₂ O ₃ (100%)	68,20	87,57
4.	SiO ₂ (100%)	70,50	90,67
5.	туф (100%)	69,20	89,05

Најголем принос од чистите катализатори дава кварцниот песок (SiO₂) и туфот 90%. Термичката пиролиза и онаа катализирана со Al₂O₃ резултираат со принос 87%. Луо докажал дека со каталитичка пиролиза на полиолефини со силициум-алуминиум катализатор, на повисока температура од 500 °C во реакторот со флуидизиран слој, се зголемува приносот на течно гориво и за HDPE изнесува 85,0 % (m/m), додека за PP тој е 90 % масени [179]. До слични заклучоци дошле Uddin [180] и Sakata [181].

Податоците за добиеното течно гориво се прикажани се во Табела 51. Физичките својства (вискозитет и густина) зависат и се менуваат во зависност од типот на катализаторот. Термичката пиролиза и онаа катализирана со Al₂O₃ даваат највискозно гориво, а она добиено со ZSM-5 е со најмала вискозност. Добиеното гориво според

податоците се бензин, освен она добиено за ZSM-5 катализаторот.

Табела 51. Просечни вредности на физички карактеристики на течните производи од пиролиза со 60g проба

Примерок бр.	Волумен cm^3	Вискозитет $40\text{ }^\circ\text{C} / \text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	Густина $20\text{ }^\circ\text{C} / \text{g cm}^{-3}$
1. термичка	0,8410	0,7687	1,4392
2. ZSM-5 (10%)	0,4883	0,7963	1,4622
3. Al_2O_3 (100%)	0,9711	0,7707	1,4426
4. SiO_2 (100%)	0,7986	0,7718	1,4364
5. туф (100%)	0,7976	0,7707	1,4426

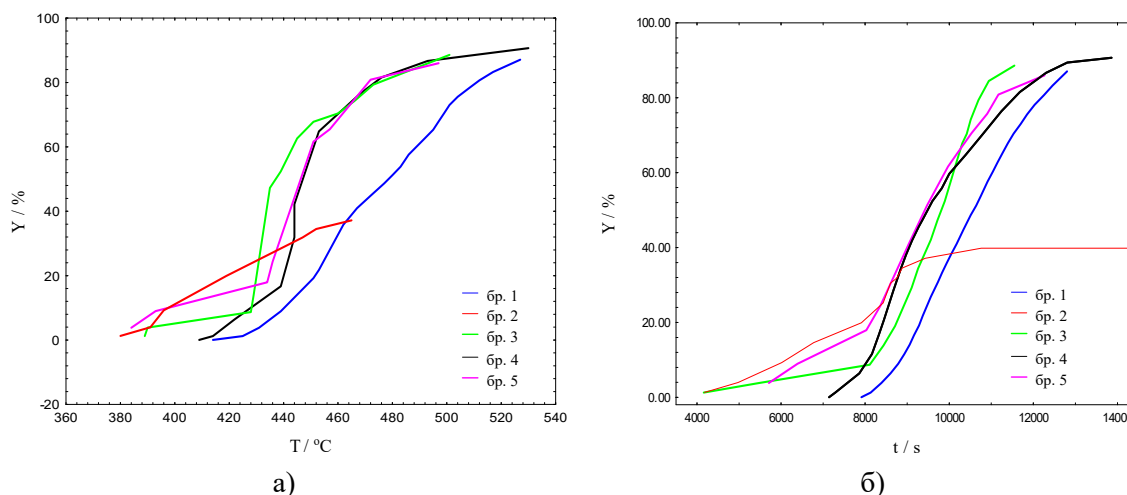
Како што веќе утврдивме ZSM-5 катализаторот има многу голема активност, при што тој овозможува зголемување на лесните олефини (C_3 , C_4 , C_5), а фаворизира и изомеризација на нискооктанските линеарни олефини до високооктански разгранети олефини. ZSM-5 ја инхибира хидрогенизацијата на парафините преку крекување на C_7^+ олефините, а овозможува и пораст на содржината на ароматични соединенија кај бензините, односно дизел горивото [105]. Затоа и се добиваат горива со најголема густина. За разлика од аморфните катализатори, како туфот и Al_2O_3 , зеолитите даваат повеќе парафини, олефини и ароматични јаглеводороди, но нешто помалку нафтени. За разлика од каталитичката, при термичката пиролиза од нормалните парафини се добиваат највеќе јаглеводороди од C_1 до C_4 , а олефини од C_4 - C_{16} со малку разгранети низи [105]. Во Табела 52 се дадени физичките параметри на фракциите од пробите прикажани во Табела 51. Добиените вредности се во контекст на изнесените заклучоци и констатации.

Табела 52. Физички карактеристики на течните фракции од производи на пиролиза

Примерок бр.	Волумен cm^3	Вискозитет $40\text{ }^\circ\text{C} / \text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	Густина $20\text{ }^\circ\text{C} / \text{g cm}^{-3}$	Индекс на рефракција $20\text{ }^\circ\text{C}$
1. термичка	V1=21	1=0,5795	1=0,7489	1=1,4296
	V2=21	2=0,8796	2=0,7689	2=1,4382
	V3=26	3=1,0956	3=0,7848	3=1,4478
2. ZSM-5 (10%)	V1=24	1=0,4883	1=0,7879	1=1,4582
	V2=7	2= /	2=0,8159	2=1,4718
3. Al_2O_3 (100%)	V1=25,0	1=0,7506	1=0,7583	1=1,4348
	V2=23,0	2=1,2570	2=0,7758	2=1,4431
	V3=20,2	3=1,0382	3=0,7803	3=1,4473
4. SiO_2 (100%)	V1=21,8	1=0,6313	1=0,7504	1=1,4343
	V2=21,6	2=0,9008	2=0,7817	2=1,4364
	V3=27	3=1,0185	3=0,7839	3=1,4436
5. туф (100%)	V1=25,0	1=0,6173	1=0,7583	1=1,4385
	V2=23,0	2=0,9750	2=0,7758	2=1,4431
	V3=20,2	3=0,9092	3=0,7803	3=1,4473

Од слика 89-а) се гледа дека добивањето течни производи при термичката пиролиза (бр.1) започнува на $T \sim 410\text{ }^\circ\text{C}$, што е највисока температура на формирање на производи, како што е и очекувано. Од каталитичките реакции, ZSM-5 катализаторот дава течни

производи на најниска $T=380\text{ }^{\circ}\text{C}$, а со нешто повисока температура е туфот (бр.5), потоа Al_2O_3 (бр.3). Кварцниот песок има највисока $T\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (бр.4) на формирање на производи. Најголем принос на најниска температура дава Al_2O_3 . Кај сите експерименти на почетокот брзината на формирање е мала и се зголемува со пораст на температурата по сигмодална зависност.



Слика 89. Влијание на а) температурата, б) времето врз приносот на течни производи

На слика 89-б прикажана е зависноста на приносот со времето. Од сликата повторно се гледа дека на ZSM-5 катализаторот му треба најкратко време за почеток и крај на формирање производи (околу 8 000 s). За другите експерименти интензивно формирање на производи започнува од 8 000 s и трае до 11 000 s, што значи дека за околу 3 000 s (околу еден час) се добива принос поголем од 80%. И во овој случај промената $Y-t$ следи сигмоидална патека.

1.4.4. Споредба на ефектот од различни смеси катализатори врз приносот на течно гориво

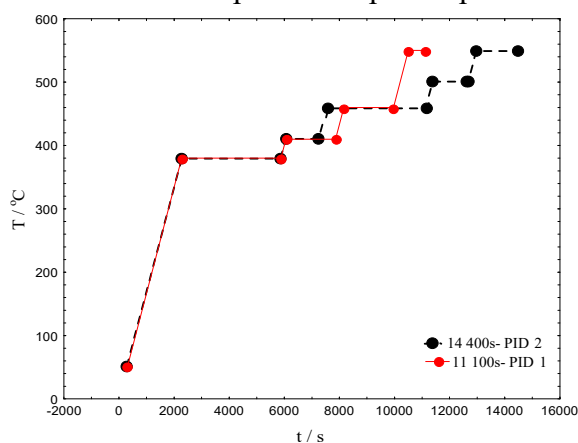
Приносот на добиените течни горива кога почетната полиолефинска смеша е 60 g, а се користат смешите A-S (M) и A-T (M) е висок, $Y > 83\%$ (Табела 53).

Табела 53. Количини на течни производи и процесни услови за пиролиза со A-S, A-S (M) и A-T (M)

Примерок бр.	Почетна смеша m / g	Катализатор P:A:S или T (M)	Течно гориво V / cm ³	Y % (m/m)	PID
1 A-S 33%	60,22	6:1:1	72,0	88,60	1
2 A-S (M) 10%	60,01	10:1:6	68,9	88,02	2
3 A-S (M) 33%	60,87	6:1:1	73,0	92,81	1
4 A-S (M) 100%	60,08	4:3:1	69,5	89,11	1
5 A-T (M) 10%	60,07	10:1:0,025	68,0	87,02	2
6 A-T (M) 33%	60,05	6:1:1	65,5	84,11	2
7 A-T (M) 100%	60,01	1:1:0,025	68,4	87,82	2

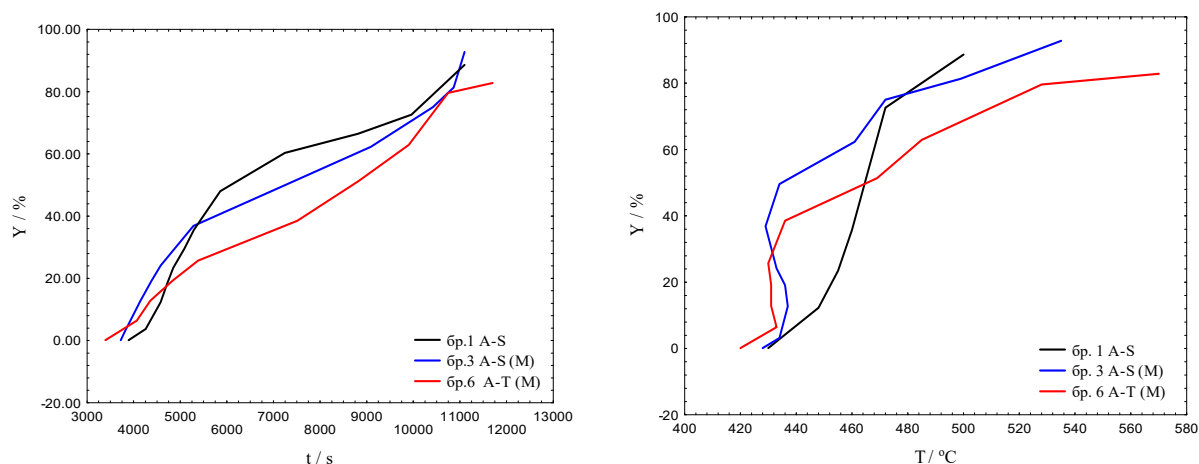
Ова покажува дека користените миксови од катализатори го фаворизираат приносот на течно гориво и е во согласност со литературните податоци. Според нив при користење на А-S катализатор за отпаден HDPE и PP се зголемува приносот на течно гориво (73,07 % и 70,77 % соодветно), а се намалува цврстиот остаток [182]. Сите експерименти се во присуство на метални прстени, освен означениот како бр.1.

Ако се прави споредба на пробата со и без метални прстени со 33% А-S катализатор, направени под идентична температурна програма (црвена линија) (бр.1 и бр.3), очигледна е разликата во количините на добиено течно гориво. Металните прстени го зголемуваат (иако не колку што очекувавме) приносот на течно гориво за 4% (проба бр.3), поради побрзиот и порамномерниот пренос на топлина низ полиолефинската смеша и зголемувањето на контактната површина во реакторот.



Слика 90. Температурна програма за експерименти на деполимеризација со 60 g проба

Исто така, со користење на катализаторот А-S (М) се добива поголем принос за 8% во споредба со смешата А-Т (М) кога е додаден 33% катализатор (бр.3 и бр.6). Бидејќи трите анализирани проби со 33% катализатор се работени користејќи различна температурна програма, може да се заклучи следново: пробата со катализаторите А-Т (М), иако има метални прстени и најдолга температурна програма PID-2 (црна линија) дава помал принос од пробата катализирана со А-S (без метални прстени). Тоа се должи и на фактот што кварцниот песок (кој инаку се користи и кај песочните бањи), овозможува дополнително порамномерен пренос на топлина од туфот. До истиот заклучок се доаѓа доколку ја погледнеме графичката зависност на промената на приносот со времето за овие проби, Слика 91-а. Од сликата се гледа дека кај двете проби со А-S, за време од 5000 s се добива приносот до 40% гориво, додека пак за пробата со А-Т (М) истиот принос се добива по 8500 s. Зависноста на приносот од температурата за истите проби Слика 91-б, ги потврдува изнесените заклучоци. Од сликата се гледа дека 70% принос на течно гориво за двете проби со А-S катализатор (бр.1 и бр. 3) се добива на 470 °C, додека истиот принос за пробата катализирана со А-Т(М) се добива на 510 °C. Рамномерниот и побрз пренос на топлина во реакторот, кој го обезбедува кварцниот песок, придонесува за побрза реакција и поголем принос на течно гориво на пониска температура.



Слика 91. Влијание на а) времето, б) температурата врз приносот на течени производи

Кога се споредуваат пробите со иста количина катализатор работени под исти услови (бр.2 и бр.5), се гледа дека приносот е 87-89%. (Табела 53), но сепак смешата со кварцен песок дава малку поголем принос. Аналогно е кај пробите со 100% катализатор.

Физичките својства (Табела 54) зависат од количината, но и од составот на катализаторот. Така со зголемување на катализаторот растат вредностите на физичките својства за А-Т (М) смешата катализатор, а за А-S (М) смешата има отстапување само за пробата со 33% катализатор.

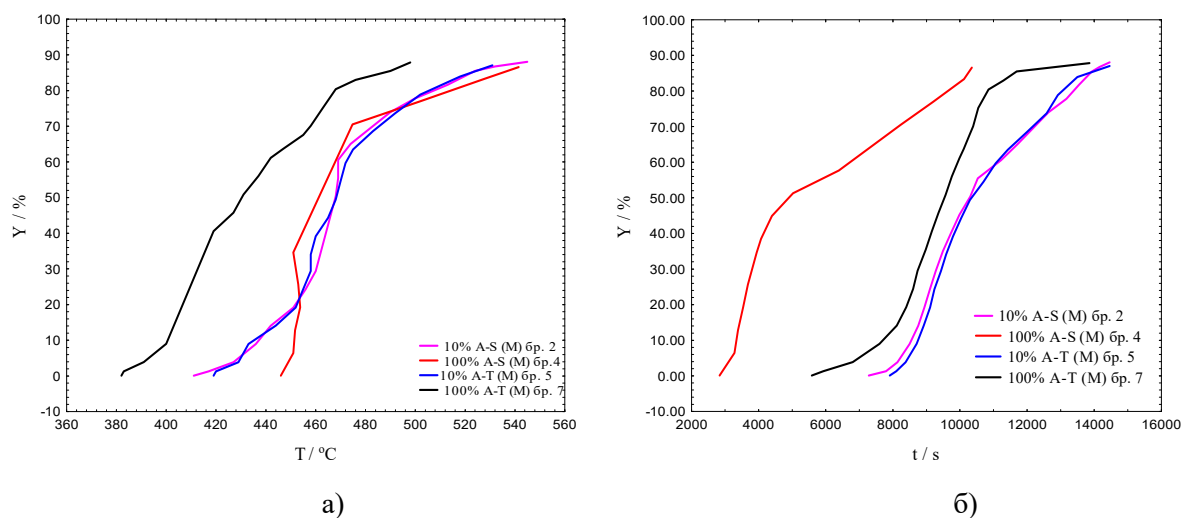
Табела 54. Физички својства на поедини фракции од горивата добиени со каталитичка пиролиза со со миксови од А-S, А-S (М) и А-Т (М)

Примерок бр.	Вискозитет 40 °C / mm ² s ⁻¹	Густина 20 °C / g cm ⁻³	Индекс на рефракција
1 А-S 33%	0,8993	0,7694	1,4361
2 А-S (М) 10%	0,7667	0,8411	1,4387
3 А-S (М) 33%	0,8938	0,7739	1,4376
4 А-S (М) 100%	0,8874	0,7703	1,4407
5 А-Т (М) 10%	0,8031	0,7687	1,4392
6 А-Т (М) 33%	0,8040	0,7711	1,4412
7 А-Т (М) 100%	0,8217	0,7705	1,4424

Додадениот кварцен песок во смешата на катализатори придонесува за порамномерно, но побавно загревање, за разлика кога наместо него се користи туф (Слика 92-а). Од графикот се гледа дека за пробите со 100% катализатор, 40% принос на течно гориво за миксот А-Т (М) има на T= 415 °C, додека ист принос за А-S (М) се добива дури на 455 °C. Сепак смешата А-S (М) дава принос од 70 % течно гориво во потесен температурен интервал од само 30 °C (440 - 470 °C) за разлика од А-Т (М) кој е во интервал од 70 °C (380 - 450 °C). Ова се должи на фактот што кварцниот песок е со многу помала гранулација од туфот и порамномерно е распределен во реакторот, па поспоро и порамномерно се загрева. За разлика од него, туфот има поголема гранулација и поради поголемите шуплини во исполнетиот простор со материјал, пареите полесно

се пробиваат низ реакторот. За двете проби со 10% катализатор нема битна разлика.

Поголемата количина катализатор придонесува побрзо да започне добивањето на течно гориво. Од слика 92-б се гледа дека само по 2000 s најголем принос на течно гориво има со 100% A-S (M), од причини кои веќе ги објаснивме. Кривите на овие проби се разликуваат по тоа што првата има експоненцијална, а втората е сигмоидална зависност исто како и пробите со 10% катализатор кои се слични.



Слика 92. Влијание на а) времето и б) температурата врз приносот на течени производи

Физичките својства на фракциите се прикажани во Табела 55. Првите две фракции за сите проби се бензинска фракција, а последната е дизелска фракција.

Табела 55. Физички својства на поединечни фракции од горивата добиени со каталитичка пиролиза со A-S, A-S (M) и A-T (M)

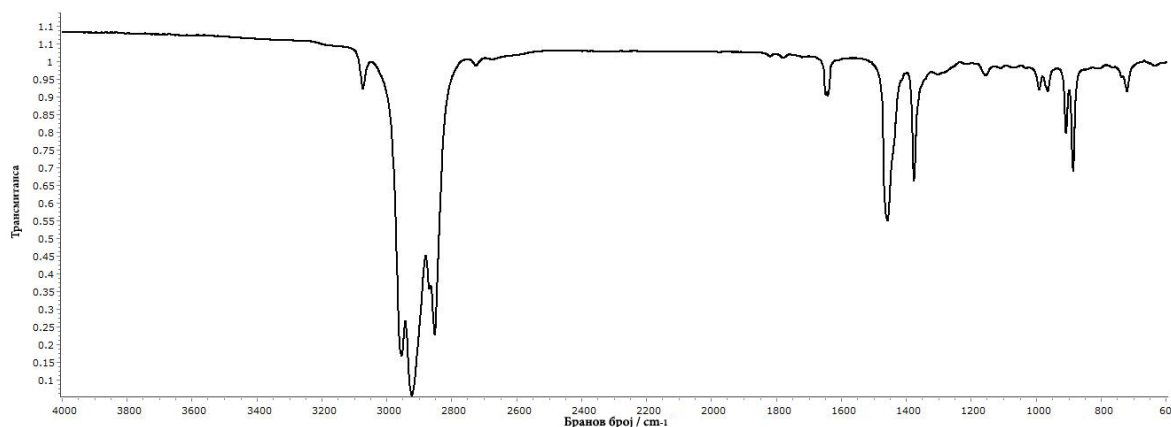
Примерок бр.	Вискозитете 40 °C / mm ² s ⁻¹	Густина 20 °C / g cm ⁻³	Анилинска точка / °C	Индекс на рефракција
1 A-S 33%	1=0,8418	1=0,7661	63,0	1=1,4330
	2=0,9402	2=0,7775	61,0	2=1,4417
2 A-S (M) 10%	1=0,6230	1=0,7523		1=1,4341
	2=0,8096	2=0,7682	/	1=1,4378
	3=0,9345	3=0,7817		1=1,4451
3 A-S (M) 33%	1=0,8130	1=0,7641	1=59,0	1=1,4321
	2=0,9304	2=0,7773	2=61,5	2=1,4395
4 A-S (M) 100%	1=0,8993	1=0,7670	/	1=1,4373
	2=0,8755	2=0,7737		2=1,4442
5 A-T (M) 10%	1=0,6567	1=0,7548		1=1,4333
	2=0,8910	2=0,7722	/	1=1,4342
	3=0,9163	3=0,7803		1=1,4381
6 A-T (M) 33%	1=0,7608	1=0,7641	1=60,3	1=1,4371
	2= /	2=0,7870	2=64,5	2=1,4444
7 A-T (M) 100%	1=0,6230	1=0,7553		1=1,4373
	2=0,9779	2=0,7762	/	2=1,4443
	3=0,9568	3=0,7821		3=1,4463

Според литературата, основната разлика помеѓу течните производи, добиени со термичката и каталитичката пиролиза, е во тоа што содржината на ароматични јаглеводороди е пониска за термичката пиролиза која се одвива без присуство на катализатор [173].

1.5. ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА СОСТАВОТ НА ДОБИЕНОТО ПИРОЛИТИЧКО ГОРИВО

3.5.1. АНАЛИЗА НА ДОБИЕНИТЕ ПИРОЛИТИЧКИ ГОРИВА СО ИНФРАЦРВЕНА СПЕКТРОСКОПИЈА

Инфрацрвена спектроскопија (FTIR) е широко користена техника за анализа на течните горива и маслата за подмачкување. На Слика 93 прикажан е FTIR спектарот на пиролитичкото гориво добиено при термичка пиролиза. Со оваа спектроскопска техника може да се утврди присуството или отсуството на одредени функционални групи и да се направи прелиминарна анализа и проценка за хемискиот состав на горивата.



Слика 93. FTIR спектар на гориво добиено со термичка пиролиза на примерок од полиолефини

Присутните функционални групи во горивото, идентификувани според брановата должина прикажани се во Табела 56. Лентата со среден интензитет и остра на 3074 cm^{-1} карактеристична е за присуството на алкени, а онаа широка со максимуми на $2961,4\text{ cm}^{-1}$ и $2931,1\text{ cm}^{-1}$ и $2854,2\text{ cm}^{-1}$ потекнува од присуството на алкани. На $1639,3\text{ cm}^{-1}$ се јавува лента која се припишува на C=C врските од алкените. Слабо изразени ленти од присуство на алкани може да се забележат на 1462 cm^{-1} и 1367 cm^{-1} . При рутинска анализа на IR спектри, тие не се бележат, бидејќи се присутни во речиси сите органски молекули.

Табела 56. Карактеристични ленти воFTIR спектарот на пиролитичко гориво добиено со термичка пиролиза

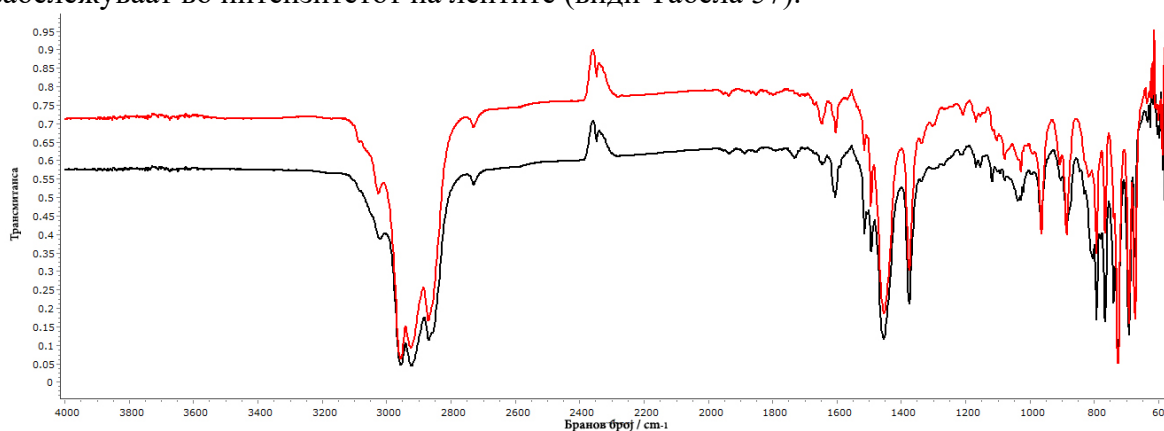
Бранова должина/ cm^{-1}	Опсег/ cm^{-1}	Тип на вибрација	Функционална група	Тип на група
3075	3100-3000	валентни вибрации на =C-H	алкени	C=CH ₂
2961,4	3000-2850	валентни вибрации на C-H	алкани	C-CH ₃ , C- CH ₂
2931,4	3000-2850	валентни вибрации на C-H	алкани, алкени	C-CH ₃
2854,2	3000-2850	валентни вибрации на C-H	алкани	C-CH ₃
1639,3	1680-1620	валентни вибрации на -C=C-	алкени	C-CH ₃
1461,9	1470-1450	деформациони вибрации на C-H	алкани	CH ₃ /CH ₂
1367,4	1380-1590	деформациони вибрации на C-H	алкани	CH ₃
966,0	960-970	деформациони вибрации на =C-H	алкени	
888,7	895-885	деформациони вибрации =C-H	Алкени	
686,57	675-730	деформациони вибрации =C-H	Алкени	-CH=CH- (цис.)

Асигнација на лентите е дадена во Табела 55. Според спектарот на добиеното пиролитичко гориво, доминантно е присуството на алкани и алкени во неговиот состав, како што е објавено и од други истражувачи [96, 183].

3.5.1.1. FTIR спектри на течно гориво добиено со каталитичка пиролиза

I. Чисти катализатори

Веќе утврдивме дека само синтетичкиот ZSM-5 катализатор дава значително помалку течно гориво, а добиеното гориво се разликува визуелно по боја, мирис и физички својства (густина, вискозитет) од горивото добиено со останатите користени чисти катализатори. За таа цел анализирани се прво FTIR спектрите на течните горива од двата сепаратори, добиено со користење на ZSM-5. Од Слика 94 се гледа дека спектрите на горивата добиени во двата сепаратори се идентични. Минорни разлики се забележуваат во интензитетот на лентите (види Табела 57).



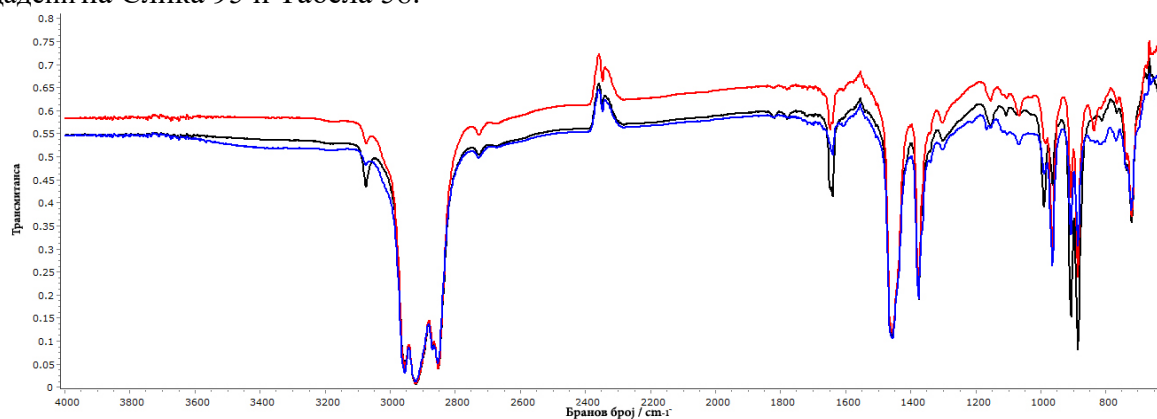
Слика 94. FTIR спектар на гориво добиено од каталитичка пиролиза со ZSM-5 од I сепаратор (црн спектар) II сепаратор (црвен спектар)

Табела 57. Карактеристични ленти на FTIR спектарот на пиролитичко гориво добиено со каталитичка пиролиза со ZSM-5 катализатор

Бранова должина / cm^{-1}	Опсег / cm^{-1}	Тип на вибрација	Функционална група	Тип на група
3022,1	3100–3000	валентни вибрации на C–H	аромати	C–H
2956,5	3000–2850	валентни вибрации на C–H	алкани	C–CH ₃
2923,7	3000–2850	валентни вибрации на C–H	алкани	C–CH ₃
2869,7	3000–2850	валентни вибрации на C–H	алкани	C–CH ₃
1600,5	1600–1585	валентни вибрации на C–C	аромати	
1494,6	1500–1400	валентни вибрации на C–C	аромати	
1456,1	1470–1450	деформациони вибрации на C–H	алкани	CH ₃ /CH ₂
1377,0	1380–1590	деформациони вибрации на C–H	алкани	CH ₃
1120,5	1250–1000	деформациони вибрации на C–H	аромати	
1039,5	1250–1000	деформациони вибрации на C–H	аромати	
966,2	950–1225	деформациони вибрации на =C–H	аромати	
887,1	880–900	деформациони вибрации на =C–H	аромати	
794,7	790–840	деформациони вибрации на =C–H	аромати	
767,6	735–770	деформациони вибрации на =C–H	аромати	
729,0	735–770	деформациони вибрации на =C–H	аромати	
694,3	690–710	деформациони вибрации на =C–H	аромати	
674,7	675–730	деформациони вибрации на =C–H	алкени	-CH=CH- (цис.)

Слабата лента на $3022,1 \text{ cm}^{-1}$ го покажува присуството на аромати. За разлика од алкените, ароматичните јаглеводороди покажуваат апсорпција во регионите $1600\text{--}1585 \text{ cm}^{-1}$ и $1500\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$, како и лентата на $966,2 \text{ cm}^{-1}$ која се појавува како резултат на вонрамнинска деформација на =C–H врската. Исто така, присуството на ароматични соединенија се појавува и во интервалот $900\text{--}675 \text{ cm}^{-1}$ што одговара на C–H врските. Спектрите на овие соединенија општо покажуваат присуство на многу повеќе врски за разлика од соединенијата кои не содржат ароматски прстен. Острите ленти на $887,1 \text{ cm}^{-1}$ се припишуваат на мета дисупституирани, $794,7 \text{ cm}^{-1}$ - дисупституирани, $767,6 \text{ cm}^{-1}$ и $729,0 \text{ cm}^{-1}$ - ортодисупституирани и $694,3 \text{ cm}^{-1}$ - моносупституирани аромати. На $674,7 \text{ cm}^{-1}$ се појавува лента од присуство на алкени. Присуството на алкани е евидентно од лентите на $2956,5 \text{ cm}^{-1}$, $2923,7 \text{ cm}^{-1}$, $2869,7 \text{ cm}^{-1}$, $1494,6 \text{ cm}^{-1}$ и $1456,1 \text{ cm}^{-1}$.

Спектрите и асигнацијата на лентите на горивата добиени со A_2O_3 и со SiO_2 се дадени на Слика 95 и Табела 58.



Слика 95. FTIR спектри на горивата добиени од каталитичка пиролиза со A_2O_3 (црвен спектар), туф (син спектар) и SiO_2 (црн спектар)

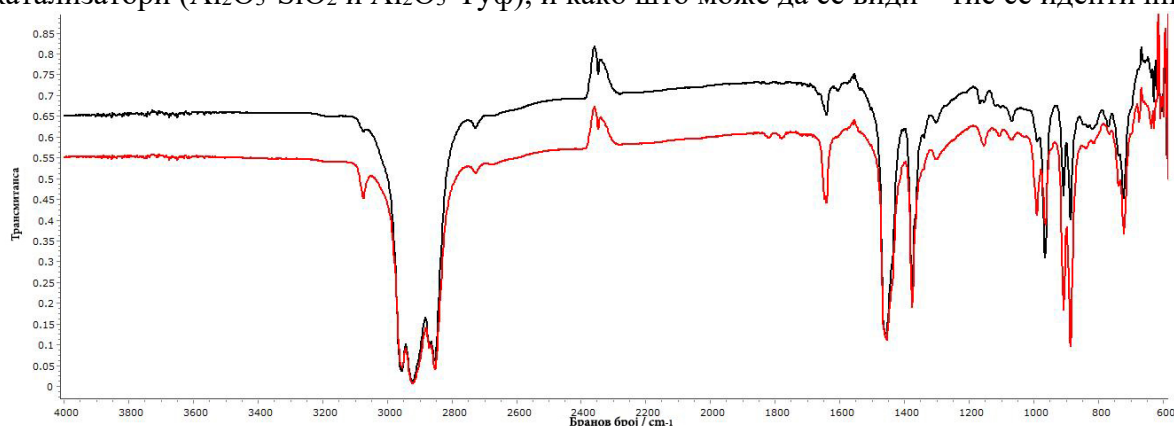
Табела 58. Карактеристични пикови на IR спектар на пиролитичко гориво добиено од каталитичка пиролиза

Бранова должина /cm ⁻¹	Опсег cm ⁻¹	Тип на вибрација	Функционална група	Тип на група
3074,1	3100–3000	валентни вибрации на =C-валентни вибрации на =CH ₂	алкени	C-CH ₃
2956,5	3000–2850	валентни вибрации на C–H	алкани	C-CH ₃
2923,7	3000–2850	валентни вибрации на C–H	алкани	C-CH ₃
2854,3	3000–2850	валентни вибрации на C–H	алкани	C-CH ₃
1648,9	1680–1620	валентни вибрации на –C=C–	алкени	C-CH ₃
1456,1	1470–1450	деформациони вибрации на C–H	алкани	CH ₃ /CH ₂
1377	1380-1590	деформациони вибрации на C–H	алкани	CH ₃
966,22	960-990	деформациони вибрации на =C-H	алкени	–CH=CH–(гем.)
887,14	880-900	деформациони вибрации на =C-H	алкени	–CH=CH–(транс.)
838,92	790-840	деформациони вибрации на =C-H	алкени	–CH=CH–(три.)
721,28	675-730	деформациони вибрации на =C-H	алкени	–CH=CH–(цис.)

Првиот пик со мал интензитет кој го докажува присуството на алкени се појавува на 3074,1 cm⁻¹. Во интервалот од 3000-3100 cm⁻¹ покрај алкените и ароматите покажуваат C-H растегнување. Потврдата дека станува збор за алкени, а не аромати е појавата на пикови во регионот 1000-650 cm⁻¹ кои се должат на вибрациите од јаглерод-водородните свиткувања на групата = C-H. Потоа следи регион со интензивни остри пика на 2956,5 cm⁻¹; 2923,7 cm⁻¹ и 2854,3 cm⁻¹ од групите CH₃, CH₂ и CH во алканите и еден мал остар пик на 1648,9 cm⁻¹ од алкени.. На крајот од спектарот следат пиковите од групите кои како погоре напоменавме го потврдуваат присуството на алакени, а кратенките до типот на групите го означуваат следното: гем-геминално дисубституиран, транс-трансдисупституиран и три-трисупституиран.

II. Смеша на катализатори

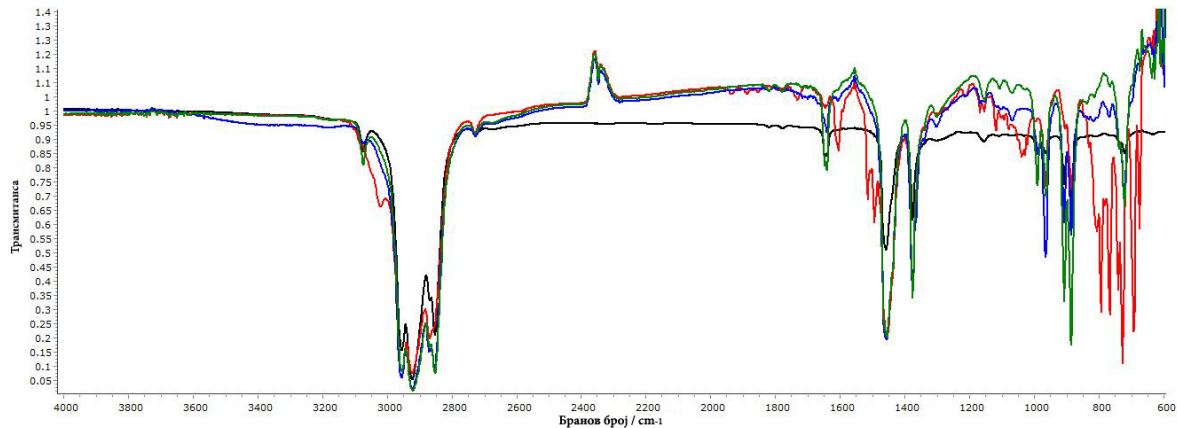
На Слика 96 дадени се спектрите на горивата добиени со меша на два катализатори (Al₂O₃-SiO₂ и Al₂O₃-Туф), и како што може да се види – тие се идентични.



Слика 96. FTIR спектри на горивата добиени од каталитичка пиролиза со меша од Al₂O₃ – туф, А-Т (црн спектар) и Al₂O₃-SiO₂, А-С (црвен спектар)

3.5.1.2. Споредба на FTIR спектри на добиени течни горива во процесот на термичка и каталитичка пиролиза

Очигледно е дека од сите горива добиени со каталитичка пиролиза во присуство на различни катализатори, малку поразличен спектар има горивото добиено со ZSM-5 катализаторот, како што може да се види од примерот прикажан на Слика 97.



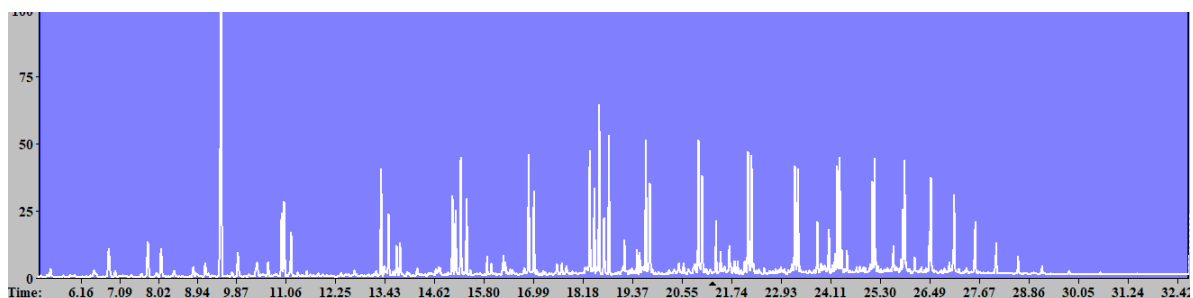
Слика 97. FTIR спектри на течно гориво добиено со термичка (црн спектар) и каталитичка пиролиза со: ZSM-5 (црвен спектар), туф (син спектар) и меша A-S (зелен спектар)

и Табела 97. Во составот на горивото добиено со термичка пиролиза, покрај алканите и алкените кои се доминантни соединенија, има и соединенија со алкохолни групи. Многу слични спектри покажуваат и горивата добиени со термичка пиролиза. Како и да е, тие се разликуваат по својот состав. Ова е резултат на тоа што алканите и ароматичните соединенија имаат слични спектри, но се разликуваат само по одредени карактеристични апсорпциони ленти. Во сите горива присуството на алкани е евидентно, но ZSM-5 катализаторот дава гориво кое содржи големи количини на ароматични соединенија, за разлика од горивата добиени со другите катализатори.

3.5.2. АНАЛИЗА НА ДОБИЕНИТЕ ПИРОЛИТИЧКИ ГОРИВА СО ГАСНА ХРОМАТОГРАФИЈА СО МАСЕНА СПЕКТРОМЕТРИЈА

3.5.2.1. GC-MS анализа на течно гориво од термичка пиролиза

На Слика 98 е прикажан хроматограмот на горивото добиено со термичка пиролиза



98. GC-MS хроматограм на гориво добиено од термичка пиролиза

Соединенија кои влегуваат во составот на горивото се идентификувани според NIST библиотеката и се прикажани во Табела 59. Во табелата, дадено е времето на задржување (ретенционо време, t_R -min), количината на најзастапените соединенија, изразена во %, од целокупните соединенија во горивото, нивните имиња назив и формула. Пиковите добиени од GC/MS анализата не се комплетно пропорционални на масите на соодветните соединенија, но сепак може да се направи груба проценка на уделот на соединенијата со различен опсег на вриење во пиролизичкото гориво, врз основа на релативната површина на пиковите и користењен на добиениот хроматограм од соодветното гориво [24]. При сите анализи треба да се напомене дека регионите на соединенија со повисока молекулска маса не се вклучени, поради зададените условите на анализаторот кои не овозможуваат и анализа на вакви компоненти.

Табела 59. Присутни соединенија во составот на горивото добиено со термичка пиролиза

	t_R / min	V / %	Формула	Соединение	t_R / min	V / %	Соединение	Формула	
1	5,829	1,357	C ₈ H ₁₈	Хептан, 4-метил-	27	18,690	0,979	1-Октанол,2-бутил	C ₁₂ H ₂₆ O
2	7,764	1,594	C ₈ H ₁₆	1-Октен	28	18,810	1,631	2-Изопропил-5-метил-1-хептанол	C ₁₁ H ₂₄ O
3	8,080	1,192	C ₈ H ₁₈	Октан	29	19,180	0,848	9-Еикосен, (E)-	C ₂₀ H ₄₀
4	8,854	0,628	C ₉ H ₂₀	Хептан, 2,4-диметил-	30	19,481	1,353	5-Еилосен, (E)-	C ₂₀ H ₄₀
5	9,515	8,796	C ₉ H ₁₈	2,4-Диметил-1-хептен	31	19,694	1,676	1-Тетрадекен	C ₁₄ H ₂₈
6	9,924	0,722	C ₉ H ₁₈	Циклохексан, 1,3,5-триметил-	32	19,790	1,519	Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀
7	10,379	0,618	C ₉ H ₁₆	6,6-Диметилхепта-2,4-диен	33	20,951	1,763	1-Пентадекен	C ₁₅ H ₃₀
8	11,032	3,286	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	2-Пентанон, 3-[(ацетилокси)метил]-3,4-диметил-, (+,-)-	34	21,040	1,516	Пентадекан	C ₁₅ H ₃₂
9	11,196	1,157	C ₉ H ₂₀	Нонан	35	21,372	0,686	3-Еикосен, (E)-	C ₂₀ H ₄₀
10	13,353	2,009	C ₁₀ H ₂₀	1-Декен	36	21,484	0,429	1-Деканол, 2-хексил	C ₁₆ H ₃₄ O
11	13,529	1,156	C ₁₀ H ₂₂	Декан	37	21,696	0,683	2-Хексил-1-октанол	C ₁₄ H ₃₀ O
12	13,723	0,545	C ₁₁ H ₂₄	Нонан, 2,6-диметил-	38	22,138	1,480	Цетен	C ₁₆ H ₃₂
13	13,807	0,665	C ₁₀ H ₂₂	Хептан, 5-етил-2-метил-	39	22,221	1,848	Хексадекан	C ₁₆ H ₃₄
14	14,729	0,666	C ₁₀ H ₁₈	1,6-Октадиен, 5,7-диметил-, (R)-	40	23,261	3,242	Е-14-Хексадеканал	C ₁₆ H ₃₀ O
15	15,062	1,276	C ₁₂ H ₂₆ S	2-Ундекантиол, 2-метил	41	23,802	0,848	1-Докосан	C ₂₂ H ₄₄
16	15,136	1,225	C ₁₁ H ₂₄ O	2-Изопропил-5-метил-1-хептанол	42	24,076	0,676	1-Деканол, 2-хексил	C ₁₈ H ₃₈ O
17	15,259	1,916	C ₁₁ H ₂₂	1-Ундекен	43	24,335	3,281	Октадекан	C ₁₈ H ₃₈
18	15,401	1,274	C ₁₁ H ₂₄	Ундекан	44	24,508	0,706	Циклодеканметано	C ₁₃ H ₂₆ O
19	15,890	0,465	C ₁₂ H ₂₆ O	1-Деканол, 2-етил	45	24,906	0,571	1-Додеканол, 3,7,11-триметил-	C ₁₅ H ₃₂ O
20	16,283	0,816	C ₁₀ H ₂₀ O	(2,4,6-Триметилциклохексил) метанол	46	25,171	2,921	Нонадекан	C ₁₉ H ₄₀
21	16,442	0,462	C ₁₁ H ₂₀	Циклохексен, 3-пентил-	47	25,887	2,389	Еикосан	C ₂₀ H ₄₂
22	16,886	1,924	C ₁₂ H ₂₄	1-Додекен	48	26,132	0,415	Циклопропанол, 1-(3,7-диметил-1-октенил)	C ₁₃ H ₂₄ O
23	17,010	1,162	C ₁₂ H ₂₆	Додекан	49	26,516	1,929	Хенеикосан	C ₂₁ H ₄₄
24	18,348	2,532	C ₁₃ H ₂₆	1-Тридекен	50	27,074	1,644	Октадекан	C ₁₈ H ₃₈
25	18,458	1,312	C ₁₃ H ₂₈	Тридекан	51	27,580	0,872	Нонадекан	C ₁₉ H ₄₀
26	18,576	1,998	C ₁₂ H ₂₄	1-Нонен, 4,6,8-триметил	52	28,081	0,617	Пентадекан	C ₁₅ H ₃₂

Од добиените резултати може да се заклучи дека во пиролизичкото гориво се присутни различни јаглеводороди со C₈-C₂₁ атоми, со време на задржување од 6 min до 28 min. Јаглеводородите со C₆-C₁₂ атоми влегуваат во опсегот на вриење на бензин, а пиковите што одговараат на неразгранети јаглеводороди со C₁₃-C₁₉ атоми спаѓаат во опсегот на

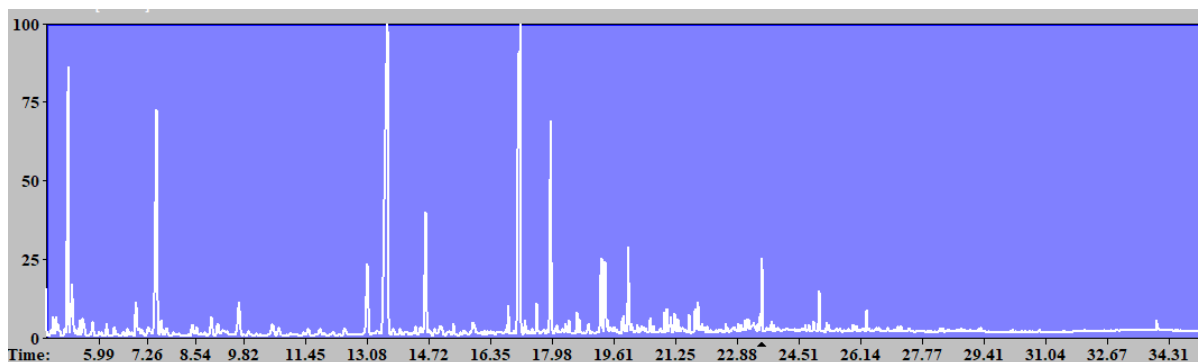
вриење на дизел горивото. Мазутот и восочните компоненти содржат C_{20} и повеќе атоми и тие се прилично застапени. Најмногу (8,79%) е застапен 2,4-диметил-1-хептенот, па очекувано е алкените и нивните изомери да ги има највеќе во составот на ова гориво, околу 30%. Со 21% се застапени n-алканите и нивните изомери, но евидентирани се и ~5% диени. Се смета дека термичка деградација на полиолефините, HDPE и PP, се одвива преку механизмот на случајно раскинување на јаглеродната верига, при што се добива широк спектар на јаглеводородни фрагменти со различен број јаглеродни атоми [184]. Врската C-C е најслабата во структурата на полиолефините. Сепак, при термичката деградација, за да настане стабилизација на формираните радикали (јаглеродни фрагменти) во структурата, доѓа до формирање на двојни врски, C=C. Како последица на ова, во составот на горивото се добиваат голем број соединенија со двојни врски, од кои најголем број се алкени. Меѓутоа, поради присуството на странична група (CH_3) кај PP може да се формираат различни јаглеводороди [185].

Покрај нив присутни, се и некои кислородни соединенија: алкохолите се застапени со 10%, алдехиди 3%, кетони 3%, карбоксилни киселини и др. Нивното присуство најверојатно се должи на оксидативната деградација на полиолефините, во присуство на ограничена количина кислород присутен во внатрешноста на реакторот. Hayashi J. објавил дека полипропиленот во присуство на кислород дури и на 150 °C е повеќе подложен на оксидација од другите полиолефини, затоа што содржи терцијарни јаглеродни атоми, кои формираат хидропероксид, од типот -C-O-O-H. Пероксидите понатаму се разложуваат до повеќе стабилни кислородни групи, како што се хидроксилните и карбонилните [186].

3.5.2.2. GC-MS анализи на течно гориво добиено со каталитичка пиролиза

I. Чисти катализатори

GC-MS хроматограмите од течните горива добиени со каталитичката пиролиза во полушаржен реактор во температурен интервал од 400-550 °C, со додавање на катализатори во однос на смешата од пластика (1:1) и (1:10) се прикажани на наредните неколку слики (Слика. 99-104).



Слика 99. GC-MS хроматограм на гориво добиено од каталитичка пиролиза со 10% ZSM-5

Во табелите што следат прикажани се најкарактеристичните соединенија, кои влегуваат во составот на соодветно добиеното гориво. GC-MS се користи за да се идентификуваат компонентите присутни во пиролитичкото гориво, а GC-FID е искористен за определување на количините од овие компоненти.

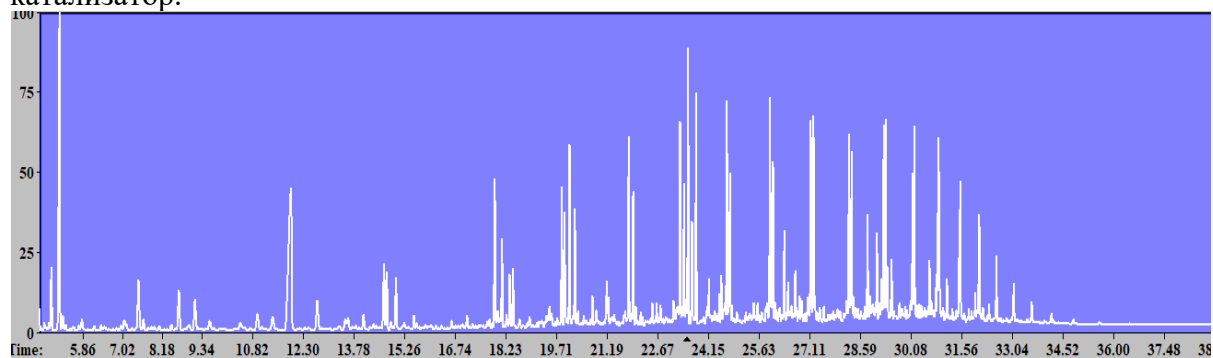
Табела 60. Присутни соединенија во составот на горивото добиено во присуство на ZSM-5 катализатор

	t_r min	V_0 %	V_1 %	V_2 %	$V_{\text{микс}}$ %	Соединение	Формула
1	5,291	5,17%	0,00%	0,00%	0,00%	3-Метил-3-хексен	C ₇ H ₁₄
2	5,496	1,91%	0,00%	0,00%	0,00%	2-Хексен, 3-метил-, (Z)	C ₇ H ₁₄
3	5,573	3,00%	0,78%	0,36%	0,65%	Циклобутан, (1-метилетилиден)	C ₇ H ₁₂
4	5,837	1,86%	0,63%	0,37%	0,55%	Циклохексан, метил	C ₇ H ₁₄
5	6,007	0,71%	0,12%	0,05%	0,10%	5,5-Диметил-1,3-хексадиен	C ₈ H ₁₄
6	6,205	1,56%	0,51%	0,34%	0,46%	Циклопентан, етил	C ₇ H ₁₄
7	6,409	1,26%	0,52%	0,28%	0,45%	Циклохексен, -3-метил	C ₇ H ₁₂
8	6,764	0,66%	0,28%	0,12%	0,23%	1,4-Хексадиен, 2,3-диметил	C ₈ H ₁₄
9	6,873	0,50%	0,22%	0,10%	0,18%	1-Хексен, 2,5-диметил	C ₈ H ₁₆
10	6,982	3,89%	1,60%	0,81%	1,36%	Циклобутан, (1-метилетилиден)	C ₇ H ₁₂
11	7,143	0,55%	0,27%	0,12%	0,22%	3-Хептен, 4-метил-	C ₈ H ₁₆
12	7,303	1,35%	0,63%	0,26%	0,51%	Циклопентен, 1,2,3-триметил	C ₈ H ₁₄
13	7,520	31,43%	10,00%	18,61%	12,66%	Толуен	C ₇ H ₈
14	7,650	1,51%	0,67%	0,35%	0,57%	Циклохексен, -1-метил-	C ₇ H ₁₂
15	7,782	0,89%	0,50%	0,23%	0,41%	Хептан, 3-метил	C ₈ H ₁₈
16	8,468	1,04%	0,54%	0,29%	0,47%	Циклопентан, 1-етил-2-метил-дис-	C ₈ H ₁₆
17	8,584	0,82%	0,49%	0,25%	0,42%	Циклопентан, 1-етил-3-метил-дис-	C ₈ H ₁₆
18	8,975	1,31%	0,87%	0,38%	0,72%	2,4-Хексадиен, 2,5-диметил-	C ₈ H ₁₄
19	9,144	1,25%	0,78%	0,42%	0,67%	Хексан, 2,4-диметил	C ₈ H ₁₈
20	9,269	1,22%	0,81%	0,24%	0,63%	1-Етил-5-метилциклопентен	C ₈ H ₁₄
21	9,705	2,15%	1,70%	0,83%	1,43%	1,4-Пентадиен, 2,3,3-триметил	C ₈ H ₁₄
22	10,59	0,93%	0,81%	0,34%	0,67%	1,3-Диметил-1-циклохексен	C ₈ H ₁₄
23	10,76	0,50%	0,45%	0,20%	0,37%	Циклохексен 1,4-диметил-	C ₈ H ₁₄
24	11,85	0,59%	0,48%	0,30%	0,43%	2,4-диметил-1-хептен	C ₉ H ₁₈
25	12,51	0,31%	0,44%	0,17%	0,35%	1,2,4,4-Тетраметилциклопентене	C ₉ H ₁₆
26	13,10	2,83%	2,91%	3,40%	3,06%	Етилбензен	C ₈ H ₁₀
27	13,63	16,17%	18,24%	24,50%	20,18%	p-Ксилен	C ₈ H ₁₀
28	13,79	0,00%	0,39%	0,20%	0,33%	Циклохексен 1,6-диметил-	C ₈ H ₁₄
29	14,38	0,00%	0,38%	0,24%	0,34%	Циклохексен, 3,3,5-триметил-	C ₉ H ₁₆
30	14,65	2,53%	3,68%	5,92%	4,37%	Бензен, 1,3-диметил-	C ₈ H ₁₀
31	15,03	0,27%	0,64%	0,34%	0,55%	Нонан	C ₉ H ₂₀
32	15,9	0,22%	0,76%	0,44%	0,66%	Бензен, (1-метилетил)-	C ₉ H ₁₂
33	16,83	0,00%	0,71%	0,54%	0,66%	Бензен, пропил-	C ₉ H ₁₂
34	17,11	2,45%	10,57%	8,98%	10,08%	Бензене, 1-етил-3-метил-	C ₉ H ₁₂
35	17,58	0,66%	0,58%	0,66%	0,60%	Бензене, 1-етил-2-метил-	C ₉ H ₁₂
36	17,95	0,00%	3,53%	4,66%	3,88%	Бензене, 1,2,3-триметил-	C ₉ H ₁₂
37	18,12	0,00%	0,42%	0,22%	0,36%	Декан	C ₁₀ H ₂₂
38	18,65	0,00%	0,37%	0,56%	0,43%	Бензен, 1,2-диетил-	C ₁₀ H ₁₄
39	18,95	0,00%	0,38%	0,36%	0,37%	Индане	C ₉ H ₁₀
40	19,31	0,00%	1,70%	1,18%	1,54%	Бензен, 1-метил-4-пропил-	C ₁₀ H ₁₄
41	19,4	0,00%	2,14%	1,19%	1,85%	o-Цимен	C ₁₀ H ₁₄
42	20,01	0,00%	1,14%	1,12%	1,14%	Бензен, 2-етил-1,4-диметил-	C ₁₀ H ₁₄
43	20,37	0,00%	0,38%	0,15%	0,31%	Бензен, 1,3-диметил-5-метил	C ₁₁ H ₁₆
44	21,03	0,00%	0,60%	0,66%	0,62%	1 <i>H</i> -Инден, 2,3-дихидро-5-метил	C ₁₀ H ₁₂
45	21,85	0,00%	0,99%	0,00%	0,68%	1 <i>H</i> -Инден, 2,3-дихидро-1,6-диметил-	C ₁₁ H ₁₄
46	23,15	0,00%	0,60%	0,83%	0,67%	2-Декен, 2,4-диметил	C ₁₂ H ₂₄
47	23,54	0,00%	1,27%	2,20%	1,56%	Нафтаден, 2-метил-	C ₁₁ H ₁₀
48	25,06	0,00%	0,95%	1,36%	1,08%	Нафтаден 1,7-диметил	C ₁₂ H ₁₂
49	26,31	0,00%	0,46%	0,46%	0,46%	Нафтаден 1,4,6-триметил-	C ₁₃ H ₁₄

Во Табела 60 прикажани се резултатите за горивото добиено со ZSM-5 ($V_{\text{микс}}$), додаден во количина од 10% од почетната полиолефинска смеша. Во истата табела се дадени и податоци за фракциите гориво (V_0 – волумен собран во вториот сепаратор) V_1 и V_2 (прв и втор волумен на течното гориво, собрано во првиот сепаратор).

Се гледа дека се застапени соединенија со C7-C13 јаглеродни атоми (ретенциони времиња од 5 min до 26,3 min). Особено при користењето на ZSM-5 се забележува зголемено количество ароматични јаглеводороди и разгранети соединенија со висок октански број. Составот и количината на соединенија во горивото од вториот сепаратор значително е различен од оној на фракциите собрани во првиот сепаратор. Фракциите, пак, од првиот сепаратор се со сличен состав. Горивото од вториот сепаратор е со многу мала количина (неколку ml), па затоа неговиот состав битно не влијае врз составот на вкупно собраното гориво. Во составот на горивото од вториот сепаратор најзастапени се ароматите: толуен, со 31% и p-ксилен со 16%, а со помала количина (~3 %) -соединенија на бензенот (пр: 1,3, диметил и 1-етил, 3-метил бензен). Значително се застапени и цикличните соединенија на циклоалканите-нафтениите – 10%. Под 10% се алкените со 7% цикличните алкени 3%, диените 4% и алкани ~1%. Во составот на двете фракции од првиот сепаратор исто така присутни се ароматите p-ксилен (20%) и толуен (12%) и овие соединенија ги има во поголема количина во втората (V_2) фракција. Ароматичните соединенија на бензен се застапени со 24%, нафтален со 3% и други аромати застапени со >3%. Значи, во составот на горивото добиено со ZSM-5 најмногу се добиваат аромати, и тоа > 64% . Во многу помала количина ги има нафтениите (4%), и 2% цикличните алкени и диените. Катализаторот ZSM-5 од зеолитите поседува најдобра каталитичка активност во кинењето на тешките јаглеводороди до мали молекули на гасовити јаглеводороди и формирање на аромати. Тоа е во тесна врска со рестрикцијата на канали во овој зеолит, што придонесува за фаворизирање на реакциите на олигомеризација на олефините и формирање мали алкил-аромати [24]. За разлика од термичката пиролиза, каталитичката пиролиза со ZSM-5 дава гориво, кое не содржи карбоксилни киселини и алкохоли.

На Слика 100 представен е хроматограмот на горивото, добиено со Al_2O_3 како катализатор.



Слика 100. GC-MS хроматограм на гориво добиено во присуство на Al_2O_3 како катализатор

Најзастапените идентификувани соединенија присутни во ова гориво прикажани се во Табела 61. Прикажани, како и претходно, се фракциите собрани во првиот V_1 , V_2 и V_3 и вториот сепаратор V_0 . Горивото во вториот сепаратор е во незначителна количина

во споредба со горивото кое се добива во првиот сепаратор. Во табелата, покрај фракциите и вкупниот состав на горивото добиено со количина од 1:1 Al₂O₃ во однос пластика, прикажани се и резултатите за гориво добиено при користење на 1:10 (Al₂O₃: пластика).

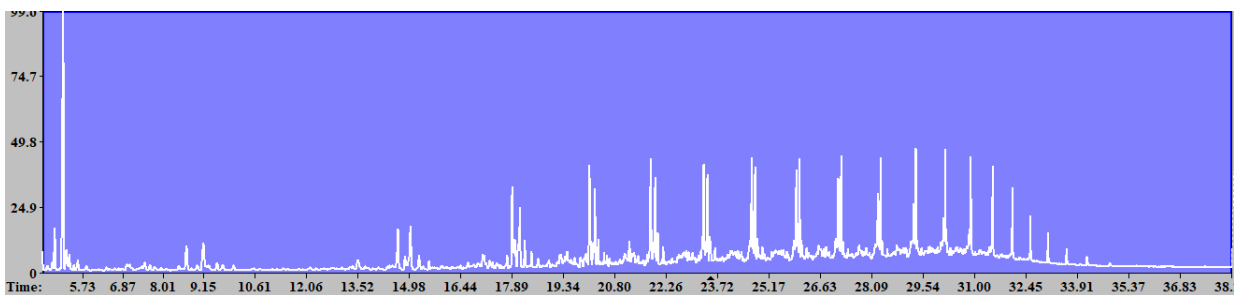
Табела 61. Присутни соединенија во составот на горивото добиено во присуство на Al₂O₃ катализатор

	t_r min	V _o %	V ₁ %	V ₂ %	V ₃ 100%	V _{микс} 100%	V _{микс} 10%	Соединение	Формула
1	5,288	8,32%	0,64%	0,38%	0,00%	0,40%	0,00%	3-Метил-3-хексен	C ₇ H ₁₄
2	5,377	6,89%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	2-Хептен, (Z)-	C ₇ H ₁₄
3	5,501	0,95%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	2-Хексен, 3-метил-, (Z)-	C ₇ H ₁₄
4	5,605	5,64%	0,21%	0,30%	0,97%	0,42%	0,45%	2-Хептен, (E)-	C ₇ H ₁₄
5	5,843	3,83%	0,24%	0,27%	0,38%	0,28%	0,00%	Циклохексан, метил-	C ₇ H ₁₄
6	6,202	1,82%	0,15%	0,14%	0,17%	0,15%	0,13%	Циклопентан, етил-	C ₇ H ₁₄
7	6,408	1,77%	0,11%	0,12%	0,18%	0,13%	0,14%	Циклохексен, 3-метил-	C ₇ H ₁₂
8	6,995	2,11%	0,00%	0,16%	0,31%	0,13%	0,12%	Циклобутан, (1-метилетилиден)-	C ₇ H ₁₂
9	7,000	3,57%	0,12%	0,37%	0,39%	0,27%	0,53%	1-Етилициклопентен	C ₇ H ₁₂
10	7,091	0,00%	0,51%	0,88%	0,73%	0,69%	0,00%	1-Хептен, 4-метил-	C ₈ H ₁₆
11	7,501	0,89%	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%	0,00%	Толуен	C ₇ H ₈
12	7,498	7,25%	1,95%	0,00%	0,00%	0,79%	1,53%	Хептан, 4-метил-	C ₈ H ₁₈
13	7,646	2,08%	0,13%	0,20%	0,30%	0,20%	0,30%	Циклохексен, 1-метил-	C ₇ H ₁₂
14	7,641	0,13%	1,00%	0,00%	0,00%	0,41%	0,00%	Хексан, 3-етил-	C ₈ H ₁₈
15	8,462	1,08%	0,19%	0,13%	0,11%	0,15%	0,20%	1-Хептен, 2-метил	C ₈ H ₁₆
16	8,676	3,24%	0,49%	0,50%	0,56%	0,51%	1,49%	1-Октен	C ₈ H ₁₆
17	8,995	1,51%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	4-Октен, (E)-	C ₈ H ₁₆
18	9,148	9,17%	0,93%	1,28%	2,40%	1,41%	1,19%	Октан	C ₈ H ₁₈
19	10,021	2,68%	0,12%	0,74%	0,85%	0,52%	0,11%	2-Октен, (E)-	C ₈ H ₁₆
20	10,477	0,49%	0,30%	0,14%	0,05%	0,18%	0,02%	Хептан, 2,4-диметил	C ₉ H ₂₀
21	10,978	0,89%	0,79%	0,35%	0,10%	0,47%	0,09%	Цилохексан, 1,3,5-триметил	C ₉ H ₁₈
22	11,117	0,72%	0,13%	0,17%	0,25%	0,17%	0,50%	Цилохексан, етил	C ₈ H ₁₆
23	11,457	6,53%	4,45%	2,62%	0,65%	2,89%	0,56%	2,3-Диметил-3-хептен	C ₉ H ₁₈
24	11,939	5,96%	8,50%	1,96%	0,54%	4,28%	8,75%	2,4-Диметил-1-хептен	C ₉ H ₁₈
25	12,728	1,53%	1,38%	0,74%	0,39%	0,92%	0,83%	Цилохексан, 1,3,5-триметил	C ₉ H ₁₈
26	13,398	1,13%	0,21%	0,29%	0,65%	0,34%	0,03%	Бензен, 1,3-диметил-	C ₈ H ₁₀
27	14,371	0,61%	0,57%	0,47%	0,22%	0,45%	0,43%	2,4,6-Триметил-3-хептен	C ₁₀ H ₂₀
28	14,554	1,50%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	1,50%	Стирен	C ₈ H ₈
29	14,668	0,94%	0,48%	0,65%	14,661	5,70%	1,02%	1-Нонен	C ₉ H ₁₈
30	14,878	0,21%	0,21%	0,20%	0,44%	0,26%	1,04%	цис-4-Нонен	C ₉ H ₁₈
31	15,026	1,50%	0,97%	1,37%	2,17%	1,39%	0,28%	Нонан	C ₉ H ₂₀
32	15,267	0,48%	0,33%	0,46%	0,65%	0,45%	0,07%	2-Нонен, (E)-	C ₉ H ₁₈
33	17,698	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	1,80%	2-Декен, 7-метил-, (Z)-	C ₁₀ H ₂₀
34	17,906	0,00%	0,62%	0,64%	0,00%	0,48%	0,42%	1-Декен	C ₁₀ H ₂₀
35	17,989	0,00%	0,00%	0,40%	1,44%	0,48%	0,00%	Нонан, 2,6-диметил	C ₁₀ H ₂₂
36	18,123	0,00%	0,99%	1,36%	2,08%	1,38%	0,22%	Декан	C ₁₀ H ₂₂
37	18,264	0,00%	0,28%	0,47%	0,64%	0,43%	0,54%	цис-3-Декен	C ₁₀ H ₂₀
38	18,352	0,00%	1,68%	0,84%	0,62%	1,13%	0,67%	Нонан, 2,6-диметил-	C ₁₁ H ₂₄
39	19,258	0,00%	0,41%	0,32%	0,51%	0,40%	0,78%	5-Ундекен, 5-метил-, (Z)-	C ₁₂ H ₂₄
40	19,584	0,00%	1,37%	1,26%	1,08%	0,96%	0,08%	2-Декен, 2,4-диметил	C ₁₂ H ₂₄
41	19,874	0,00%	1,05%	0,34%	0,23%	0,60%	1,13%	1-Октанол, 3,7-диметил	C ₁₀ H ₂₂ O
42	19,953	0,00%	0,00%	0,41%	0,47%	0,26%	1,74%	3-Метилдек-3-ен	C ₁₁ H ₂₂
43	20,094	0,00%	0,74%	0,83%	1,17%	0,87%	1,25%	1-Ундекен	C ₁₁ H ₂₂
44	20,253	0,00%	0,99%	1,41%	2,11%	1,40%	0,00%	Ундекан	C ₁₁ H ₂₄
45	20,52	0,00%	1,00%	1,10%	0,90%	1,01%	0,40%	2-Ундекен	C ₁₁ H ₂₂
46	21,191	0,00%	1,04%	0,00%	0,45%	0,53%	0,92%	(2,4,6-Триметил циклохексил) метанол	C ₁₀ H ₂₀ O

	t_r min	V_0 %	V_1 %	V_2 %	V_3 100%	$V_{\text{микс}}$ 100%	$V_{\text{микс}}$ 10%	Соединение	Формула
47	21,402	0,00%	0,27%	1,44%	44,00%	11,09%	0,00%	1-Изопропил-1,4,5-триметилциклохексан	$C_{12}H_{24}$
48	21,828	0,00%	0,87%	0,98%	1,44%	1,04%	1,75%	1-Додекан	$C_{12}H_{24}$
49	21,958	0,00%	0,94%	1,37%	1,97%	1,34%	1,05%	Додекан	$C_{12}H_{26}$
50	23,149	0,00%	1,29%	0,66%	0,36%	0,84%	0,38%	2-Декен, 2,4-диметил	$C_{12}H_{24}$
51	23,336	0,00%	1,70%	1,41%	1,99%	1,66%	2,12%	1-Тридекан	$C_{13}H_{26}$
52	23,496	0,00%	1,74%	1,82%	2,19%	1,88%	1,32%	Тридекан	$C_{13}H_{28}$
53	23,566	0,00%	3,13%	0,99%	0,00%	1,62%	3,15%	Нафтален, 2-метил-	$C_{11}H_{10}$
54	24,128	0,00%	0,97%	0,79%	0,48%	0,79%	0,30%	Бикикло[3,1,1] хептан-2-он, 6,6-диметил	$C_9H_{14}O$
55	24,699	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	1,88%	1-Тетрадекан	$C_{14}H_{28}$
56	24,792	0,00%	2,11%	2,82%	3,64%	2,73%	1,48%	Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$
57	26,048	0,00%	2,07%	3,04%	3,42%	2,74%	1,45%	Пентадекан	$C_{15}H_{32}$
58	26,249	0,00%	0,54%	0,33%	0,47%	0,45%	0,25%	1-Пентадекан	$C_{15}H_{30}$
59	26,382	0,00%	0,85%	0,67%	0,55%	0,71%	0,46%	1-Деканол, 2-хексил	$C_{16}H_{34}O$
60	27,147	0,00%	0,64%	1,13%	1,53%	1,02%	1,36%	7-Хексадекан, (Z)-	$C_{17}H_{32}O$
61	27,231	0,00%	1,30%	1,56%	1,72%	1,50%	1,77%	Хексадекан,	$C_{16}H_{34}$
62	28,27	0,00%	0,94%	1,16%	1,29%	1,10%	1,69%	E-14-Хексадекнал	$C_{16}H_{30}O$
63	28,345	0,00%	1,00%	1,41%	1,51%	1,27%	1,37%	Хептадекан	$C_{17}H_{36}$
64	29,087	0,00%	1,00%	0,75%	0,75%	0,85%	0,68%	1-Нонадекан	$C_{19}H_{24}O$
65	29,345	0,00%	1,77%	2,82%	2,82%	2,40%	3,21%	Октадекан	$C_{18}H_{38}$
66	30,180	0,00%	1,93%	2,97%	2,72%	2,49%	2,50%	Нонадекан	$C_{19}H_{40}$
67	30,900	0,00%	1,78%	2,77%	2,62%	2,33%	2,22%	Еикосан	$C_{20}H_{42}$
68	31,525	0,00%	1,18%	2,69%	2,30%	1,98%	1,43%	Хенеикосан	$C_{21}H_{44}$
69	32,083	0,00%	1,95%	3,48%	2,26%	2,57%	0,99%	Докосан	$C_{22}H_{46}$
70	32,588	0,00%	0,73%	2,25%	1,90%	1,55%	0,66%	Октадекан	$C_{18}H_{38}$
71	33,092	0,00%	0,76%	2,14%	1,64%	1,46%	0,49%	Тетракосан	$C_{24}H_{50}$
72	33,617	0,00%	0,59%	1,57%	1,28%	1,10%	0,29%	Хептадекан	$C_{17}H_{36}$
73	34,192	0,00%	0,45%	1,60%	0,83%	0,95%	0,25%	Хексакосан	$C_{26}H_{54}$
74	34,837	0,00%	0,21%	0,96%	0,74%	0,60%	0,12%	Октакосан	$C_{28}H_{58}$

Може да се заклучи дека во течната фракцијата V_0 добиена во вториот сепаратор највеќе се застапени алкените >38%, потоа алканите > 20%, нафтените и цикличните алкени ~ 10% и ароматите ~ 5%. Доколку се споредува составот на смешите на горивата добиени со количина на додаден Al_2O_3 катализатор од 100% и 10% во однос на полиолефинската смеша, ќе видиме дека составот и квантитетот на компонентите во горивото се разликуваат, но не премногу. Така, алканите во смешата со 100% катализатор се застапени >35% додека во оној со 10% Al_2O_3 - со 10% и помалку, но сепак алканите се најзастапени соединенија во составот на двете горива. Алканите се со C7-C28 атоми, со таа разлика што оние со долги низи (> C20 атоми) ги има помалку (за 7%) во горивото добиено со 10% катализатор ($V_{\text{микс}}$ 10%), Наредните по застапеност, алкените и нивните изомери, ги има во поголем процент во ова гориво во споредба со она добиено со 100% Al_2O_3 ($V_{\text{микс}}$ 100%), а количината на алкение е околу 23%. Потоа трети по присутност се нафтените кои ги има во $V_{\text{микс}}$ 100% ~ 14% наспроти $V_{\text{микс}}$ 10% ~ 2%, додека циклоалкените ги има во двете горива, но не се присутни во големи количини, како и алкохолите.

На Слика 101 представен е GC-MS хроматограмот на горивото добиено со 100% и 10% природен силикатен туф како катализатор .



Слика 101. GC-MS хроматограм на гориво добиено во присуство на силика туф како катализатор

Во наредните табели се прикажани фракциите од горивата V_1 , V_2 и V_3 , собрани во првиот сепаратор, затоа што во вториот нема формирање на гориво. Во Табела 62 прикажани се резултатите за горивото добиено при соодноси 1:1 и 1: 10 катализатор/полиолефинската смеша.

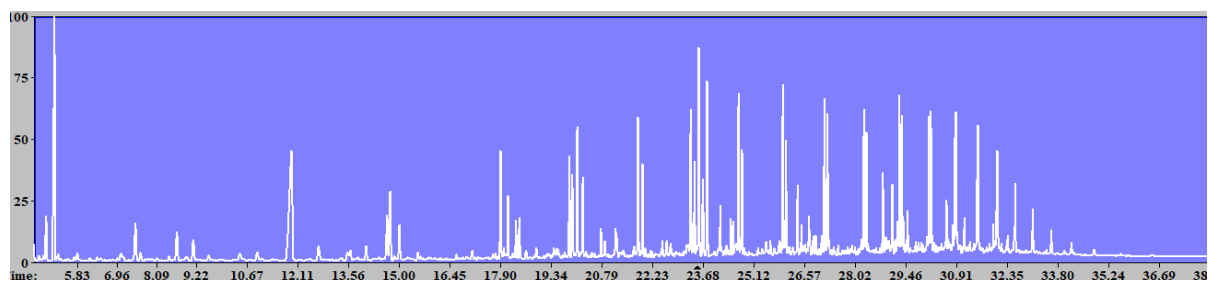
Табела 62. Присутни соединенија во составот на горивото добиено во присуство на силика туф катализатор

	t_r min	V_1 100%	V_2 100%	V_3 100%	$V_{\text{микс}}$ 100%	$V_{\text{микс}}$ 10%	Соединение	Формула
1	5,35	0,45%	0,45%	0,93%	0,59%	0,00%	2-Хептен, (Е)-	C_7H_{14}
2	6,98	0,59%	0,59%	0,37%	0,52%	0,00%	Циклобутан, (1-метилетилиден)	C_7H_{12}
3	7,005	0,682%	0,00%	0,00%	0,25%	0,50%	Толуен	C_8H_{16}
4	7,481	0,990%	0,47%	0,32%	0,61%	1,40%	Хептан, 4-метил	C_8H_{18}
5	8,652	0,690%	0,55%	1,21%	0,80%	0,63%	1-Октен	C_8H_{16}
6	9,126	1,31%	1,37%	1,48%	1,38%	1,09%	Октан	C_8H_{18}
7	11,404	1,74%	0,41%	0,00%	0,77%	0,56%	2,3-Диметил-2-хептен	C_9H_{18}
8	11,841	1,26%	0,43%	0,10%	0,63%	7,73%	2,4-Диметил-1-хептен	C_9H_{18}
9	12,703	0,16%	0,00%	0,00%	0,06%	0,56%	Циклохексан, 1,3,5-триметил	C_9H_{18}
10	14,654	0,52%	0,62%	1,27%	0,78%	1,49%	1-Нонен	C_9H_{18}
11	14,869	0,51%	0,33%	0,45%	0,43%	1,48%	транс-4-Нонен	C_9H_{18}
12	15,020	1,00%	1,31%	1,33%	1,29%	0,98%	Нонан	C_9H_{20}
13	17,118	0,97%	0,55%	0,68%	0,74%	0,25%	Нонан, 4-метил-	$C_{10}H_{22}$
14	17,980	0,95%	0,66%	2,00%	1,16%	1,95%	Бензене, 1,2,3-триметил-	C_9H_{12}
15	18,115	0,98%	1,23%	1,31%	1,16%	1,08%	Декан	$C_{10}H_{22}$
16	18,350	0,53%	0,59%	0,00%	0,39%	0,52%	Нонан, 2,6-диметил-	$C_{11}H_{24}$
17	18,447	0,68%	0,35%	0,35%	0,47%	0,64%	Октан, 3,3-диметил-	$C_{10}H_{22}$
18	18,639	1,77%	1,37%	1,12%	1,44%	0,21%	Бензен, 1,2,3-триметил	C_9H_{12}
19	19,578	1,34%	1,43%	0,66%	1,16%	0,72%	Бензен, 1-метил-4-пропил	$C_{10}H_{14}$
20	19,875	0,62%	0,29%	0,29%	0,41%	1,18%	Циклооктан, 1,4-диметил-, транс-	$C_{10}H_{20}$
21	19,957	0,77%	0,46%	0,51%	0,59%	1,11%	1,10-Ундекадиен	$C_{11}H_{20}$
22	20,101	0,79%	0,98%	1,61%	1,10%	1,75%	1-Ундекен	$C_{11}H_{22}$
23	20,252	1,00%	1,43%	1,35%	1,37%	1,22%	Ундекан	$C_{11}H_{24}$
24	20,352	0,84%	0,56%	0,55%	0,66%	0,19%	2-Ундекен (Е)-	$C_{11}H_{22}$
25	20,596	1,00%	0,25%	0,22%	0,52%	0,38%	Бензен, 1-метил-3-(1-метилетил	$C_{10}H_{14}$
26	21,319	0,95%	0,59%	0,64%	0,74%	0,35%	Ундекан 4-метил	$C_{12}H_{26}$
27	21,194	0,65%	0,42%	0,51%	0,53%	0,79%	(2,4,6-Триметил циклохексил) метанол	$C_{10}H_{20}O$
28	21,829	2,00%	1,26%	2,21%	1,65%	1,74%	1-Додекен	$C_{12}H_{24}$
29	21,958	0,854%	1,29%	0,97%	5,70%	5,70%	Додекан	$C_{12}H_{26}$
30	22,8	1,00%	0,93%	1,77%	1,38%	0,39%	Додекан, 6-метил	$C_{13}H_{28}$
31	22,858	1,79%	0,56%	0,41%	0,96%	0,23%	Хексан, 1-(хексилокси)-4-метил	$C_{13}H_{28}O$
32	23,322	2,00%	1,97%	2,28%	1,93%	2,16%	1-Тридекен	$C_{13}H_{26}$
33	23,443	1,00%	1,64%	0,94%	1,32%	1,46%	Тридекан	$C_{13}H_{28}$

	t_r min	V ₁ 100%	V ₂ 100%	V ₃ 100%	V _{микс} 100%	V _{микс} 10%	Соединение	Формула
34	23,557	0,51%	0,00%	0,62%	0,37%	1,70%	Нафтален, 2-метил-	C ₁₁ H ₁₀
35	23,677	0,83%	0,86%	0,58%	0,76%	0,90%	2-Изопропил-5-метил-1-хептанол-	C ₁₁ H ₂₄ O
36	23,796	1,00%	0,26%	0,20%	6,48%	1,55%	1-Деканол, 2-гексил	C ₁₆ H ₃₄ O
37	24,184	0,70%	0,51%	0,54%	0,59%	0,74%	Циклопентен, 1-октил	C ₁₃ H ₂₄
38	24,401	1,63%	0,94%	0,67%	1,11%	0,58%	Тридекан, 3-метил-	C ₁₄ H ₃₀
39	24,698	0,00%	1,57%	2,01%	1,14%	1,77%	1-Тетрадекен	C ₁₄ H ₂₈
40	24,794	2,00%	1,56%	1,64%	1,82%	1,41%	Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀
41	25,004	1,00%	0,50%	0,55%	0,71%	0,20%	Циклопентен, 1-октил-	C ₁₃ H ₂₄
42	25,159	0,33%	0,38%	1,05%	0,56%	0,24%	Тридекан, 3-метил-	C ₁₄ H ₃₀
43	25,959	1,00%	1,42%	1,95%	1,51%	1,71%	1-Пентадекен	C ₁₅ H ₃₀
44	26,048	1,00%	1,46%	1,49%	1,35%	1,43%	Пентадекане	C ₁₅ H ₃₂
45	26,382	0,49%	0,37%	0,54%	0,46%	0,69%	3-Еикосен, (E)-	C ₂₀ H ₄₀
46	26,604	2,00%	1,13%	1,32%	1,51%	0,77%	Ундекан, 5-метил	C ₁₂ H ₂₆
47	27,147	0,48%	1,55%	1,89%	1,27%	1,42%	Е-15-Хептадекенал	C ₁₇ H ₃₂ O
48	27,230	1,00%	1,52%	1,52%	1,35%	1,63%	Хексадекан	C ₁₄ H ₃₄
49	27,745	0,58%	0,68%	1,23%	0,81%	0,22%	1-Деканол, 2-гексил-	C ₁₆ H ₃₄ O
50	27,938	0,46%	0,39%	1,03%	0,61%	0,35%	Октакосане	C ₂₈ H ₅₈
51	28,270	0,82%	1,41%	1,75%	1,30%	1,47%	Е-14-Хексадекенал	C ₁₆ H ₃₀ O
52	28,345	0,68%	1,54%	1,49%	1,21%	1,61%	Хептадекан	C ₁₇ H ₃₆
53	28,817	1,00%	1,10%	0,52%	1,05%	0,88%	1-Деканол, 2-гексил-	C ₁₆ H ₃₄ O
54	29,082	0,31%	0,41%	0,61%	0,43%	0,78%	Нонадекан	C ₁₉ H ₄₀
55	29,077	0,00%	0,41%	0,38%	0,25%	0,56%	3(Хдроксифенилметил)- 3,4-диметил-1- фенилпентан-2-он	C ₂₀ H ₂₄ O ₂
56	29,344	2,00%	3,08%	3,12%	2,59%	3,38%	Октадекан	C ₁₈ H ₃₈
57	29,729	0,70%	1,24%	1,33%	1,07%	0,74%	1-Изопропил-1,4,5- триметилциклохексан	C ₁₂ H ₂₄
58	30,185	0,83%	2,83%	2,59%	2,04%	3,49%	Нонадекан	C ₁₉ H ₄₀
59	30,611	0,14%	1,27%	0,82%	0,73%	0,00%	Октан, 4,5-дипропил-	C ₁₄ H ₃₀
60	30,896	0,62%	2,80%	2,12%	1,81%	2,26%	Еикосан	C ₂₀ H ₄₂
61	31,027	0,12%	1,21%	0,26%	0,53%	0,40%	Циклопропанол, 1-(3,7- диметил-1-октенил)-	C ₁₃ H ₂₄ O
62	31,524	0,33%	1,44%	1,75%	1,13%	1,63%	Хенеикосан	C ₂₁ H ₄₄
63	32,082	0,23%	1,72%	1,36%	1,08%	1,30%	Докосан	C ₂₂ H ₄₆
64	32,589	0,19%	1,04%	1,13%	0,76%	0,95%	Октадекан	C ₁₈ H ₃₈
65	33,082	0,01	0,78%	0,44%	0,76%	0,70%	Тетракосан	C ₂₄ H ₅₀

Во двете горива добиени со различна количина туф како катализатор доминираат алканите и нивните изомери, со застапеност 31%-35%, повеќе ги има во горивото со поголема количина туф. Од алканите, во горивата највеќе се застапени нормалните алкани. И во ова гориво втори по застапеност се соединенијата на алкените, кои повеќе ги има во составот со 10% катализатор (околу 24%), а само 16% ги има во она со 100% катализатор. Во составот на овие горива, има иста количина аромати (~6%), при што главно се соединенијата на бензенот, а нафтените се со 2%. Алкохоли и алдехиди се застапени со ~ 2%. Од табелата може да се види дека составот на фракциите е различен: во втората и третата фракција се застапени соединенија со повеќе јаглеродни атоми. Во горивото се присутни соединенија од C₇ до C₂₈ атоми.

Втор природен катализатор, користен при пиролизата на отпадната смеша е каврциот песок, SiO₂. Составот на фракциите, добиени со овој катализатор додаден 1:1 (100%) и 1:10 (10%) во однос на пластиката се прикажани на Слика 102 и во Табела 63.



Слика 102. GC-MS хроматограм на гориво добиено во присуство на SiO₂ катализатор

Табела 63. Присутни соединенија во составот на горивото добиено во присуство на SiO₂ како катализатор

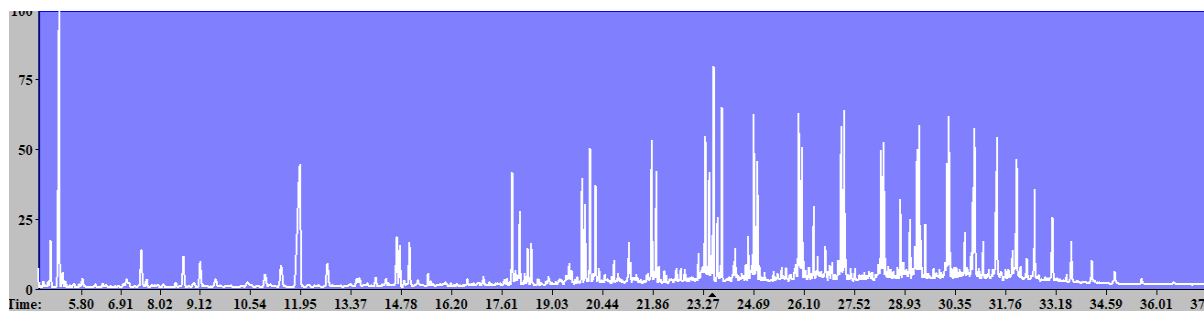
	t_r / min	V ₁ 100%	V ₂ 100%	V ₃ 100%	V _{микс} 100%	V _{микс} 10%	Соединение	Формула
1	7,081	0,61%	0,46%	0,36%	0,47%	0,52%	Толуен	C ₇ H ₈
2	7,49	2,49%	1,22%	0,61%	1,37%	1,53%	Хептен, 4-метил-	C ₈ H ₁₆
3	8,66	0,53%	1,08%	2,19%	1,35%	1,45%	1-Октен	C ₈ H ₁₆
4	9,131	0,51%	1,12%	1,26%	0,99%	1,09%	Октан	C ₈ H ₁₈
5	10,463	0,65%	0,48%	0,36%	0,49%	0,53%	Хептан, 2,4-диметил-	C ₉ H ₂₀
6	12,004	19,09%	7,04%	1,46%	8,51%	9,10%	2,4-Диметил-1-хептен	C ₉ H ₁₈
7	12,719	0,98%	0,50%	0,18%	0,52%	0,57%	Циклохексан, 1,3,5,- триметил	C ₉ H ₁₈
8	14,071	0,70%	0,36%	0,11%	0,36%	0,57%	1,2,4,4 Тетраметил циклопентен	C ₉ H ₁₆
9	14,666	0,53%	1,08%	2,62%	1,51%	1,46%	1-Нонен	C ₉ H ₁₈
10	14,764	3,34%	1,74%	0,00%	1,55%	1,71%	Циклопентан, 1,2,3,4,5- пентаметил-	C ₁₀ H ₂₀
11	15,018	0,51%	1,00%	1,10%	0,89%	0,94%	Нонан	C ₉ H ₂₀
12	17,905	0,76%	1,44%	2,91%	1,81%	1,83%	1-Декен	C ₁₀ H ₂₀
13	18,121	0,63%	1,07%	1,17%	0,98%	1,01%	Декан	C ₁₀ H ₂₂
14	18,353	1,09%	0,45%	0,14%	0,52%	0,53%	Нонан, 3,6-диметил	C ₁₁ H ₂₄
15	18,45	1,13%	0,54%	0,28%	0,62%	0,63%	Октан, 3,3-диметил-	C ₁₀ H ₂₂
16	19,882	2,47%	1,07%	0,37%	1,22%	1,24%	Циклооктан, 1,4- диметил-, транс-	C ₁₀ H ₂₀
17	19,964	2,06%	0,96%	0,47%	1,10%	1,12%	2-Изопропил-5-метил-1- хептанол	C ₁₁ H ₂₄ O
18	20,095	0,74%	1,42%	2,54%	1,65%	1,70%	1-Ундекен	C ₁₁ H ₂₂
19	20,252	0,62%	1,26%	1,31%	1,09%	1,14%	Ундекан	C ₁₁ H ₂₄
20	20,777	0,63%	0,49%	0,48%	0,53%	0,44%	1-Додеканол, 3,7,11- триметил-	C ₁₅ H ₃₂ O
21	21,829	0,65%	1,35%	2,43%	1,56%	1,58%	1-Додекен	C ₁₂ H ₂₄
22	21,958	0,57%	1,19%	1,39%	1,08%	1,07%	Додекан	C ₁₂ H ₂₆
23	23,334	1,21%	2,02%	2,19%	1,84%	2,23%	1-Тридекен	C ₁₃ H ₂₆
24	23,449	0,72%	1,28%	1,48%	1,19%	0,97%	Тридекан	C ₁₃ H ₂₈
25	23,577	3,99%	1,49%	0,38%	1,81%	1,98%	Нафтаден, 2-метил-	C ₁₁ H ₁₀
26	23,689	1,74%	0,74%	0,34%	0,89%	0,89%	2-Изопропил-5-метил-1- хептанол	C ₁₁ H ₂₄ O
27	23,815	3,30%	1,18%	0,35%	1,50%	1,49%	Тридекан	C ₁₂ H ₂₆ O
28	24,182	1,12%	0,86%	0,59%	0,83%	0,80%	9-Циклопентен, 1-октил	C ₁₂ H ₂₄
29	24,485	0,67%	1,06%	0,00%	0,53%	1,04%	1-Октанол, 2-бутил-	C ₁₂ H ₂₆ O
30	24,697	1,56%	1,31%	2,25%	1,75%	1,47%	1-Тетрадекен	C ₁₄ H ₂₈
31	24,792	0,78%	1,47%	1,51%	1,28%	1,33%	Тетрадекен	C ₁₄ H ₃₀
32	25,01	0,20%	0,13%	0,68%	0,36%	0,00%	3-Циклопентен, 1-октил	C ₁₃ H ₂₄
33	25,961	0,92%	1,44%	2,13%	1,55%	1,57%	1-Пентадекен	C ₁₅ H ₃₀
34	26,049	0,63%	1,49%	1,58%	1,26%	1,31%	Пентадекан	C ₁₅ H ₃₂
35	26,388	1,21%	0,68%	0,26%	0,68%	0,65%	1-Деканол, 2-хексил	C ₁₆ H ₃₄ O
36	26,498	0,58%	0,40%	0,34%	0,43%	0,41%	Нонадекан	C ₁₅ H ₃₂
37	26,71	0,85%	0,62%	0,51%	0,65%	0,63%	Ундекан, 5-метил	C ₁₂ H ₂₆
38	27,152	0,81%	1,25%	1,94%	1,39%	1,33%	1-Хексадеканол	C ₁₆ H ₃₄ O
39	27,24	1,32%	1,84%	1,65%	1,61%	1,64%	Хексадекан	C ₁₆ H ₃₄
40	28,277	0,00%	1,16%	3,89%	1,87%	1,67%	E-14-Хексадеканал	C ₁₆ H ₃₀ O

	t_r / min	V ₁ 100%	V ₂ 100%	V ₃ 100%	V _{микс} 100%	V _{микс} 10%	Соединение	Формула
41	28,346	1,41%	1,45%	0,00%	0,87%	1,33%	Хептадекан	C ₁₇ H ₃₆
42	28,819	1,09%	0,74%	0,52%	0,76%	0,00%	1-Додеканол, 2-хексил-	C ₁₈ H ₃₈ O
43	29,093	1,12%	0,63%	0,95%	0,90%	0,87%	1-Нонадекен	
44	29,297	0,94%	3,35%	3,83%	2,81%	3,16%	Октадекан	C ₂₂ H ₄₀
45	29,522	0,84%	0,91%	0,52%	0,74%	0,81%	Циклопентан, 1,1'-[3-(2-циклопентилетил) -1,5-пентандил]бис-	C ₂₂ H ₄₀
46	30,138	0,00%	0,00%	4,35%	1,69%	2,68%	1-Нонадекен	C ₁₉ H ₃₈
47	30,182	1,24%	3,16%	0,00%	1,35%	0,00%	Нонадекан	C ₁₉ H ₄₀
48	30,63	0,77%	1,78%	0,68%	1,05%	1,04%	Октан, 4,5-дипропил	C ₁₄ H ₃₀
49	30,896	1,20%	2,86%	3,45%	2,59%	2,53%	Еикосан	C ₂₀ H ₄₂
50	31,523	0,83%	2,19%	3,02%	2,10%	1,88%	Хенеикосан	C ₂₁ H ₄₄
51	32,085	0,82%	2,46%	2,91%	2,14%	1,70%	Докосан	C ₂₂ H ₄₆
52	32,584	0,35%	1,21%	1,89%	1,21%	0,96%	Октадекан	C ₁₈ H ₃₈
53	33,080	0,35%	0,95%	1,29%	0,90%	0,71%	Тетракосан	C ₂₄ H ₅₀
53	33,614	0,19%	0,62%	0,88%	0,59%	0,00%	Хептадекан	C ₁₇ H ₃₆

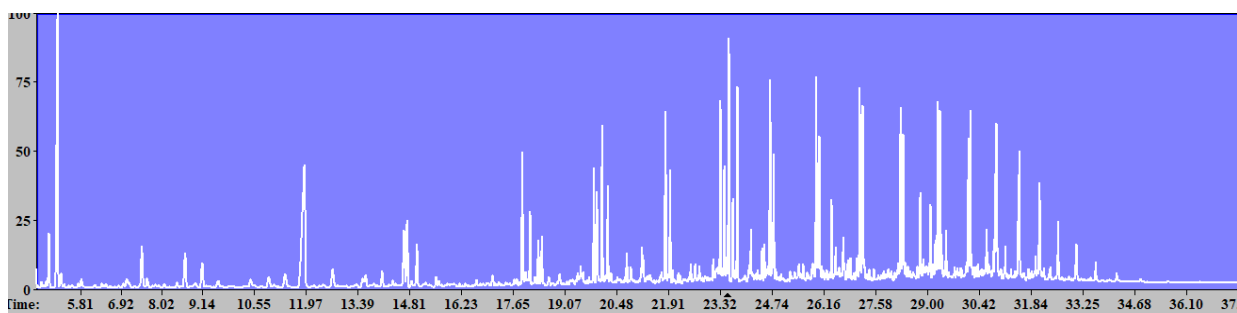
Се гледа дека во составот на горивото се присутни соединенија со C₇-C₂₄ атоми, при што најприсутен со 8,81% е 2,4, диметил-1-хептен. При каталитичка пиролиза со кварцен песок не се формира гориво во вториот сепаратор. Најзастапени соединенија во добиеното гориво кога се користи туф како катализатор, исто како и за другиот природен SiO₂ катализатор, се нормалните алкани и алкени. Количината на алкани и нивни изомери и во двете горива е приближно исто, > 25%, додека алкените нешто повеќе се застапени во горивото добиено со помалку катализатор (16-18%). Ароматите се многу малку застапени, околу 2% и тоа најголемиот дел е нафтален, 2-метил, а само мал дел 0,5% е толуен, но затоа нафтениите во составот влегуваат со 7% , цикличните алкени < 2% и алкохолите 5-6%.

II. Смеша од катализатори

На Сликите 103 и 104 и во Табела 64 се прикажани хроматограмите за добиените горивата во присуство на смеси од катализатори.



Слика 103. GC-MS хроматограм на гориво добиено во присуство на смеша Al₂O₃-SiO₂ (A-S)



Слика 104. GC-MS хроматограм на гориво добиено во присуство на смеша Al_2O_3 -туф (А-Т)

Табела 64. GC-MS хроматограм на гориво добиено во присуство на катализатори А-Т и А-С

	t_r / min	А-Т 100%	А-Т 10%	А-С 100%	А-С 10%	Соединение	Формула
1	7,494	0,57%	1,46%	1,21%	1,48%	1-Хептан, 4-метил-	C_8H_{16}
2	8,677	0,55%	1,49%	1,18%	1,56%	1-Октен	C_8H_{16}
3	9,146	1,40%	0,99%	1,11%	1,17%	Октан	C_8H_{18}
4	11,418	0,83%	0,63%	0,89%	0,18%	2,3-Диметил-3-хептен	C_9H_{18}
5	11,939	0%	8,49%	7,65%	8,62%	2,4-Диметил-1-хептен	C_9H_{18}
6	14,674	0,80%	1,50%	1,20%	1,56%	1-Нонен	C_9H_{18}
7	14,76	0%	1,34%	0,79%	1,64%	Циклопентан, 1,2,3,4,5- пентаметил-	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$
8	15,026	1,30%	0,98%	1,01%	1,03%	Нонан	C_9H_{20}
9	17,912	1,22%	1,84%	1,54%	1,88%	1-Декен	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$
10	18,125	1,24%	1,03%	1,13%	1,10%	Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$
11	19,875	0,58%	1,17%	1,06%	1,19%	2-Изопропил-5-метил- 1-хептанол	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$
12	19,957	0,58%	1,13%	0,93%	1,10%	1-Октанол, 2,7- диметил-	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$
13	20,099	1,03%	1,73%	1,51%	1,83%	1-Ундекен	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$
14	20,254	1,31%	1,21%	1,21%	1,22%	Ундекан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$
15	21,19	0%	0,89%	0,87%	0,84%	(2,4,6-Триметил циклохексил) метанол	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$
16	21,349	0,76%	0,45%	0,44%	0,45%	: цис-2-Нитро-4-г- бутилциклохексанон	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_3$
17	21,832	1,39%	1,77%	1,57%	1,81%	1-Додекен	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$
18	21,961	1,18%	1,02%	0,97%	1,09%	Додекан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$
19	22,184	1,05%	0,26%	0,32%	0,24%	3-Додекен, (Z)-	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$
20	22,761	0,61%	0,41%	0,40%	0,42%	Додекан, 4,6-диметил-	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$
21	23,335	2,07%	2,17%	2,47%	2,35%	1-Тридекен	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}$
22	23,448	0,83%	0%	1,31%	1,26%	Тридекан	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$
23	23,567	0%	3,03%	1,58%	1,74%	Нафтаден, 2-метил-	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$
24	23,681	0,59%	0%	0,74%	0,89%	2-Изопропил-5-метил- 1-хептанол	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$
25	23,803	0,50%	1,47%	1,37%	1,43%	1 <i>H</i> -Инден, 1-етилиден-	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$
26	0%	1,22%	0%	0%	0%	Циклохексил естер на нанонска к-на	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$
27	24,177	0,00%	0,85%	0,77%	0,85%	Циклопентен, 1-октил	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}$
28	24,48	0,82%	0,52%	0,60%	0,70%	1-Октанол, 2-бутил-	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$
29	24,699	1,55%	1,72%	1,57%	1,94%	1-Тетрадекен	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$
30	24,796	1,50%	1,44%	1,39%	1,47%	Тетрадекен	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$
31	25,487	0,58%	0,43%	0,37%	0,44%	Циклохексан, октил-	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$
32	25,374	1,07%	0,20%	0,28%	0,20%	4-Циклохексил-1- бутанол	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$
33	25,963	1,36%	1,73%	1,50%	1,69%	1-Пентадекен	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$
34	26,051	1,31%	1,39%	1,39%	1,46%	Пентадекен	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$
35	26,382	0,35%	0,63%	0,77%	0,64%	1-Деканол, 2-хексил-	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$
36	26,587	1,59%	0,28%	0,25%	0,30%	Ундекан, 5-метил	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$
37	27,152	0,66%	1,40%	1,17%	1,43%	1-Хексадеканол	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$
38	27,235	1,28%	1,72%	1,74%	1,77%	Хексадекан	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$
39	27,81	1,13%	0,14%	0,14%	0,29%	1-Октанол, 2-бутил-	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$

	t_r / min	A-T 100%	A-T 10%	A-S 100%	A-S 10%	Соединение	Формула
40	28,275	1,22%	1,71%	1,54%	1,74%	Е-14-Хексадеканал	C ₁₆ H ₃₀ O
41	28,348	1,25%	1,33%	1,28%	1,53%	Хептадекан	C ₁₇ H ₃₆
42	28,813	0,71%	0,69%	0,65%	0,86%	1-Деканол, 2-хексил-	C ₁₆ H ₃₄ O
43	28,896	0,52%	0,65%	0,60%	0,65%	1-Хептанол, 2,4-диетил	C ₁₁ H ₂₄ O
44	29,348	2,39%	3,24%	2,91%	3,23%	Октадекан	C ₁₈ H ₃₈
45	29,086	0,36%	0,67%	0,60%	0,67%	1-Додеканол, 2-хексил	C ₁₈ H ₃₈ O
46	29,519	0,32%	0,80%	0,86%	0,79%	Циклододеканметанол	C ₁₃ H ₂₆ O
47	29,748	1,01%	0,48%	0,24%	0,49%	Циклопропанол, 1-(3,7- диметил-1-октенил)-	C ₁₃ H ₂₄ O
48	30,182	2,28%	2,90%	2,41%	3,00%	Нонадекан	C ₁₉ H ₄₀
49	30,328	0,27%	0,65%	0,70%	0,16%	1-Нонадекен	C ₁₉ H ₃₈
50	30,627	0,64%	0,96%	0,96%	0,95%	Октан, 4,5-дипропил-	C ₁₄ H ₃₀
51	30,897	1,61%	2,26%	2,11%	2,32%	Еикосан	C ₂₀ H ₄₂
52	31,523	1,20%	1,52%	1,76%	1,66%	Хенеикосан	C ₂₁ H ₄₄
53	32,081	1,28%	1,03%	1,69%	1,08%	Докосан	C ₂₂ H ₄₆
53	32,585	0,94%	0,70%	1,04%	0,73%	Октадекан	C ₁₈ H ₃₈

Алканите во овие горива се застапени со 22-27% и тоа повеќе ги има кај сместа А-Т. а помалку во горивото добиено со сместа од катализатори А-S (за 5%). Доколку го споредуваме составот на горивата добиени со иста смеша, но различна количина катализатор, нема големи отстапувања кај количините на алкани и нивните изомери. Од алакните највеќе ги има n-алканите со C₈-C₂₂ атоми. Алкените и нивните изомери исто така се едни од најзастапените соединенија во составот од горивата и тоа повеќе ги има n-алкените. Најмалку алкени, само 14%, нафтени ~1% и аромати 0,5% има во горивото добиено со А-Т додаден во количество 1:1. Во сите останати примероци, алкените се застапени со 22%, а нафтените и ароматите 3-5%. Покрај овие соединенија, кај сите горива присутни се алкохолите (> 7%) и алдехиди (< 2%).

3.5.2.3. Споредба на резултати од GC-MS анализа

Од резултатите за пироличките горива се гледа дека застапеноста на алканите и алкените е доминантна. Кај горивата добиени со туфот и Al₂O₃ се идентификувани поголем број различни соединенија, за разлика од останатите горива. Синтетичкиот катализатор, ZSM-5, резултира со најмалку јаглеводороди со неразгранети низи, во неговиот состав преовладуваат и соединенија со ароматски прстени, но има и такви со алифатични прстени. Во Табела 65 даден е процентуалниот состав на идентификуваните соединенија, застапени со количина поголема од 0,4%. Требе да се напомене дека бројот на присутни соединенија во горивата е многу поголем, но прикажани се само најзастапените компоненти.

Од Табела 65, следи дека само при термичката пиролиза горивото во својот состав содржи повеќе алкени од алкани. Ова е очекувано, согласно со механизмот на деградација, како што веќе е образложено. При термичка пиролиза на HDPE, LDPE или PP, во реакторот со флуидизиран или со фиксен слој, на T=550 °C нема создавање на значајни количини ароматични соединенија. До ист заклучок дошле и други истражувачи, така Marcilla [45] ја проучувал пиролизата на HDPE во реакторот со флуидизиран слој и утврдил дека основни производи на 500 °C се линеарните парафини

и 1-олефините, додека Kaminsky [96] добил олефини како главни компоненти во гасната и течните фракции при термичка деградација на полиетилен на 510 °C во ист вид на реактор.

Табела 65. Застапеност на групи соединенија во пиролитичкото гориво

Соединенија	Термичка	Каталитичка пиролиза со 1:1 (катализатор: смеша)					
		ZSM-5	Al ₂ O ₃	туф	SiO ₂	A-T	A-S
Алкани	20	2	35	35	25	27	22
Алкени	30	1,5	23	16	17	14	22
Аромати		65	2	6	2	1	3
Нафтени	1	4	14	2	7	1	5
Цикло алкени	/	2	1	1	2	/	0,7
Алкохоли	10	/	2	2	5-6	>7	>7
Алдеҳиди	3	2	1	1,5		2	2
Диени	5	2					
Кетони	3						

Останатите катализатори и нивни смеси продуцираат гориво, во состав на кое преовладуваат алканите, а потоа алкените. Ова не се однесува на горивото добиено со синтетичкиот зеолит ZSM-5, во кој случај доминираат ароматичните соединенија. Катализаторот ZSM-5 покажа најголема каталитичката активност во споредба со останатите користени катализатори при раскинување на јаглеродната верига на тешките јаглеводороди и формирање на гасовити јаглеводороди и аромати [11] (Табела 60 и 65). Различната киселост на катализаторот има големо влијание врз финалниот производ од пиролизата. Sakata [91] го истражувал овој ефект со употреба на катализаторите Si-Al (1 и 2) и ZSM-5, при пиролиза на HDPE на T= 430 °C во полу-шаржен реактор. Се докажало дека Si-Al-2 катализаторот со пониска киселост овозможува повисок принос на течно гориво, за разлика од јако киселиот ZSM-5. Аморфниот Si-Al има поголема активност за деградацијата на тешките јаглеводороди доколку е покисел. Тој создава полесни олефини поради силната киселост, но бидејќи е аморфен, не создава многу аромати и разгранети јаглеводороди. Киселите активни центри од овие катализатори преку карбокатјонски механизам, катализираат реакции на изомеризација и дехидроциклизација, при што се добиваат повеќе соединенија од бензинска фракција со висока содржината на изоалкани кои го зголемуваат октанскиот број [187].

Следната група соединенија, присутни во горивата, се алкохолите кои најмногу ги има при термичката пиролиза и нафтениите, кои се најприсутни во составот на горивото добиено со Al₂O₃. Останатите групи на соединенија се застапени помалку од 5%. Се вршел каталитичка деградација на T=430°C на HDPE, користејќи, покрај другите катализатори, Al₂O₃ и Al-Si. Тој, при катализата со Al-Si, добил многу малку парафини (0,2%), но затоа 91% биле олефини, 5% нафтени и 0,2% аромати. При употреба на Al₂O₃ настанале 32,5% парафини, 50% олефини, 14% нафтени и 1,2% аромати [170]. Ваквата распределба на добиените групи соединенија, како што веќе е дискутирано, се должи на јачината на киселите активни центри присутни во катализаторите. Така посилените кисели центри даваат повисок принос гасовити C₁-C₄ производи, кои се одделуваат од

крајот на веригата на полиолефините, што се покажа кај катализаторот ZSM-5 (иако овие гасовити соединенија не се предмет на истражување во оваа теза). Спротивно на ова, количеството на C₅-C₁₂ јаглеводороди се зголемува како што се намалува јачината на активни центри, односно овие соединенија се формираат на средни по јачина кисели центри, прку механизам на случајно раскинување на веригата од полимерот [24].

Од добиените резултати, како и во согласност со литературните податоци, може да се заклучи дека видот и количината на присутни компоненти во течното гориво зависи од многу фактори, како типот на почетната суровина, присуството, типот и количината катализатор, температурниот програм, типот на реактор, времето на реакција и др.

3.6. ПРОЦЕНКА НА ГУСТИНАТА И ВИСКОЗИТЕТОТ НА СМЕШИ ОД ПИРОЛИТИЧКО И КОМЕРЦИЈАЛНО ДИЗЕЛ ГОРИВО

Целта на мешањето на комерцијално дизел гориво со горивото добиено со каталитичка пиролиза на пластичен отпад е карактеризација на ваквиот производ, од аспект на можноста за негова практична примена.

Испитани се чистите горива, фосилниот дизел и добиеното алтернативно пиролитичко гориво, според европските стандарди за гориво EN 590 и американскиот стандард гориво ASTM D975. Определени се кинематскиот вискозитет и густината на подготвените смеси, а својствата се споредени со оние на комерцијалното дизел гориво. Начелно, ваквите смеси би можеле да се користат директно во дизел моторите. J. Pratoomyod покажал дека потрошувачката на алтернативното пиролитичко гориво е поголема во споредба кога се работи за дизел од фосилно потекло [188]. Од друга страна, има зголемени емисии на NO_x, HC, CO и чад и намалување на термичката ефикасност на моторот со зголемување на количината на пиролитичко гориво. Сепак, треба да се одбележи дека овие смеси имаат поголема ефикасност од дизел горивото, како што одбележува S. Murugan [189], кој користел 10%, 30% и 50% смеси од пиролитичко гориво (пиролиза на гуми) со дизел гориво, за да ја оцени ефикасноста и емисијата на дизел моторот, составен од еден цилиндер со директно вбризување. До исти резултати дошол и J. Pratoomyod [188].

Мешањето на алтернативен со фосилен дизел има секако влијание врз својствата на добиената смеша. Резултатите на F. Murphy покажуваат дека кинематскиот вискозитет и густината на смешите се намалува со зголемување на содржината на пиролитичкото дизел гориво [114]. Густината и вискозитетот се многу важни својства, особено за дизел горивото. За добра атомизација, дизел горивото треба да има соодветни вредности на густината и вискозитетот, кои воедно се важни физички параметри чувствителни на температура.

Од тие причини, во оваа теза извршена е анализа на температурната зависност на густината и вискозитетот, потоа со користење на емпириски математички модели

направено е математичко моделирање на истата.

3.6.1. Анализа на густина

Густината на течното гориво е дефинирана како однос од масата и волуменот во температурен интервал од 15 °C до 20 °C . Густината на горивото може да се определи според Европските EN 12185 или EN 3675 [189] и американските ASTM D287 или ASTM D1298 стандарди). Овој параметар е важен при општата проверка на горивото и утврдувањето на присуство од загадувачи, одредување на конзистентноста и економичноста на горивото. Високите вредности за густината, според овие стандарди, резултираат со потреба од поголема моќност на моторот и формирање поголеми количини чад [190].

Добиените експериментални податоци може да се стават во корелација, со користење на емпириска линеарна равенка, добиена со регресиона анализа. Математичкиот израз на равенката за зависноста на густината како функција од дизел фракцијата е претставен преку изразот:

$$\rho = Ax + B \quad (18)$$

каде што:

ρ - густината (g cm^{-3}),

x - удел на пиролизичкото гориво во смешата,

A и B – коефициенти на регресија (A - наклон на правата и B - отсечок).

Добиените коефициенти на регресија се $A = -0,0003$ за двете температури и

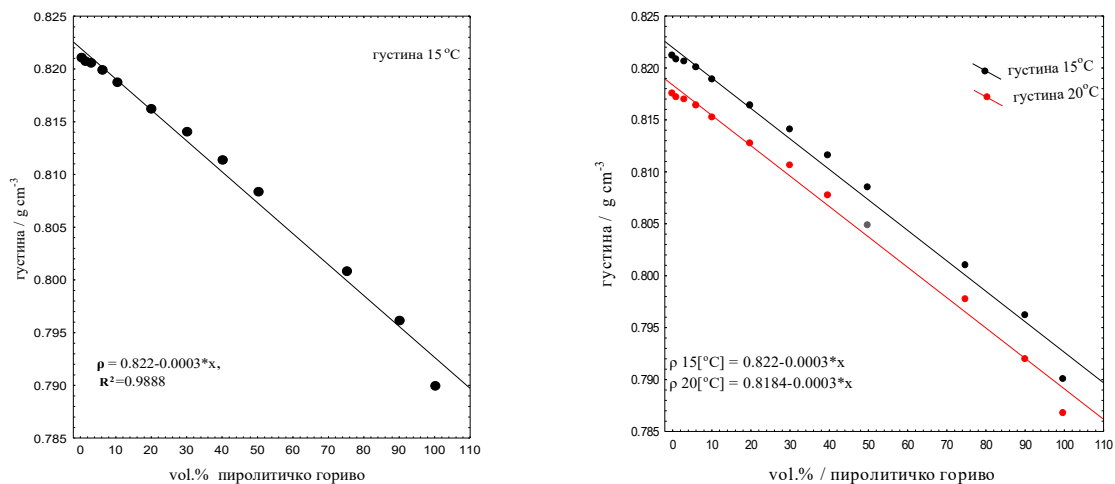
$B = 0,8220$ ($0,8184$) за 15 °C (20 °C).

Добиените резултатите од експериментите прикажани се во Табела 66. Тие претставуваат збир од повеќето релевантни параметри, добиени од фитирањата на измерените (експерименталните) вредности за густината, во зависност од волуменската фракција и користење на равенката (20), што се применува при анализата на направените смеси и на чистите примероци. Резултатите јасно покажуваат дека густината на комерцијалниот дизел (мерена на две температури) е малку повисока од густината на добиеното пиролизичко гориво и нивните смеси, што е аналогно со резултатите на S. Lee [191]. Проценката на пресметаните и експерименталните вредности, со користење на емпирискиот модел, покажува одлично совпаѓање. Од добиените резултатите за густината на смешите се гледа дека таа се менува линеарно со промена на уделот на горивата. Статистички, ваквата зависност е значајна бидејќи преку добиената равенка (20) лесно може да се определи густината како функција од волуменскиот удел на пиролизичкото гориво. Максималната вредност на средното квадратно отстапување меѓу експерименталните и пресметаните вредности за двете температури е околу $2,71 \cdot 10^{-3}$.

Табела 66. Пресметани и измерени вредности за густината на смешите на 15 °C и 20 °C

гориво %	ρ експ. 15 °C g cm ⁻³	ρ прес. 15 °C g cm ⁻³	R ² 15 °C	ρ експ. 20 °C g cm ⁻³	ρ прес. 20 °C g cm ⁻³	R ² 20 °C
100	0,7900	0,822237	1,03E-03	0,7868	0,818636	1,01E-03
90	0,7962	0,822239	6,78E-04	0,7920	0,818637	7,10E-04
75	0,8009	0,822241	4,55E-04	0,7978	0,818639	4,34E-04
50	0,8085	0,822243	1,89E-04	0,8049	0,818642	1,89E-04
40	0,8115	0,822243	1,15E-04	0,8077	0,818642	1,20E-04
30	0,8141	0,822244	6,63E-05	0,8106	0,818643	6,47E-05
20	0,8164	0,822245	3,42E-05	0,8128	0,818643	3,42E-05
10	0,8188	0,822246	1,19E-05	0,8153	0,818645	1,12E-05
6	0,8200	0,822246	5,04E-06	0,8163	0,818644	5,50E-06
3	0,8206	0,822246	2,71E-06	0,8170	0,818645	2,72E-06
1	0,8208	0,822246	2,09E-06	0,8172	0,818645	2,09E-06
0	0,8212	0,822246	1,09E-06	0,8176	0,818645	1,10E-06
Σ			2,60E-03			2,58E-03

Густината на пиролитичкото гориво може да влијае врз вкупните перформанси на дизел моторот, па затоа соодветната вредност на густината е многу важна. Се забележува линеарно зголемување на густината со зголемување на односот на комерцијалниот дизел во смешите, слика 105. Резултатите потврдуваат дека густината на добиеното чисто пиролитичко гориво и неговите смеси имаат помали вредности од минималната вредност ($\rho = 0,820 \text{ g cm}^{-3}$) на комерцијаланото дизел гориво според ASTM D287 или ASTM D1298 и EN 3675 или EN 12185 стандардите [114, 190]. Очигледно, користеното пиролитичко гориво припаѓа на најлесната (прва) дизел фракција – керозин, со густина 0,78-0,81 g cm⁻³. Ова гориво може да се користи за мешање со потешки дизел фракции, како дизел со густина од околу 0,85 g cm⁻³, со цел да се добие дизел гориво со помала густина. Таков вид на смеша може да се користи во текот на зимата, кога температурите се ниски, а густината на дизел горивото ќе биде околу 0,82 g cm⁻³, а тоа е минимална наведена вредност (според ASTM и EN стандардите) за правилна работа на моторот. Ако чисто пиролитичко гориво се користи директно во дизел мотор, без предходен третман, тоа ќе влијае врз подмачкувањето на системот на довод на гориво и врз системот за вбригување на дизел моторот [23]. Густината на пиролитичкото гориво и на смешите со комерцијално дизел гориво прикажани се на Слика 105.



Слика 105. Густината на смеси од пиролитичко гориво и комерцијален дизел

3.6.2. Анализа на вискозитет

За течните горива вискозитетот претставува уште еден клучен фактор. Правилната работа на моторот е зависна од добрата атомизација, протокот во инјекторот и конзистентноста на горивото, што пак е условено од вискозитетот. Определувањето на кинематскиот и пресметување на динамичкиот вискозитет е според стандардните методи EN ISO 3104: 1996 [192] или ASTM D445 [190]. Cannon-Fenske вискозиметарот се користи при мерења на кинематскиот вискозитет кој се определува со мерење на времето потребно одреден волумен од течното гориво, под дејство на силите на гравитација да помине низ вискозиметарот. Поставените ограничувања за вискозноста на горивото гарантира дека тоа ќе тече лесно за време на ладното стартување, а минимална лимитирачка вредност на вискозитетот е така избрана за да се избегнат можни сериозни загуби на енергија на високи температури [190]. Riazi и Al-Otaibi [193] правеле проценка на вискозитетот на смеси течни јаглеводороди и нафта на различни температури и од добиените резултати поставиле равенка, која ги вклучува вредностите на молекулска маса, специфична тежина, температура на вриење и индекс на рефракција на соединенијата.

Мерењата на кинематскиот вискозитет се правени на $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, препорачана според стандардите, а за избегнување на грешки, тие се два пати повторени. Во пресметките се зема аритметичката средина од добиените резултати кои немаат линеарна зависност. Емпириска равенка од втор ред е во добра корелација со добиените експериментални резултати, како функција од уделот на пиролитичкото гориво во смешата (израз 21). Математичкиот израз на оваа корелација даден е со равенката:

$$v = Ax^2 + Bx + C \quad (19)$$

каде што:

v - кинематски вискозитет ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$);

A, B, C - коефициенти

x – удел на пиролитичко гориво

Вредностите на коефициентите на равенката (21) се добиени од регресионата анализа со користење на добиените експериментални вредности измерени на 40 °C, и тие се $A = -3,00 \text{ E-}56$, $B = -0,0014$ и $C = 1,5948$. Во табела 66 се прикажани експериментално измерените и пресметаните вредности за кинематскиот вискозитет на чистиот дизел и пиролитичкото гориво и на нивните смеси. Пресметките за кинематскиот вискозитет според равенка (21) се потврдени со користење на измерените вредности. Се покажа дека пресметаните вредности се блиски до експериментално добиените, па според тоа и средната вредност за максималното квадратно отстапување меѓу експерименталните и пресметаните вредности е ниска $4,11\text{E-}03$.

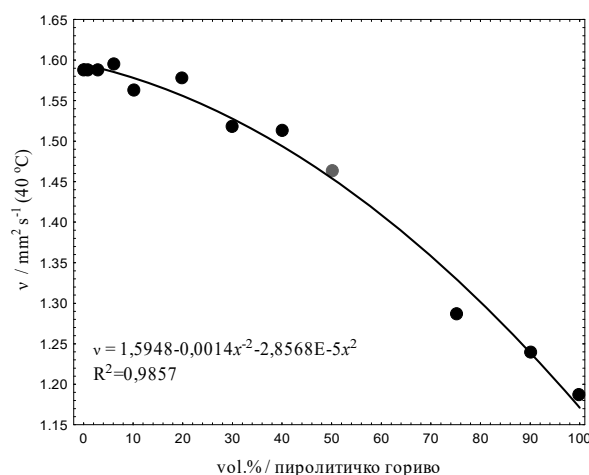
Вискозитетот на дизел горивото има повисока вредност од вискозитетот на добиеното пиролитичко гориво и смешите. Добиената вредност за кинематскиот вискозитет за комерцијалниот дизел изнесува $\nu = 1,5882 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ на 40 °C и е пониска од вискозитетот на пиролитичкото гориво, $\nu = 1,1885 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Табела 67).

Табела 67. Пресметани и измерени вредности за кинематскиот вискозитет на чистиот дизел, пиролитичкото гориво и нивните смеси на $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

Пиролитичко гориво %	ν $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$ експ. 40 °C	ν $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$ прес. 40 °C	Апсолутна грешка 40 °C
100	1,1885	1,1548	1,13E-03
90	1,2403	1,2258	2,12E-04
75	1,2880	1,3210	1,09E-03
50	1,4648	1,4498	2,25E-04
40	1,5125	1,4908	4,70E-04
30	1,5182	1,5258	5,83E-05
20	1,5783	1,5548	5,54E-04
10	1,5643	1,5778	1,81E-04
6	1,5954	1,5853	1,01E-04
3	1,5882	1,5903	4,61E-06
1	1,5882	1,5934	2,69E-05
0	1,5882	1,5948	4,38E-05
Σ		1,1548	4,11E-03

Со намалување на количината пиролитичкото гориво во смешите, се зголемува и нејзиниот вискозитет (види Слика 106). Треба да се напомене дека присуството на мала количина пиролитичко гориво (под 20%) во дизел горивото, нема значајно влијание врз

Вискозитетот на смешата.



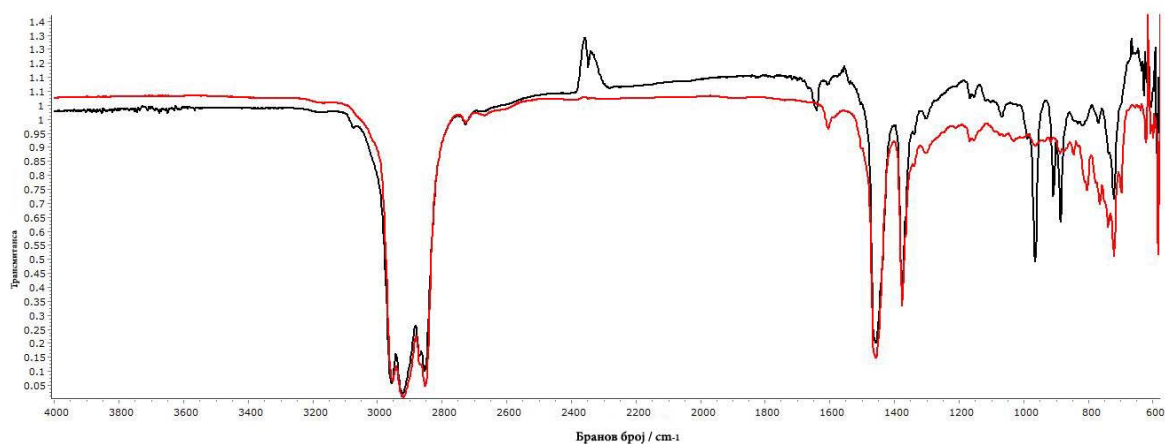
Слика 106. Вискозитет на смешите од дизел и пиролизичкото гориво

Од добиената зависност (Слика 106) се гледа дека експерименталните вредности може да се изразат со полином од втор ред. Постои добро совпаѓање меѓу експерименталните и пресметаните вредности на вискозитетот за секоја смеша. Конечно, резултатите за кинематскиот вискозитет, добиени експериментално (Табела 67), покажуваат дека некои од смешите со повеќе од 40% пиролизичко гориво, не се во опсегот на барањата на стандардите EN 590 и ASTM D445 за добро „зимско дизел гориво“, чија минимална вредност на вискозитетот треба да изнесува $\nu = 2 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

3.6.3. Карактеризација на смешите со FT-IR

Карактеризацијата на добиените смеси од дизел и пиролизичко гориво е направена со користење на Thermo Electron спектрофотометар, модел Nicolet 6700, во опсег од 600-4000 cm^{-1} . Детекцијата на лентите на карактеристичните функционални групи, нивната површина и интензитет е направена со програмата SPEKWIN 32. На Слика 107 е прикажан FTIR спектарот на примерокот од алтернативното пиролизичко гориво (каталитичката пиролиза, црна линија) и на комерцијалниот дизел (црвената линија). Спектрите од двете горива, комерцијалното и добиеното во лабораторија, се речиси идентични. Комерцијалниот дизел има многу слични функционални групи со лабораториски добиеното дизел гориво.

На FTIR спектарот од пиролизичкото гориво во опсег од 800-1000 cm^{-1} постојат две дополнителни ленти од функционални групи карактеристични за присуството на алкани.



Слика 107. FTIR спектар на пиролитичко гориво (црна линија) и комерцијален дизел (црвена линија)

Од добиените резултатите (Табела 68) јасно се гледа дека најмногу се застапени заситените јаглеводороди – алканите, а потоа алкените. Со други зборови, добиеното пиролитичко гориво, како и комерцијалното, според стандардите е со добар квалитет. Добиените резултати се во согласност со литературните податоци на многу истражувачи (РЕФ).

Табела 68. Присутни функционални групи во FTIR спектарот од горивата во смешите

Бранова должина / cm^{-1}	Опсег/ cm^{-1}	Тип на вибрација	Функционал на група	Тип на група
2956,1	3000–2850	валентни вибрации на C–H	алкани	C-CH ₃
2922	3000–2850	валентни вибрации на C–H	алкани	C-CH ₃
2854	3000–2850	валентни вибрации на C–H	алкани	C-CH ₃
1456	1470–1450	деформациони вибрации на C–H	алкани	CH ₃ /CH ₂
1377	1380-1590	деформациони вибрации на C–H	алкани	CH ₃

4. ЗАКЛУЧОК

Во оваа докторска теза проучувана е пиролизата на отпадна полиолефинска смеша составена од HDPE и PP, во лабораториски полушаржен реактор, со цел добивање максимален принос на течни горива. Во светот има голем број индустриски постројки кои го преработуваат пластичниот отпад, користејќи го процесот на пиролиза. Сепак, постојат отворени проблеми поврзани со поекономично и поефикасно водење на процесите и наоѓање на ефтини природни катализатори.

За таа цел, во оваа теза за процесот на пиролиза на пластика како катализатори се употребени и природни материјали, достапни во нашата земја, бел силика туф и кварцен песок. Нивната активност е споредувана со активноста на комерцијалниот синтетички зеолит, ZSM-5 и Al_2O_3 . Правени се и смеси од овие катализатори за евентуално подобрување на активноста. Идентификувани се факторите кои влијаат на процесот на пиролиза, и врз основа на експериментално добиените податоци процесот е оптимизиран.

Карактеризацијата на почетната суровина е направена со користење на DSC и TGA според која која суровината претставува смеша од два полимера HDPE и PP каде, HDPE е застапен со 76,19 %, а PP е застапен со 23,81%. Според добиениот термогравиметриски профил, деградацијата на смешата од HDPE и PP е едностепен процес, со интензивна деградација на $T_{on} > 400$ °C. Од TGA анализата на користените катализатори може да се констатира дека Al_2O_3 и ZSM-5 имаат најголема количина на вода, додека најголема термичка стабилност има кварцниот песок а потоа калцинираниот природен туф. Кинетичката анализа е направена во инертна атмосфера под неизотермни услови (со брзина на загревање од 3, 5, 7, 10 и 20 K min⁻¹) со и без присуство на катализатори. Во зависност од количината на додаден ZSM-5 катализатор (2%, 5% и 8%) деградацијата започнува од 420°C - 440°C, а за термичката пиролиза и завршува од 475°C - 500°C.

Кинетиката на реакцијата на крекување испитувана е со изо – конверзионите методи на Flynn–Wall –Ozawa (FWO), Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) и методата на Friedman (FR). Просечните вредностите на E_a за чистата полиолефинска смеша пресметана по овие методи е 268 KJ mol⁻¹, односно 196-157 KJ mol⁻¹, во зависност од типот и количеството на употребен катализатор, соодветно. Видливо е намалувањето на енергијата на активација кога на пробата се додава дури и мало количество (2%) ZSM-5 катализатор, што се должи на присуството на голем број на силни кисели Brønsted активни центри.

Кај изо-конверзионите методи се забележува варијација на енергијата на активација, а со тоа и на пре-експоненцијалниот фактор со промена на степенот на конверзија. Покрај горенаведените се користат и не-изоконверзионите методи Kissinger, Dynamic и Coast – Redfern кои даваат нешто повисоки вредности за E_a .

Варијацијата на кинетичките параметри, определени по различните методи, укажува на промена во механизмот на деградација на пластиката, односно премини од дифузионо контролирана во кинетички контролирана реакција, и обратно.

Прелиминарните испитувања во цевен реактор со фиксен слој покажаа дека

пиролизата на отпадната пластика резултира со добивање течни, восочни, гасни и цврсти производи, кои можат да се користат како гориво. Температурите повисоки од 600 °C се неповолни за правилно одвивање на процесот, па затоа термичката пиролиза треба да се изведува на температура од 420-480 °C, доколку целта е добивање на максимално количество течно гориво. При каталитичка пиролиза со ZSM-5 како катализатор, температурата на реакцијата се намалува за ~ 40 °C, но расте приносот на некондензирани гасовити производи за сметка на течните.

Во полушаржен реактор, термичката и каталитичката пиролиза се изведени во температурен интервал 400–550 °C, при брзина на загревање од 10 °C min⁻¹. Констатирано е дека при оптимално полнење на реакторот, слободниот ефективен волумен овозможува доволно задржување на пареите и не доаѓа до неповолно формирање восоци. Добиениот принос на течни производи е 74-90%. Најголем дел од високоиспарливите производи се добива во интервалот 430-460 °C. Добиените резултати покажуваат дека количината почетен материјал, слободниот оперативен волумен на реакторот и правилно избраната температурна програма (доволно долго време на задржување) ги подобруват физичките својства и приносот на добиените течни производи. Додавањето на металните прстени го зголемуваат приносот на течно гориво и овозможува рамномерен пренос на топлина низ полиолефинската смеша (изолатор) како и зголемување на контактната површина во реакторот. Со фракционирање на течното гориво се утврди дека најлесно испарливите соединенија, гасовитите јаглеводороди со C₁-C₄ атоми, први го напуштаат реакторот, потоа е првата течна фракција – бензинска и втората течна фракција - дизелска.

Кај каталитичката пиролиза со чисти катализатори најголем принос од течно гориво е добиен со кварцниот песок (SiO₂), а од смесите користењето на A-S (M) смешата. Од експериментите изведени со ZSM-5 како катализатор се покажа дека се добива најмала количина на течно гориво, но од друга страна истото е со 59% ароматични јаглеводороди. Комбинацијата на Al₂O₃ со туф како катализатор резултира во формирање на поголема количина на бензинска фракција. Најголем принос на најниска температура е забележан кај Al₂O₃.

Квалитативниот и квантитативниот состав на добиеното пиролитичко течно гориво е анализиран со FTIR и GC/MS, при што е констатирано дека во сите добиени горива доминираат n-алифатични јаглеводороди (алкани и алкени). Исклучок претставува само горивото кое се добива со користење на ZSM-5, катализатор кој при испитуваните реакциони услови го фаворизира добивањето на ароматични соединенија. Во составот на горивото добиено со термичка пиролиза доминираат олефините и тоа алкените, а потоа парафините. За разлика од термичката, во составот на горивото добиено со каталитичка пиролиза преовладуваат парафините и тоа n-алканите и нивните изомери, како и алкените.

Покажано е, исто така, дека мешањето на пиролитичкото гориво со комерцијално дизел гориво, отвара можност за ефикасно користење на ваквите смеси. Вискозитетот и густината на смешите се намалува со зголемување на уделот од пиролитичко гориво. Врз база на експерименталните податоци, предложена е емпириска равенка од втор ред

за пресметка на вискозитетот како функција од волуменскиот удел на горивото. Густината и кинематскиот вискозитет на пиролитичкото гориво и неговите смеси се незначително пониски од минималната вредност на дизел горивата според ASTM и EN 590 стандардите. Затоа, добиеното пиролитичко гориво, како најлесна (прва) дизелска фракција - керозин, може да се користи за мешање со потешките дизел фракции, со цел добивање на гориво со соодветна густина и вискозитет. Смешите може да се користат во текот на зимата, како „зимско дизел гориво“, кои ќе имаат минимални вредности на вискозитетот и густината утврдени со EN и ASTM стандардите.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] „An analysis of European latest Plastics production demand and waste data,” 2013.
- [2] S. M. L. Pawar H. R, Waste plastic pyrolysis of oil alternative fuel for CI engine- A Review, *Journal of Research Engineering Sciences*, vol. 2, no. 2, pp. 26-30, 2013.
- [3] S. M. Al-Salem, P. Lettieri and J. Baeyens, Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste Management*, vol. 29, p. 2625–2643, 2009.
- [4] A. K. Panda, ”Studies on process optimization for production of liquid fuels from waste, A Thesis,” National Institute of Technology, Rourkela, 2011.
- [5] Државен завод за статистика, „Комунален отпад” Република Македонија животна средина-соопштение, Скопје, 2016.
- [6] Дневник online, „Кумановец произведува нафта од пластика” <<http://dnevnik.mk/default.asp?ItemID=EEADC6B347D67E4BA10A527E43CE5E1A>, Скопје, 2011.
- [7] R. J. Young and P. A. Lovell, An introduction to polymers, New York: Taylor and Francis Group, 2011.
- [8] М. Цветковска и Г. Богоева Гацева, „Хемија и физичка хемија на полимери, Скопје: Универзитет Св „Кирил и Методиј”, 2001.
- [9] N. Withington , „Sustainable End-of-Life Options for Plastics in New Zealand” Plastics New Zealand, Manukau City, 2005.
- [10] D. Sarthak and P. Saurabh, „Pyrolysis and catalytic cracking of municipal plastic waste for recovery of gasoline range hydrocarbons, A Thesis”, National Institute of Technology, Rourkela, 2007.
- [11] S. Kumara, K. A. Pandaa and K. R. Singha , A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel, *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 55, no. 11, pp. 893-910, 2011.
- [12] F. LaMantire, Handbook of plastics recycling, London: Rapra Technology Limited: UK, 2002.
- [13] E. T. Tip, „Introduction to Polyethylene,” tech.topic, Houston, 2000.
- [14] A. M. Jaśkiewicz, „Production of liquid fuels from recycled plastics using acidic HNaY catalysts; A Thesis,” Instituto Superior Técnico , Lisbon, 2011.
- [15] T. Schimanski, „High-performance polypropylene structures for eco-friendly, fully recyclable composites, A.Thesis,” Technische Universiteit Eindhoven, Duitsland, 2002.
- [16] T. S. S. Kpere-Daibo, „Plastic catalytic degradation study of the role of external catalytic surface, catalytic reusability and temperature effects, A Thesis,” University College London, London, 2009.
- [17] L. Noreña, J. Aguilar, V. Mugica, M. Gutiérrez and M. Torres, Materials and methods for the chemical catalytic cracking of plastic waste, in *Material Recycling – Trends and Perspectives*, Rijeka, InTech, 2012, pp. 153-174.
- [18] N. Patni, P. Shah, S. Agarwal and P. Singhal, Alternate strategies for conversion of waste plastic to fuels, A review, *ISRN Renewable Energy*, vol. 2013, pp. 1-7, 2013.
- [19] F. Ullmann, ULLMANN’s encyclopedia of industrial chemistry, *Wiley-VCH Verlag GmbH*, vol. 27, pp. 607-623, 2003.
- [20] I. Vermeulen and et. al., Automotive shredder residue (ASR): Reviewing its Productions from End-of-Life Vehicles (ELVs) and its Recycling, energy and chemicals valorization, *Journal of Hazardous*, vol. 190, no. 1-3, pp. 8-27, 2011.
- [21] J. Scheirs, Polymer Recycling Science, Technology and Applications, New York: John Wiley and Sons, 1998.
- [22] A. Tukker, H. De Groot and L. Simons, „Chemical recycling of plastic waste: PVC and other resins,” European Commission, Delft, 1999.

- [23] O. Ifednia, „Catalytic pyrolysis of polyolefins; A Thesis,” Georgia Institute of Technology, Atlanta, 2006.
- [24] J. Scheirs and W. Kaminsky, *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, 2006: John Wiley & Sons, Chichester.
- [25] K. H. Lee, Pyrolysis of waste polystyrene and high-density polyethylene, *Material Recycling – Trends and Perspectives*, pp. 176-192, 2012.
- [26] G. Ionescu, ”Critical analysis of pyrolysis and gasification applied to waste fractions with growing energetic content, A Thesis,” Bucharest Faculty of Engineering, Department of Civil and Environmental Engineering, Bucharest, 2012.
- [27] F. Gao, „Pyrolysis of waste plastics into fuels; A Thesis;” University of Canterbury, Canterbury, 2010.
- [28] T. Demetra, „Transforming the non-recycled plastics of new york city to synthetic oil, A Thesis, ” Columbia University, Department of Earth and Environmental Engineering, Columbia , 2013.
- [29] A. L. Urionabarrenechea, „Chemical recycling of municipal packaging waste by pyrolysis, A Thesis;” University of the Basque Country, Bilbao, 2011.
- [30] L. Kyong-Hwan and D. L. Achilias, Pyrolysis of waste polystyrene and high-density polyethylene,, in *Material Recycling – Trends and Perspectives*, Rijeka, InTech, 2012, pp. 176-188.
- [31] J. Scheirs, „Waste plastics to diesel fuel, Overview,” OZMOTEC, Melburn, 2004.
- [32] J. C. Chiu and W. H. Cheng, Thermal degradation and catalytic cracking of polyethylene terephthalate, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 63, pp. 407-412, 1999.
- [33] E. Communities, „Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the Incineration of Waste,” *Official Journal of the European Community*, 2000.
- [34] A. Brems, J. Baeyens and R. Dewil, Recycling and recovery of post-consumer plastic solid waste in a european context, *Thermal Science*, , vol. 16, no. 3, pp. 669-685, 2012.
- [35] A. Singhabhandhu and T. Tezuka, The waste-to-energy framework for integrated multi-waste utilization: waste cooking oil, waste lubricating oil, and waste plastics, *Energy*, vol. 35, no. 6, pp. 2544-2551, 2010.
- [36] M. S. Fakhrhoseini and M. Dastanian, Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient model, Hindawi Publishing Corporation, Bankog, 2013.
- [37] F. Kreith, *The CRC handbook of mechanical engineering*, CRC Press, Inc, 1998.
- [38] S. S. D. Anuar, A. Faisal and . W. D. A. Wan Mohd, A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy Conversion and Management* , vol. 115, p. 308–326, 2016.
- [39] F. Abnisa F and W. M. Wan Daud, A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil, *Energy Convers Manage*, vol. 87, p. 71–85, 2014.
- [40] S. M. Mulgaonkar, H. C. Kuo and R. A. Tarrer, Plastics pyrolysis and coal coprocessing with waste plastics, *Journal Articles*, pp. 638-642 , 1995.
- [41] S. D. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokonomos, A. A. Lappas and V. E. Antonakou, Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP), *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149, no. 3, pp. 536-542, 2007.
- [42] K. H. Lee, Thermal and catalytic degradation of waste HDPE, *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics*, Hoboken: John Wiley & Sons, 2006, pp. 129-160.
- [43] E. Khaghanikavkani and M. M. Farid, Thermal pyrolysis of polyethylene: kinetic study, *Energy Science and Technology*, vol. 2, no. 1, pp. 1-10, 2011.
- [44] S. Kumar and K. R. Singh, Thermolysis of high-density polyethylene to petroleum products, *Journal of Petroleum Engineering*, pp. 1-7, 2013.
- [45] A. Marcilla, I. M. Beltrar and R. Navarro, Evolution of products during the degradation of

- polyethylene in a batch reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 86, pp. 14–21, 2009.
- [46] J. Mosio-Mosiewski, M. Warzala, I. Morawski and T. Dobrzanski, High-pressure catalytic and thermal cracking of polyethylene, *Fuel Processing Technology*, vol. 88, pp. 359–364, 2007.
- [47] Y.-H. Lin and M.-H. Yang, Tertiary recycling of polyethylene waste by fluidized-bed reactions in the presence of various cracking catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 83, no. 1, pp. 101-109, 2008.
- [48] L. R. White, Acid-catalyzed cracking of polyolefins: primary reaction mechanism, *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics*, Hoboken: John Wiley & Sons, 2006, pp. 45-72.
- [49] K. Murata, M. Brebu and Y. Sakata, The effect of silica-alumina catalysts on degradation of polyolefins by a continuous flow reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 89, no. 1, pp. 30-38, 2010.
- [50] G. Audisio, Catalytic thermal degradation of polymers: Degradation of polypropylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 7, no. 1-2, p. 83, 1984.
- [51] J. Aguado, Catalytic conversion of low-density polyethylene using a continuous screw kiln reactor, *Catalysis Today*, vol. 75, no. 1-4, pp. 257-262, 2002.
- [52] J. A. Park, Characteristics of LDPE pyrolysis, *Korean Journal Of Chemical Engineering*, vol. 19, no. 4, pp. 658-662, 2002.
- [53] E. Y. Hwang, Catalytic degradation of polypropylene I. Screening of catalysts, *Korean Journal Of Chemical Engineering*, vol. 15, no. 4, pp. 434-438., 1998.
- [54] H. Ohkita, Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 32, no. 12, pp. 3112-3116, 1993.
- [55] J. Aguado, P. D. Serrano and M. J. Escola, Catalytic upgrading of plastic wastes, in *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics*, Hoboken: John Wiley & Sons, 2006, pp. 73-110.
- [56] A. A. Garforth, Production of hydrocarbons by catalytic degradation of high density polyethylene in a laboratory fluidised-bed reactor, *Applied Catalysis A: General*, vol. 169, no. 2, pp. 331-345, 1998.
- [57] P. Diabolo and et. al., Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 65, no. 2, pp. 193-198, 1999.
- [58] T. Korea and et. al., A novel technology for chemical recycling of low-density polyethylene by selective degradation into lower olefins using hborosilicate as a catalyst, *Chemistry Letter*, vol. 4, pp. 288-289, 2001.
- [59] C. Vasile, M. Sabliovschi and V. Barboiu, Catalytic decomposition of polyolefins over various catalysts, *XI. Revue Roumaine de Chimie*, vol. 40, pp. 679-691, 1995.
- [60] K. J. H. You and G. Seo, Liquid-phase catalytic degradation of polyethylene wax over MFI zeolites with different particle sizes, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 70, no. 3, pp. 365-371, 2000.
- [61] D. Serrano and et.al., Nanocrystalline ZSM-5: a highly active catalyst for polyolefin feedstock recycling, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 142, pp. 77-84, 2002.
- [62] Y. You and et. al, Liquid-phase degradation of polyethylene wax over mordenite catalysts with different Si-Al molar ratios, *Catalysis Letters*, vol. 59, no. 2-4, pp. 221-227, 1999.
- [63] T. S. Kpere-Daibo, „Plastic catalytic degradation study of the role of external catalytic surface, catalytic reusability and temperature effects, A Thesis,” University College London, London, 2009.
- [64] T. Gornall, „Catalytic degradation of waste polymers, A Thesis,” University of Central Lancashire, 2011.
- [65] N. Lorena and et.al., „Material Recycling – Trends and perspectives: Materials and Methods for chemical catalytic Cracking of plastic waste,” InTech, Rijeka, 2012.

- [66] C. Huang and A. Gujar, „Marianne Rodgers Methods of Producing Liquid Hydrocarbon Fuels from Solid Plastic Wastes, patent,„ 2012-12-06, 2012.
- [67] Contreras F. and et al., Energy optimisation and catalytic degradation of plastic waste, *Seguridad y medio ambiente*, vol. 125, pp. 1-7, 2012.
- [68] S. Mousa, F. Hoseini and M. Dastanian, Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient, *Model Journal of Chemistry*, 2013.
- [69] P. Sivakumar and K. Anbarasu, Catalytic pyrolysis of dairy industrial waste ldpe film into fuel, *International Journal of Chemistry Research*, vol. 3, no. 1, pp. 52-55, 2012.
- [70] K. Margeta, N. Zabukovec Logar and M. Šilj, Natural zeolites in water treatment, in *Water Treatment*, Rijeka, InTech., pp. 81-111, 2013,.
- [71] M. S. Auerbach, A. K. Carrado and K. P. Dutta, Handbook of zeolite science and technology, New York: Ed. Marcel Dekker, 2013.
- [72] T. Okuhara, Water-tolerant solid acid catalysts, *Chemical Reviews*, vol. 102, pp. 3641-3665, 2002.
- [73] G. Manos, Catalytic degradation of plastic waste to fuel over microporus materials, in *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics*, Hoboken: John Wiley & Sons, 2006, pp. 193-208.
- [74] Т. Шијакова - Иванова, В. Мирчовски и В. Стефанова, Зеолити и нивна употреба, Универзитет „Гоце Делчев“ Штип, 2004, Штип.
- [75] D. Almeida and M. F. Marques, Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste, *Polimeros*, pp. 1-8, 2015.
- [76] M. Artetxe, G. Lopez, M. Amutio, G. Elordi and J. Bilbao, Cracking of high density polyethylene pyrolysis waxes on HZSM-5 catalysts of different acidity, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, pp. 37-45, 2013.
- [77] Z. Obalı, N. Ashı Sezgi and T. Dog˘u, Catalytic degradation of polypropylene over alumina loaded mesoporous catalysts, *Chemical Engineering Journal*, vol. 207-208, pp. 421-425, 2012.
- [78] K. S. Kimutai, M. A. Muumbo, K. I. Chebii and K. A. Kiprof, An experimental study on catalytic cracking of polyethylene and engine oils, *Research Journal of Applied Sciences Engineering and Technology*, 6, vol. 6, pp. 1-6, 2013.
- [79] J. T. Pinnavaia and W. Zhang, Catalytic properties of mesoporous molecular sieves prepared by neutral surfactant assembly, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 117, pp. 23-30, 1998.
- [80] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo and N. Melosh, Triblock Copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, vol. 279, pp. 548 – 552, 1998.
- [81] S. J. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth and M. E. Leonowicz, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, pp. 10834-10843, 1992.
- [82] A. Marcilla, A. Gomez-Siurana and D. Berenguer, Study of the influence of the characteristics of different acid solids in the catalytic pyrolysis of different polymers, *Applied Catalysis A: General*, vol. 301, pp. 222-231, 2006.
- [83] L. Noreca, J. Aguilar, V. Mugica, M. Gutiérrez and M. Tor, Material recycling – Trends and perspectives: Materials and methods for chemical catalytic cracking of plastic waste, Rijeka: InTech, 2012.
- [84] R. Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking, Gulf Publishing Company, 2000.
- [85] J. Dwyer, Fluid catalytic cracking: chemistry, *Catalysis Today*, vol. 18, pp. 487-507, 1993.
- [86] S. D. A. Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud and M. K. Aroua, A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy Conversion and Management*, vol. 115, p. 308-326, 2016.
- [87] H. Pavol, FCC Catalyst - key element in refinery technology, *45th International Petroleum Conference*, Bratislava, June 13. 2011.
- [88] N. Miskolczi, Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste,

- Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 72, no. 2, pp. 235-242, 2004.
- [89] S. M. Abbas-Abadi, N. M. Haghghi, H. Yeganeh and A. McDonald, Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 109, p. 272–279, 2014.
- [90] L. H. Kyong, S. Nam, H. Dae and Y. Seo, Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 78, p. 539–583., 2002.
- [91] Y. Sakata, M. Uddin, A. Muto, Y. Kanada Koizumi, K. M. K. Koizumi and K. Murata, Catalytic degradation of polyethylene into fuel oil over mesoporous silica (KFS-16) catalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 43, p. 15–25, 1997.
- [92] R. van Grieken, P. D. Serrano, J. Aguado, R. Garcí´a and C. Rojo, Thermal and catalytic cracking of polyethylene under mild conditions *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 58–59, p. 127–142, 2001.
- [93] B. Chin, S. Yusup, A. Al Shoaibi, P. Kannan, P. C. Srinivasakannan, S.A. Sulaiman and S. Sulaiman, Kinetic studies of co-pyrolysis of rubber seed shell with high density polyethylene, *Energy Convers Manage*, vol. 87, p. 746–753, 2014.
- [94] A. Marcilla A, J. García-Quesad, S. Sánchez and R. Ruiz, Study of the catalytic pyrolysis behaviour of polyethylene–polypropylene mixtures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 74, p. 387–392, 2005.
- [95] B. D. Shaky, „Pyrolysis of waste plastics to generate useful fuel containing hydrogen using a solar thermochemical process, A Thesis,” The University of Sydney, Sydney, 2007.
- [96] W. Kaminsky, Thermal recycling of polymers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 8, pp. 439-448, 1985.
- [97] D. S. Achilias and et.al, Chemical recycling of polystyrene by pyrolysis: potential use of the liquid product for the reproduction of polymer, *Material Engineering*, vol. 292, p. 923–934, 2007.
- [98] S. Sadaka, H. Liechty, Pelkki and M. Blazier, Pyrolysis and combustion kinetics of raw and carbonized cottonwood and switchgrass agroforests, *BioResources*, vol. 10, pp. 4498-4518, 2015.
- [99] S. S. Lam and A. H. Chase, A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis, *Energies*, vol. 5, pp. 4209-4232, 2012.
- [100] K. Zia, H. Bhatti and I. Bhatti, Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: a review, *Reactive & Functional Polymers*, vol. 67, no. 8, pp. 675–692, 2007.
- [101] E. Dirks, Energy recovery from plastic waste in waste incineration plants, Hanser Verlag, Publisher, 1996, pp. 746–769..
- [102] N. Miskolczi and R. Nagy, Hydrocarbons obtained by waste plastic pyrolysis: comparative analysis of decomposition described by different kinetic models, *Fuel Processing Technology*, vol. 104, pp. 96-104., 2012.
- [103] N. Miskolczi, Kinetic model of the chemical and catalytic recycling of waste polyethylene into fuels, *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, John Wiley, 2006, pp. 225-244.
- [104] W. D. Park, Y. E. Hwang, R. J. Kim, K. J. Choi, A. Y. Kim and C. H. Woo, Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts, *Polymer Degradation & Stability*, vol. 65, no. 2, pp. 193-198, 1999.
- [105] R. Sadeghbeigi, *Catalytic Cracking Handbook*, Houston: Gulf Publishing Company, 1995.
- [106] A. K. Panda, R. K. Singh and D. K. Mishra, 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*, vol. 14, no. 1, pp. 233–248, 2010.
- [107] H. Ohkita, R. Nishiyama and Y. Tochihaer, Acid properties of silica-alumina catalysts and

- catalytic degradation of polyethylene, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 32, no. 12, p. 3112–3116, 1993.
- [108] A. G. Buekens and H. Huang, “Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 23, no. 3, p. 163–181, 1998.
- [109] T. Moriya and H. Enomoto, Characteristics of polyethylene cracking in supercritical water compared to thermal cracking, *Polym Degrad Stabil*, vol. 65, p. 373–386, 1999.
- [110] S. Vyazovkin and C. A. Wight, Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids 1998, *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 17, no. 3, pp. 407–433, 1998.
- [111] A. Khawam, “Application of solid-state kinetics, A Thesis,” 2007.
- [112] S. J. E. Pedro, L. A. Pérez-Maqueda, A. Perejón and M. José, „Generalized kinetic master plots for the thermal degradation of polymers following a random scission mechanism,” 2010.
- [113] T. Hatakeyama and F. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamentals and applications to polymer science*, New York.: John Wiley & Sons, 1999.
- [114] M. Fionnuala, K. McDonnell, E. Butler and G. Devlin, The evaluation of viscosity and density of blends of cyn-diesel pyrolysis fuel with conventional diesel fuel in relation to compliance with fuel specifications EN 590:2009, *Fuel*, vol. 91, no. 1, pp. 112–118, 2012.
- [115] C. E. 590:2009, „Automotive fuels — Diesel — Requirements and test methods,” B.S. Organisation, 2009.
- [116] C. E. 3104:1996, „Petroleum products - Transparent and Opaque Liquids - Determination of Kinematic Viscosity and Calculation of Dynamic Viscosity,” B.S. Organisation, 1996.
- [117] P. Pinthong, „Co-pyrolysis of rice husk, polyethylene and polypropylene mixtures: a kinetic study, A Thesis,” Kasetsart University, 2009.
- [118] M. Földvári, *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, Budapest: Geological Institute of Hungary, 2011.
- [119] L. Zhuravlev, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, colloids and surfaces, *A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 173, pp. 1–38, 2000.
- [120] A. F. López, A. A. El Hadad, F. J. Alguacil, T. A. Centeno and B. Lobato, Kinetics of the thermal degradation of granulated scrap tyres: a model-free analysis, *Materials Science (Medžiagotyra)*, vol. 19, no. 4, pp. 1320–1329, 2013.
- [121] I. Kayacan and . M. Ö. Doğan, Pyrolysis of low and high density polyethylene. Part I: Non-isothermal pyrolysis kinetics, *Energy Sources, Part A*, vol. 30, pp. 385–391, 2008.
- [122] T. H. Kim and S. Cheonoh, Pyrolysis of low thermal degradation of waste polypropylene and high density polyethylene, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 11, no. 5, pp. 648–656, 2005.
- [123] P. K. Roy, Thermal degradation studies of LDPE containing cobalt stearate as pro-oxidant, *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 1, no. 4, p. 208–216, 2007.
- [124] D. Araújo, L. Costa, A. J. Geraldo, P. Filho, M. Embiruçu and B. J. Marcelo, Kinetics of catalytic degradation of polyethylene over HALMCM-41, 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, *4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering*, Costa Verde, Brasil, , 2005.
- [125] A. Galwey and M. Brown, „Kinetic background to thermal analysis and calorimetry,” *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Amsterdam, Elsevier, 1998, pp. 147–224.
- [126] N. Sbirrazzuoli, L. Vincent, A. Mija and N. Guigo, Integral, differential and advanced isoconversional methods complex mechanisms and isothermal predicted conversion–time curves, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 96, p. 219–226, 2009.
- [127] M. Heydari, M. Rahman and R. Gupta, Kinetic study and thermal decomposition behavior of lignite coal, *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2015, pp. 1–9, 2015.

- [128] M. Sharara and S. Sadaka, Thermogravimetric analysis of swine manure solids obtained from farrowing, and growing-finishing farms, *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, vol. 4, pp. 75-86, 2014.
- [129] P. Rantucha, D. Kačikováb and B. Nagypálb, Investigation of activation energy of polypropylene composite thermo-oxidation by model-free methods, *European Journal Of Environmental And Safety Sciences.*, vol. 2, pp. 12–18, 2014.
- [130] A. Aboulkas and K. El Harfi, Study of the kinetics and mechanisms of thermal decomposition of Moroccan Tarfaya oil shale and its kerogen, *Oil Shale*, vol. 25, pp. 426–443, 2008.
- [131] A. Aboulkas, K. El Harfi, A. Bouadili, M. Bencha, A. Mokhlisse and A. Outzourit, Kinetics of co-pyrolysis of tarfaya (morocco) oil shale with high-density polyethylene, *Oil Shale*, vol. 24, p. 15–33, 2007.
- [132] S. Vyazovkin, Evolution of isoconversional methods, -isoconversional kinetics of thermal stimulated process, *Isoconversional Methodology*, Springer International Publishing Switzerland, 2015, pp. 239.
- [133] H. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry application to a phenolic plastic, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, vol. 6, pp. 183–195, 1964.
- [134] T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 38, pp. 1881–1886, 1965.
- [135] J. Flynn and L.A. Wall, A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, vol. 4, pp. 323–328, 1966.
- [136] A. Philcoh, „A new adaptation of a method of invariant kinetic parameters and its application to a flame retardant system, A thesis,” the University of Adelaide, Adelaide, 2014.
- [137] K. Hee Taik, and O. Sea Cheon, Kinetics of the thermal degradation of waste polypropylene and high density polyethylene, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* vol. 11, no. 5, pp. 648-656, 2005.
- [138] K. Slopiecka, P. Bartocci and F. Fa, Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood, *Third International Conference on Applied Energy*, Perugia, 2011.
- [139] J. W. Park, S. C. Oh, H. P. Lee, K. T. Hee and O. Y. Kyong, A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 67, pp. 535-540, 2000.
- [140] E. Pedro, J. Shancez, A. Luis, M. Perez, A. Perejon and J. Criado, Limitations of model-fitting methods for kinetic analysis: polystyrene thermal degradation, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Sevilla, 2013.
- [141] P. E. Sánchez-Jiménez, L. A. Pérez-Maqueda, A. Perejón and J. M. Criado, Clarifications regarding the use of model-fitting methods of kinetic analysis for determining the activation energy from a single non-isothermal curve, *Chemistry Central Journal*, pp. 7-25, 2013.
- [142] N. Murichan and P. Cherntongcha, Kinetic analysis of thermal degradation of polyolefin mixtures, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, vol. 5, no. 2, 2014.
- [143] V. S. Aigbodion, S. B. Hassan and C. U. Atuanya, Kinetics of isothermal degradation studies by thermogravimetric data: effect of orange peels ash on thermal properties of high density polyethylene (HDPE), *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 3, no. 6, pp. 1027-1036, 2012.
- [144] ICTAC, ” Kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data,” *Thermochimica Acta*, vol. 520, no. 1-2, pp. 1-50, 2011.
- [145] E. Apaydin-Varol, S. Polat and A. Eren, Pyrolysis kinetics and thermal decomposition behavior of polycarbonate – a TGA-FTIR study, *Thermal Science*, vol. 18, no. 3, pp. 833-842, 2014.
- [146] H. H. Sait, Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric

- analysis, *Bioresource Technology*, vol. 118, pp. 382-389, 2012.
- [147] H. Kim and O. Cheon, Pyrolysis of thermal degradation of waste polypropylene and high-density polyethylene, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 11, pp. 648–656, 2005.
- [148] W. Tang, X.-G. Li and Y. Deyue, Thermal decomposition kinetics of thermotropic copolyesters made from trans-p-Hydroxycinnamic acid and p-Hydroxybenzoic acid kinetics of thermotropic copolyesters, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, pp. 445–454, 2004.
- [149] N. Liu and W. C. Fan, Critical consideration on the Freeman and Carroll method for evaluating global mass loss kinetics of polymer thermal degradation, *Thermochimica Acta*, vol. 338, pp. 85-94, 1999.
- [150] P. Šimon, Isoconversional methods, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 76, no. 1, pp. 123-132, 2004.
- [151] J. Sestaik and J. Mrtlek, Diagnostic limits of phenomenological models of heterogeneous reactions and thermal analysis kinetics, *Solid State Ionics*, *Solid State Ionics*, vol. 63-65, pp. 245-254, 1993.
- [152] P. Roura and J. Farjas, Analytical solution for the Kissinger equation, *Journal of Materials Research*, vol. 24, no. 10, pp. 245-254, 2009.
- [153] S. K. Padhi, Solid-state kinetics of thermal release of pyridine and morphological study of [Ni(ampy)₂(NO₃)₂]; ampy = 2-picolyamine, *Thermochimica Acta*, vol. 1, pp. 448-458, 2006.
- [154] P. Budrugaec and E. Segal, Applicability of the Kissinger equation in thermal analysis revisited, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 88, pp. 703-715, 2007.
- [155] J. Shariatia, A. Ramazani and F. Khorasheha, Kinetic Study of PE/MWCNT nanocomposites prepared by in situ polymerization, *Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4)*, 2012.
- [156] R. W. Westerhout, J. Waanders and J. A. M. Kuipers, Kinetics of the low-temperature pyrolysis of polyethene, polypropene, and polystyrene modeling, experimental determination, and comparison with literature models and data, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, pp. 1955-1964, 1997.
- [157] B. Denq, W. Y. Chiu and F. K. Lim, The effect of CTBN concentrations on the kinetic parameters of decomposition of blends of cardanol-based epoxidized novolac resin modified with carboxyl-terminated liquid copolymer, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 66, pp. 1855-1867, 1997.
- [158] A. Aboulkas, K. El Harfi and A. El Bouadili, Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms, *Energy Conversion and Management*, vol. 51, pp. 1363-1369, 2010.
- [159] E. Khaghanikavkani and M. M. Farid, Thermal pyrolysis of polyethylene: kinetic study, *Energy Science and Technology*, vol. 2, no. 1, pp. 1-10, 2011.
- [160] Z. Gao, I. Amasaki, T. Kaneko and M. Nakada, Calculation of activation energy from fraction of bonds broken for thermal degradation of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 81, no. 1, pp. 125-130, 2003.
- [161] M. F. Sinfronio, O. J. Santos, L. Pereira, G. A. Souza and M. M. Conceicao, Kinetic of thermal degradation of low-density and highdensity polyethylene by non-isothermal thermogravimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 79, pp. 393-399, 2005.
- [162] S. Kumar and R. K. Singh, Pyrolysis kinetics of waste high-density polyethylene using thermogravimetric analysis, *International Journal of ChemTech Research*, vol. 6, no. 1, pp. 1310-1316, 2014.
- [163] R. W. Westerhout, J. Waanders, J. A. Kuipers and W. P. van Swaij, Kinetics of the low-temperature pyrolysis of polyethene, polypropene, and polystyrene modeling, experimental

- determination, and comparison with literature models and data, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, pp. 1955-1964, 1997.
- [164] H. Y. Lin and N. P. Sharratt, Conversion of waste plastics to hydrocarbons by catalytic zeolited pyrolysis, *Journal of Chinese Institute of Environmental Engineering*, vol. 10, no. 4, pp. 271-277, 2000.
- [165] J. Walendziewski and M. Steininger, Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines, *Catalysis Today*, vol. 65, p. 323-330, 2001.
- [166] M. Sarker, M. M. Rashid and S. M. Rahman, High density polyethylene (HDPE) waste plastic conversion into alternative fuel for heavy vehicles, *Journal of Environmental Research and Development*, vol. 7, no. 1, pp. 1-9, 2012.
- [167] D. Pant, A new role of alumina in polyethylene degradation: A step towards commercial polyethylene degradation, *Journal of Scientific and Industrial Research*, vol. 64, pp. 967-972, 2005.
- [168] A. S. Abdulkareem and N. Eleburuikie, A Pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) waste products into useful fuels, *Environmental Engineering Research*, vol. 5, pp. 1-8, 2005.
- [169] K. H. Lee, D. H. Shin and J. K. Suh, Catalytic degradation of waste-high density polyethylene into liquid product, *Environmental Engineering Research*, vol. 10, no. 2, pp. 54-61, 2005.
- [170] Y. H. Seo, K. H. Lee and D.H. Shin, Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 70, pp. 383-398, 2003.
- [171] K. S. Ariffin, „Mineral perindustrian-What is silica?,” In Tech, 2004.
- [172] L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D.-K. Seo and J. Garcia-Garcia, Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 217, pp. 1-8, 2014.
- [173] Y. W. Shuiyu Sun, F. Yang, S. Li, J. Wu, J. Liu and S. Zhong, The effects of activated Al₂O₃ on the recycling of light oil from the catalytic pyrolysis of waste printed circuit board, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 98, pp. 276-284, 2015.
- [174] NPTEL, „Chemical Engineering – Catalyst Science and Technology,” VCH, 2006.
- [175] P. Sivakumar and K. Anbarasu, Catalytic pyrolysis of dairy industrial waste LDPE film into fuel, *International Journal of Chemistry Research*, vol. 3, no. 1, pp. 52-55, 2012.
- [176] N. Muhammad, A. Almustapha and M. J. Andréen, Recovery of valuable chemicals from high density polyethylene (HDPE) polymer: a catalytic approach for plastic waste recycling, *International Journal of Environmental Science and Development*, vol. 3, no. 3, pp. 263-267, 2012.
- [177] S. K. Kimutai, A. M. Mummba, I. K. Chebi and A. K. Kipr, An experimental study on catalytic cracking of polyethylene engine oils, *Research Journal of Applied Science Engineering and Technology*, vol. 1, no. 12, pp. 1-12, 2013.
- [178] H. Lyn and N. P. Sharratt, Conversion of waste plastics to hydrocarbons by catalytic zeolited pyrolysis, *Journal of Chinese Institute of Environmental Engineering*, vol. 4, no. 3, pp. 1-10, 2000.
- [179] G. Luo, T. Suto, S. Yasu and K. Kato, Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 70, pp. 97-102, 2000.
- [180] M. Uddin, K. Koizumi, K. Murata and Y. Sakata, Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 56, pp. 37-44, 1996.
- [181] Y. Sakata, Y. M. Uddin and A. Muto, Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-solid acid catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 51, pp. 135-155, 1999.

- [182] J. M. Van Kasteren, Q. Zhou and A. H. Verberne, Comparing pyrolysis behavior of virgin and waste plastics, *The 5th ISFR*, Chengdu, China, 2009.
- [183] J. A. Conesa, R. F. Font and A. Marcilla, Pyrolysis of polyethylene in a fluidised bed reactor, *Energy and Fuels*, vol. 8, p. 1238–1246, 1994.
- [184] A. C. Albertson and S. Karlsson, Polyethylene degradation products, Agricultural and Synthetic Polymers, *ACS Symposium Series 433*, Washington, 1990.
- [185] V. Pacakova and P. A. Leclercq, Gas chromatography–mass spectroscopy and high performance liquid chromatographic analyses of thermal degradation products of common plastics, *Journal of Chromatography*, vol. 555, pp. 229–237, 1991.
- [186] J. Hayashi, J. Nakahara, K. Kusakabe and S. Morooka, Pyrolysis of polypropylene in the presence of oxygen, *Fuel Process Tech*, vol. 55, no. 3, pp. 265–275, 1998.
- [187] Y. Uemichi, J. Nakamura, T. Itoh, M. Sugioka, A. Garforth and A. Dwyer, Conversion of polyethylene into gasoline-range fuels by two-stage catalytic degradation using silica–alumina and HZSM-5 zeolite, *J. Ind. Eng. Chem*, vol. 38, pp. 385–390, 1999.
- [188] J. Pratoomyod and K. Laohalidanond, Performance and emission evaluation of blends of diesel fuel with waste plastic oil in a diesel engine, *International Journal of Engineering Science and Innovative Technolog*, vol. 2, no. 2, pp. 57–63, 2013.
- [189] S. Murugan, M. C. Ramaswamy and G. Nagarajan, The use of tire pyrolysis oil in diesel engines, *Waste Management*, vol. 28, no. 12, pp. 2743–274, 2008.
- [190] ASTM, "Technical Information ASTM D975 Diesel Fuel Specification Test," Syntek Global Inc, N.York.
- [191] S. Lee, K. Yoshida and K. Yoshikawa, Application of waste plastic pyrolysis oil in a direct injection diesel engine: for a small scale non-grid electrification, *Energy and Environment Research*, vol. 51, pp. 18–32, 2015.
- [192] J. M. Patel, K. J. Patel, V. V. Patel and K. V. Vaghel, Performance studies of tire pyrolysis oil blends with diesel, *Fuel*, vol. 3, no. 2, pp. 219–221, 2013.
- [193] T. Belachew, M. Rakesh, G. Fengshou and P. Nicholas, Prediction models for density and viscosity of biodiesel and their effects on fuel supply system in CI engines, *Renewable Energy*, vol. 35, no. 12, pp. 2752–2760, 2010.

ПРИЛОЗИ

Kinetic Analysis of Pyrolysis of Waste Polyolefin Mixture

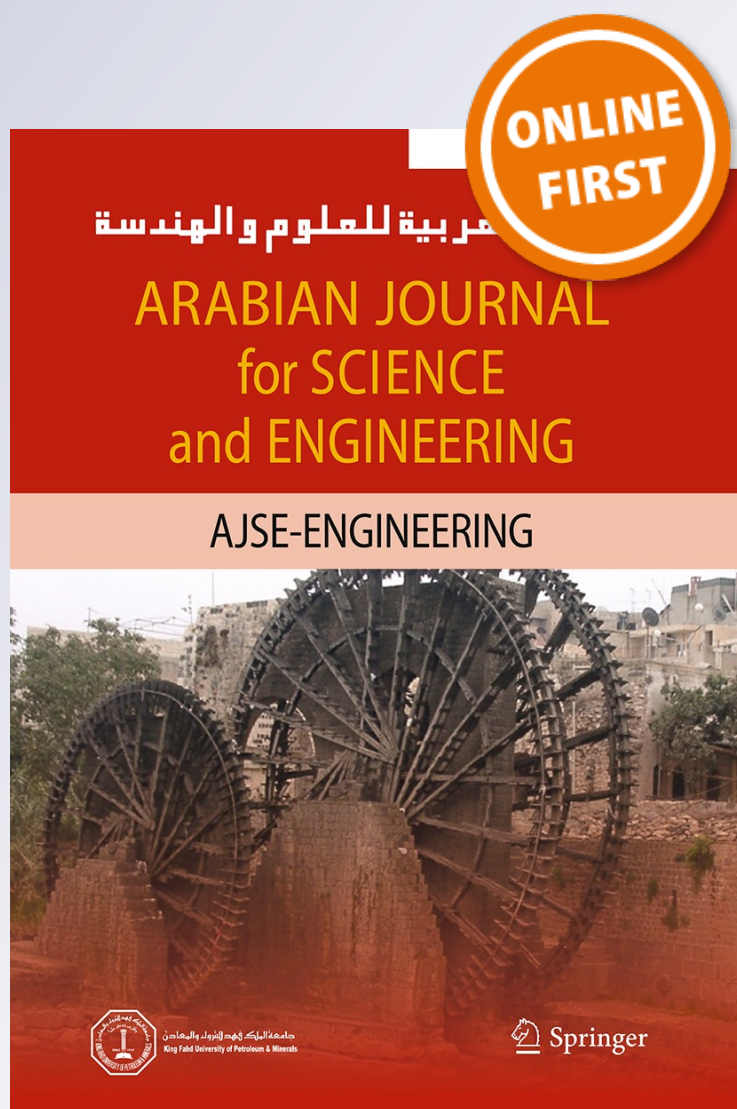
Karmina Miteva, Aleksovski Slavcho & Gordana Bogoeva-Gaceva

Arabian Journal for Science and Engineering

ISSN 2193-567X

Arab J Sci Eng

DOI 10.1007/s13369-016-2092-8



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by King Fahd University of Petroleum & Minerals. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".

Kinetic Analysis of Pyrolysis of Waste Polyolefin Mixture

Karmina Miteva¹ · Aleksovski Slavcho¹ · Gordana Bogoeva-Gaceva¹

Received: 4 September 2015 / Accepted: 17 February 2016
© King Fahd University of Petroleum & Minerals 2016

Abstract The waste plastics can be converted into valuable fuels by the process of pyrolysis. To optimize the process of pyrolysis of polymers, the knowledge of thermal degradation kinetics is needed and it is usually studied by thermogravimetry. Thermogravimetric analysis is an excellent tool for studying the kinetics of thermal degradation, since it enables determination of the basic kinetic parameters such as activation energy, reaction order and pre-exponential factor. In this work, kinetic analysis of thermal and catalytic degradation of polyolefin mixture of polypropylene and high-density polyethylene was investigated under non-isothermal conditions at different heating rates: 3–20 K/min. The activation energy was determined applying the model-free methods, proposed by Flynn–Wall–Ozawa and Kissinger–Akahira–Sunose. Results have shown that the average activation energy values determined by both methods are similar. The activation energy for degradation of the polyolefin mixture decreases considerably by adding the catalyst.

Keywords Thermogravimetric analysis · Pyrolysis · Kinetic analysis · Polyolefins mixture

1 Introduction

Over the last 65 year, large quantities of various plastic products are produced. The plastic industry has increased with expansion of 8.7% per year [1]. The usage of plastic products is wide, partially because of their inertness. These

plastic inert products cause rapid increases in the generation of plastic waste all over the world. Most of the plastics generated around the world end up in landfills. Recycling or reuse of plastic waste has a lot of benefits. There are several approaches for recycling the plastic wastes, such as primary or mechanical, secondary, tertiary or chemical and quaternary recycling or incineration [2]. The process which converts plastic waste into petroleum feedstock, most of it fuel with gasoline range, is known as chemical or feedstock recycling [3]. Chemical decomposition of plastic materials by applying heat and under inert atmosphere is defined as pyrolysis. This endothermic reaction causes chemical changes in molecule of polymer plastic material, and it involves breaking of chemical bonds and formation of olefins and aromatic organic compounds at the end of the reaction [4]. Polyethylene is a polyolefin and it has been the major polymer consumed in Western Europe in the last years [5]. It is relatively a thermally stable polymer, and it would withstand up to 290 °C with no decomposition if in an oxygen-free atmosphere [6]. Thermal and catalytic degradations have been used to convert different polyolefins and waste plastic materials into hydrocarbon mixtures. The non-catalytic or thermal pyrolysis of polyolefins is an endothermic process requiring temperatures of at least 350–550 °C [7, 8]. In some studies, temperatures are as high as 600–900 °C or higher [9, 10]. The main products of pyrolysis are solid, liquid and gases. Composition of obtained products can vary depending on raw materials. N-paraffins or 1-olefins are major decomposition components of polyolefins [6, 9, 11, 12]. Catalytic processes improve the quality of degradation products. The presence of catalyst decreases the reaction temperature and time and improves the yield of products and product distribution. The most common catalysts used in this process are zeolite, alumina, silica–alumina, FCC catalyst, reforming catalyst etc. [13]. The effects of various catalysts on

✉ Karmina Miteva
karminamiteva@gmail.com

¹ Faculty of Technology and Metallurgy, Ss. Cyril and Methodius University, Rudjer Boskovic 16, Skopje, Republic of Macedonia

the pyrolysis of polyolefins are studied by different investigators. Synthetic zeolite HZSM-5 has high activity, and it is widely exploited catalyst for cracking the polyolefins. Over 95 % gas products were obtained from the degradation of polyethylene over a HZSM-5 at about 360 °C [14]. Other widely tested catalysts are FCC (fresh or spent) and silica–alumina or mesoporous catalysts [14–17]. Investigation of kinetic analysis is very important for studying the degradation mechanisms and prediction of the thermal stability of polymers. The thermal cracking of plastics occurs by a radical mechanism. Catalytic cracking occurs generally through carbenium ions. In initial reaction step, abstraction of hydride ion or the addition of proton to the polymer macromolecule begins producing carbenium ions [13]. Thermal cracking of polyolefins, like polyethylene (PE) or polypropylene (PP) takes place through a random scission mechanism. Linear olefins and paraffins with wide range of molecular weights are the main products [18]. Kinetic studies of material degradation have a long history. The kinetics of polymer degradation is widely studied through thermogravimetric analysis (TGA). It is a common method for this kind of analysis. TGA analysis measures the amount and rate of mass change in a sample as a function of temperature or time in an inert atmosphere. Apart from decomposition kinetics of materials, TGA measurements also allow studying of thermal and/or oxidative stabilities and their compositional properties [19]. In fact, these measurements determine only the evaporation rate of products, not the chemical reaction rate. During the TGA measurements, the obtained TG curves are shifted toward higher-temperature regions by increasing the heating rate, due to slow diffusion of heat inside the polymer molecules [20]. For estimation of thermal and catalytic polymer degradation, there are various reaction kinetic models, including integral [21,22], differential [22,23] and dynamic methods [22]. Some of these models describe the degradation of PE or PP as first-order reactions [21,24]. These models approximate well the experimental results from non-isothermal (dynamic) methods, which involve heating the samples at one or more constant heating rates (usually linear) and following the course of the reaction.

The objective of the present work is studying the thermal and catalytic decomposition of mixture of waste PE and PP in order to compare the obtained values of kinetic parameters determined by two different kinetic models using non-isothermal thermogravimetric analysis. The obtained kinetic parameters, such as E_a , quantitatively described the reactivity of reactants. Determination of kinetic parameters is useful for description of the extent of conversion with time and the influence of temperature on the rate of reaction. The obtained kinetic parameters can be used for scale up method, to design industrial plant of pyrolysis, as well as optimization of

process parameters.

2 Experimental

2.1 Materials

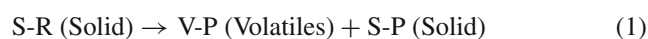
Commercial mixture of high-density polyethylene (HDPE) and PP waste sample (70 % HDPE and 30 % PP) were investigated. The samples were re-granulated in form of 5–6 mm pellets. The melting temperature of HDPE+PP mixture, as determined by DSC, was 127 and 163 °C, respectively. The employed catalyst was ZSM-5 in powder form, with surface area 425 m²/g. The catalyst was purchased from Alfa Aesar GmbH & Co KG with high purity grade.

2.2 TGA

The kinetic analysis of thermal decomposition of the polymer sample and samples with catalyst was performed by thermogravimetric Perkin Elmer TGA Diamond analyzer. Around 11 mg of the sample was placed in a ceramic pan on the sample holder of the balance. The small pieces of polymer samples were previously mixed with the catalyst in order to obtain homogeneous mixture. The mixture is then put on the bottom of the pan, for catalytic cracking. All samples were pyrolyzed in non-isothermal conditions, from room temperature to 700 °C, in an atmospheric pressure and under pure nitrogen gas (99.999 %). The volume flow of N₂ was 3.5 l min⁻¹. The experiments were performed at different heating rates of 3, 5, 7, 10 and 20 K/min. Additionally, the experiments at higher heating rates (30 and 50 K/min) were also performed. The weight loss data were recorded as a function of temperature and time using the Pyrys software of the instrument.

2.3 Kinetic Studies Using TGA Data

Thermogravimetric analysis (TGA) has been widely used in studying pyrolytic processes. The raw material, polymer (PE and PP mixture) and ZSM-5 catalyst are in the solid state. Assuming that concentration of reactants is constant all over the reaction, even the chemical structure of the polymer mixture is variable. Thermal decomposition of reactants generally runs as in Eq. 1:



The Eq. (2) describes the kinetic of solid-state reactions:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (2)$$

Where α (extent of conversion) is:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (3)$$

And m (mg) is mass sample where m_0, m_t and m_f are initial, actual and final mass of the sample, respectively. Because of solid-state reaction, first-order decomposition is assuming. The mathematical function $f(\alpha)$ for first-order decomposition is given by following expression:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad \text{for } n = 1 \quad (4)$$

The activation energy E_a (kJ mol⁻¹) can be calculated using Arrhenius equation:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

Where:

A is the pre-exponential factor (min⁻¹) and R is the universal gas constant (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹).

Then substituting the obtained expressions for k and $f(\alpha)$ from (Eqs. 4 and 5) into Eq. 2 the rate expression yields:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

When the heating rate β (K/min) is constant and $\beta = \frac{dT}{dt}$, then for non-isothermal TGA experiments:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (7)$$

The Eq. 7 can be rewritten as:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha) \quad (8)$$

We assume the reaction order $n = 1$. The assumption for a first-order reaction is widely adopted for thermal cracking of polyolefins. There are many studies which calculated or adopted a first-order reaction for thermal degradation of polyolefin [see for instance ref. 22]. Park et al. [16] have found that the reaction order increases with polyolefin branching. HDPE chains are not branched at all, while LDPE and LLDPE chains have some branches, so the reaction order has the highest value for HDPE.

This Eq. (8) expresses the fraction of material consumed in the time.

In this work, the activation energy was obtained from non-isothermal TGA measurements. In general, the methods used to calculate kinetic parameters are divided in two groups: model-free non-isothermal methods, which require a set of experimental tests at different heating rates, and model-fitting non-isothermal method.

2.4 Kinetic Methods

There are many methods for analyzing non-isothermal solid-state kinetic data from TGA broadly classified into: model-fitting and model-free or iso-conversional methods. Model-fitting methods fit the data using different kinetic models. The best fits model is chosen when it gives the best statistical fit of data, then all kinetic parameters can be calculated. The second one, model-free method is simpler than the first one, because finding an adequate kinetic model represents big challenge [25]. In general, all kinetic models are based on the fundamental rate equation of conversion, α , for a n th order uni-molecular thermal degradation.

2.4.1 Model-Free Methods

Flynn–Wall–Ozawa method (FWO) The Flynn–Wall–Ozawa (FWO) model represents an integral, as well as iso-conversional method [24,26,27]. The calculation of activation energy (E_a) is made from the slope of the linear plot, natural logarithm of heating rates, $\ln \beta_i$, versus $1000/T\alpha_i$, at constant conversions α , but different heating rates β_i . The method is represented with expression:

$$\ln \beta_i = \ln \frac{E_a A_\alpha}{Rg(\alpha)} - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT\alpha_i} \quad (9)$$

Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) The Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) method belongs to the same group as FWO method [24] and is based on the following expression:

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha_i}^2} \right) = \ln \frac{RA_\alpha}{E_\alpha g(\alpha)} - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha_i}} \quad (10)$$

KAS method is very similar to Kissinger method. The main difference is measured value of thermodynamic temperature. KAS use T_{α_i} , thermodynamic temperature which corresponds to each conversion degree instead of the temperature for the maximum weight loss rate T_m used in Kissinger method. The apparent activation energy for a given value of conversion, α , can be obtained without a precise knowledge of the reaction mechanism from a plot of $\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha_i}^2} \right)$ versus $1000/T_{\alpha_i}$.

3 Results and Discussion

Typical TG mass loss profiles as a function of sample temperature for thermal (a) and catalytic (b) degradation of polyolefin mixture recorded at different heating rates are shown in Fig. 1. For all heating rates, the TG measurements of around 11 mg sample of pure polyolefin mixture showed

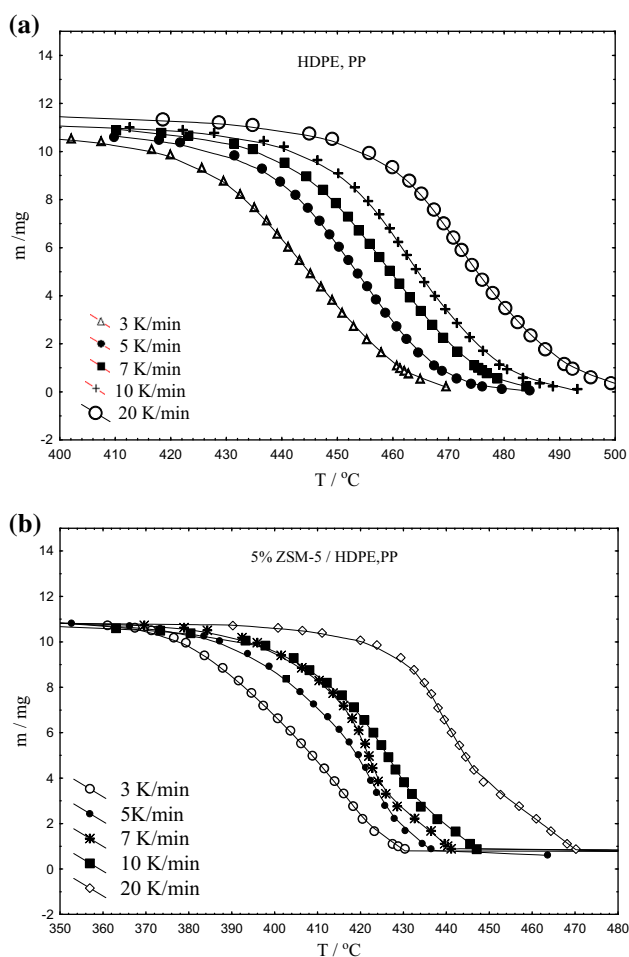


Fig. 1 TGA curves of **a** mixture of wasted HDPE+PP; **b** 5% ZSM-5 catalyst and mixture of wasted HDPE+PP recorded at non-isothermal conditions at various heating rates

less than 0.3 mg residues (2.7%), which indicates that nearly all samples are transformed into volatile products.

Each curve has one main inflection point during reaction. As the heating rate increases, the onset of decomposition is moved to higher temperatures so the curve shifts to the right, as seen in Fig. 1a, b. This indicates that higher temperatures are required to achieve the same conversion level when the heating rates increase, and also shorter time is required for the sample to reach a given temperature at a faster heating rate. The shifting of the curves has also been observed by other authors using TGA to investigate pyrolysis of HDPE, LDPP and PP [21,22], or co-pyrolysis of oil shale with PE [27]. The TG analysis of waste mixture shows a steep weight loss. As is evident from the Fig. 1a, the samples of pure mixture exhibit single-step decomposition in nitrogen atmosphere over a short temperature range. The mass loss started at 420°C for a heating rate of 5 K/min, which corresponds with the thermal degradation onset temperature of polyolefin mixture. As can be seen from the plot, the main pyrolysis

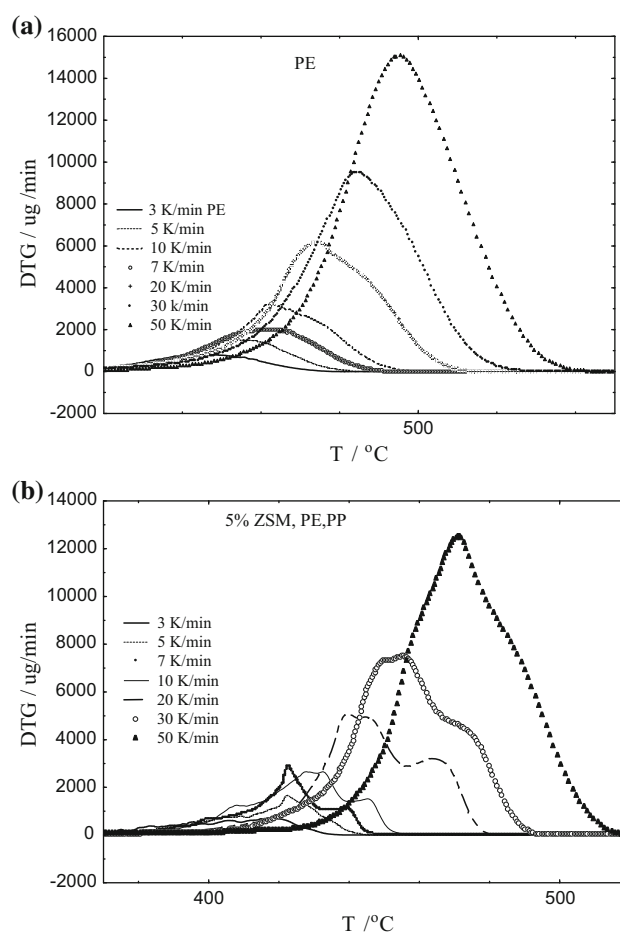


Fig. 2 DTG curves of **a** mixture of wasted HDPE+PP; recorded at non-isothermal conditions at various heating rates. **b** DTG curves of 5% ZSM-5 catalyst and mixture of wasted HDPE+PP recorded at non-isothermal conditions at various heating rates

process takes place in a range from approximately 420 to 500°C. The devolatilization process begins at about 420°C and proceeds rapidly with increasing temperature until about 500°C and then the mass loss decreases slowly to the final temperature of around 550°C. The polyolefin mixture almost completely decomposed (residue <1%) at 700°C. In inert atmosphere, it has been already reported that degradation of polyethylene via random scission mechanism takes place. Polypropylene decomposes via free radical chain reaction mechanism. The mechanism includes a lot of complex reactions such as mid-chain and end-chain scission, chain fission, hydrogen abstraction, radical addition, termination, etc. [28]

The DTG curves on Fig. 2. show the effect of the catalyst on the increase in the rate of polymer degradation, recorded at non-isothermal conditions at various heating rates. The addition of 5% ZSM-5 has reduced the initial mass loss temperature from 392 to 371°C for 3°C/min rate, determined at 5% conversion. This low extent of conversion was chosen for comparison because rapid thermal degradation of the

Table 1 Temperature of the maximum decomposition rate (T_m) for thermal and catalytic pyrolysis of polyolefine mixture

K/min	3	5	7	10	20	30	50
$T_m/^\circ\text{C}$ (PE+PP)	441.0	453.8	457.3	462.0	471.2	481.8	492.1
$T_m/^\circ\text{C}$ (5 %, ZSM/PE+PP)	414.4/	421.9/	422.3/439.5 ^a	426.8/445.0 ^a	439.3/464.4 ^a	450.0/	468.4/

^a The higher shoulder T_m peak, determined from DTG curves

mixture starts after 5% conversion. For a heating rate of 5, 7, 10 and 20 K/min, the temperature was shifted from 421 to 373 °C; from 423 to 380 °C; from 427 to 384 °C, and from 434 to 400 °C, respectively. The same finding has been observed by other authors when HZSM-5 or other catalysts such as HALMCM-41 has been used. For example, addition of 10% of HAIMCM-41 reduced the initial HDPE weight loss of temperature from 420 to 400 °C, but when 10% of AIMCM-41 and ZSM-5 has been added to HPDE, then the mass loss starts at 375 °C [23]. Although the aim of the present study is not the analysis of the reaction mechanism of degradation, it should be mentioned that the presence of the catalyst influences not only the rate of degradation, but also the course of the reaction, clearly seen in the shape of DTG curves (Fig. 2b)

Also, as the heating rate increased, the temperature of the maximum decomposition rate (T_m), which is a qualitative indicator of the thermal stability of the mixture, determined from DTG curves, shifted toward higher temperatures (see Table 1). It is supposed that this occurs as a consequence of heat and mass transfer limitations, due to a bit higher temperature in the furnace space and existence of temperature gradients in the particle. This limitation causes different temperatures on the surface and in the core of a particle. Small-size particle decreases the effect of heat and mass transfer limitations.

The obtained results from thermogravimetric analysis were evaluated according to the model-free integral methods in order to calculate the kinetic parameters. The activation energy was obtained using FWO and KAS methods. The obtained extents of conversion were in the range of 0.05 to 0.9. Series of E_a values was determined from the slopes of each straight line obtained from different heating rates for defined α .

In FWO method, the activation energy was calculated using equation (9). Thus, the values for E_a and R -square were calculated from the plot $\ln(\beta)$ versus $1/T$ for a fixed degree of percentage conversion; the slope was $1.052 E_a/R$ (Fig. 3). The FWO plot is depicted in Fig. 3 and shows the change of the conversion with temperature of the mixture at any moment at different heating rate from 3 to 20 K/min. The heating rates of 30 and 50 K/min are not taken into consideration for determination of E_a , since lower heating rates are used to improve precision of the kinetic parameters. The ASTM test method for determina-

tion of decomposition kinetics (E 1641-99), similar to ISO method 11358-2, recommended heating rates between 1 and 10 K/min [29]

Reasonable fits of data to straight lines in kinetic study plot indicate that the assumption of first-order kinetics is acceptable.

The obtained results of E_a for different extent of conversion α , using KAS and FWO method are shown in Table 2. The graphical presentation of KAS method is not shown in this paper because of the big similarity with FWO plots. The activation energies E_a using the KAS method were calculated according Eq. 10, from the linear plots of the $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$ temperature, for each conversion degree. To determine the kinetic parameters using FWO and KAS method, we chose the same value of α from range 0.05 to 0.9 for all heating rate curves, and we found the corresponding temperature. The calculated squares of the correlation coefficients, R^2 corresponding to linear fittings were in range from 0.975 to 0.996 (see Table 2). The values from Table 2 show significant influence of ZSM-5 catalyst on the activation energy, E_a . The synthetic zeolite ZSM-5 has high number of strong active Brønsted acid sites. The number of Brønsted acid sites plays a key role in the catalytic degradation, and they are closely related to the presence of Al in the framework of zeolite. Increases of concentration of Al results in increased number of acid sites [30]. Therefore, Si/Al ratio plays a key role in application of zeolites as a catalyst, and the high silica zeolites content with a Si/Al ratio greater than five, such as ZSM-5, make them to withstand high temperatures and be suitable for high-temperature pyrolysis [3]. The values for activation energy for degradation of the mixture obtained by FWO and KAS methods are 257.65 or 253.7 kJ/mol, respectively, for a 5% conversion, while the activation energy of degradation in presence of a catalyst decreases to 142.61 and 138.12 kJ/mol, as determined by FWO and KAS methods, respectively.

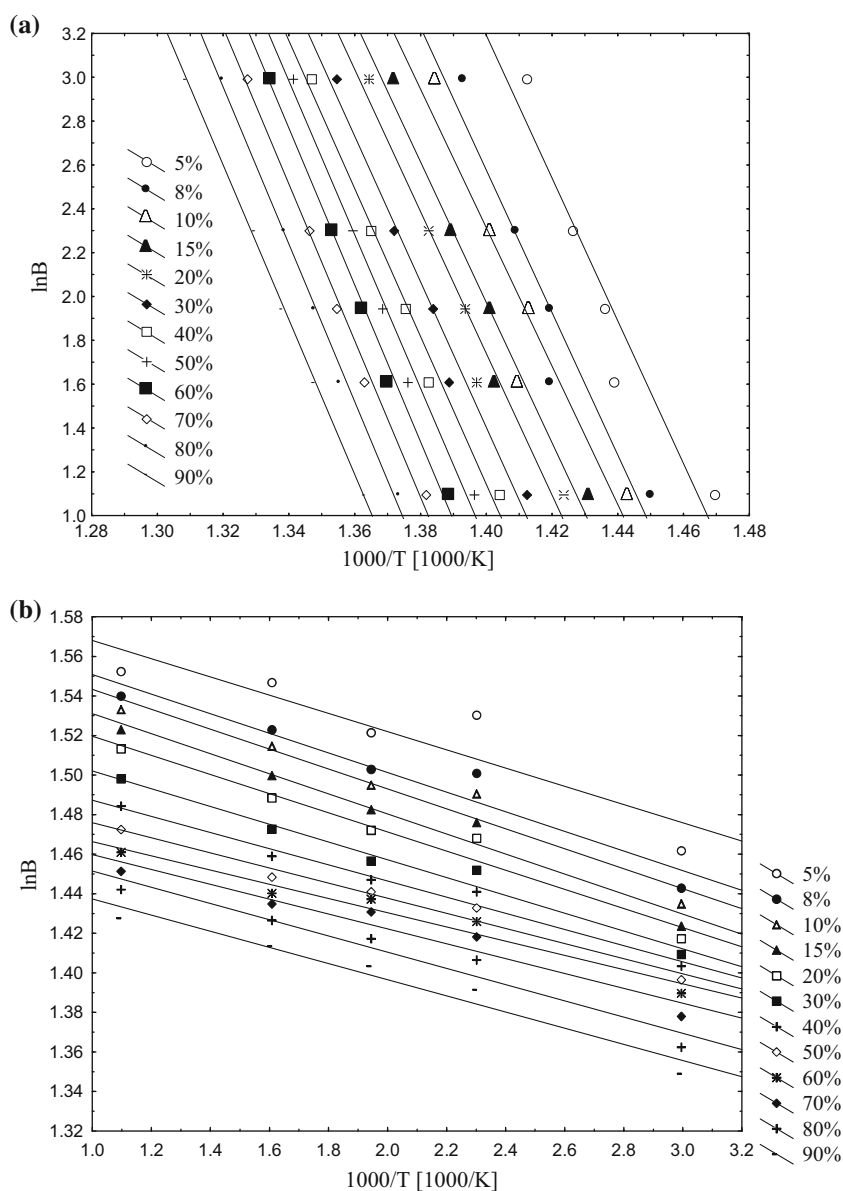
It should be noted that apparent activation energy values do not convey any information regarding the mechanism of the reactions that occur during pyrolysis. Instead, these parameters quantify the overall reaction rate and energy requirements for the catalytic process.

Figure 4a, b shows the activation energy calculated by FWO and KAS methods at different conversion rate.

The two FWO and KAS integral, iso-conversional methods, show a variation in activation energies E_a . Nearly



Fig. 3 **a** Plot $\ln\beta-1/T$ according to Flynn–Wall–Ozawa (FWO) method for the mixture of HDPE+PP obtained for different values of conversion. **b** Plot $\ln\beta-1/T$ according to Flynn–Wall–Ozawa (FWO) method for the mixture of HDPE+PP with 5% ZSM-5 obtained for different values of conversion



constant value of apparent E_a seen for thermal degradation of the pure mixture over a certain conversion range denotes that decomposition occurs via a single step (Table 2; Fig. 2a). However, gradual and significant changes in apparent E_a with conversion (up to $\alpha = 0.60$) could be indications of a shift in the overall mechanism of decomposition in presence of a catalyst (Fig. 5).

This is valid especially for lower heating rates, as can be also seen from the comparison of the heat flow (DTA) curves recorded for the thermal (a) and catalytic (b) degradation of polyolefins mixture, shown in Fig. 6.

The TG and DTA curves (Figs. 1, 6) for all samples shifted toward higher-temperature regions with increasing heating rate because polymer molecules does not have enough time to exhaust due to slow diffusion of heat. This fact leads to

slower decomposition rate when heating rate increase [31]. The area of first endothermic peak on DTA curves corresponds to melting of polymers (HDPE and PP), without any accompanying weight loss. The second region corresponds to the decomposition reaction. The temperature of maximum decomposition and destruction of the mixture of HDPE and PP falls in between 400 and 500 °C. The cracking peak starts when the first bond in the polymer structure is broken, without any weight change at that time, and ends with the full degradation of the sample.

The first noticeable difference between catalytic and thermal heat flux line (Fig. 6) is the presence of cracking peak at lower temperatures for processes involving a catalyst. Such situation was expected, because the main reason for the use of catalyst is to decrease the activation energy, therefore

Table 2 Results of E_a and R^2 for pure mixture HDPE+PP and mixture with 5% ZSM-5 catalyst determined by FWO and KAS methods

α	5% ZSM and HDPE + PP			HDPE + PP				
	FWO	FWO	KAS	KAS	FWO	FWO	KAS	KAS
	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2
5	142.61	0.832	138.12	0.800	257.65	0.915	253.70	0.908
8	149.42	0.937	146.01	0.920	257.03	0.915	258.72	0.878
10	149.45	0.952	146.00	0.940	249.81	0.887	251.05	0.943
15	151.01	0.968	147.56	0.960	253.45	0.970	254.77	0.940
20	157.67	0.965	154.50	0.960	258.30	0.940	257.32	0.960
30	171.84	0.978	169.32	0.975	262.28	0.979	263.90	0.977
40	189.68	0.980	188.04	0.977	266.32	0.985	268.08	0.983
50	201.99	0.976	200.89	0.973	276.89	0.987	279.14	0.986
60	211.12	0.959	210.41	0.955	282.33	0.991	284.80	0.990
70	198.59	0.944	197.15	0.940	282.06	0.990	284.45	0.990
80	183.26	0.952	180.90	0.945	283.81	0.990	286.22	0.990
90	192.96	0.957	182.68	0.950	278.81	0.990	280.86	0.990
Aver.	174.97		171.80		267.34		269.07	

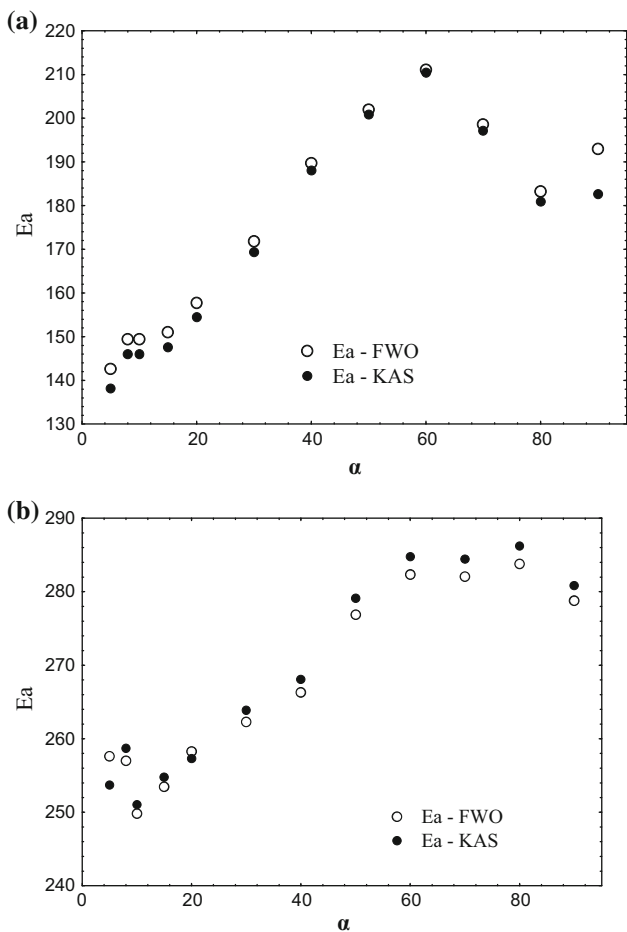


Fig. 4 Apparent activation energy calculated via“iso-conversional” (model free) FWO and KAS method: **a** mixture of HDPE + PP with 5% ZSM-5; **b** mixture of HDPE + PP

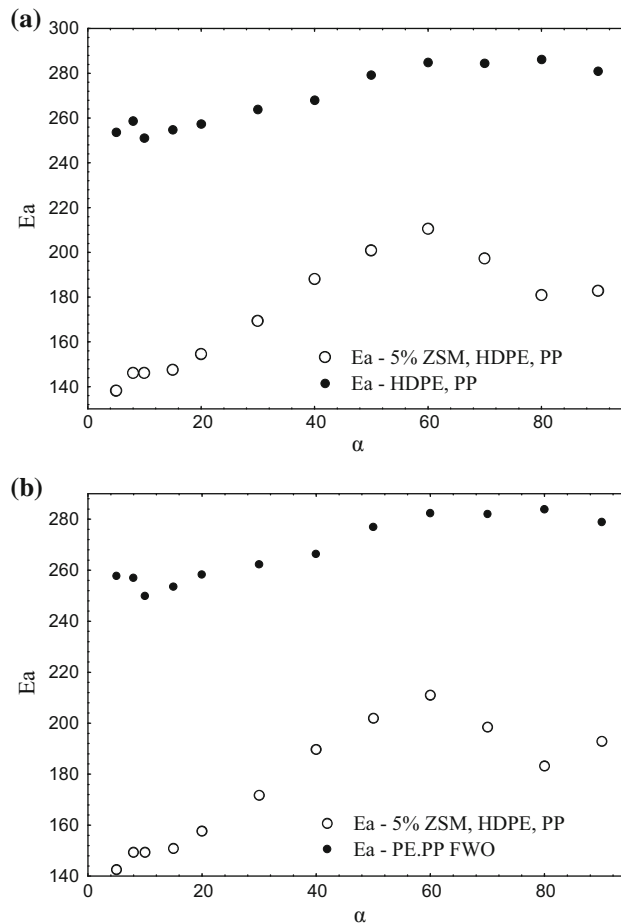


Fig. 5 Difference between apparent activation energy mixture of HDPE + PP with 5% ZSM-5 and mixture of HDPE + PP respectively, calculated via: **a** iso-conversional (model free) KAS method and **b**iso-conversional (model free) FWO method

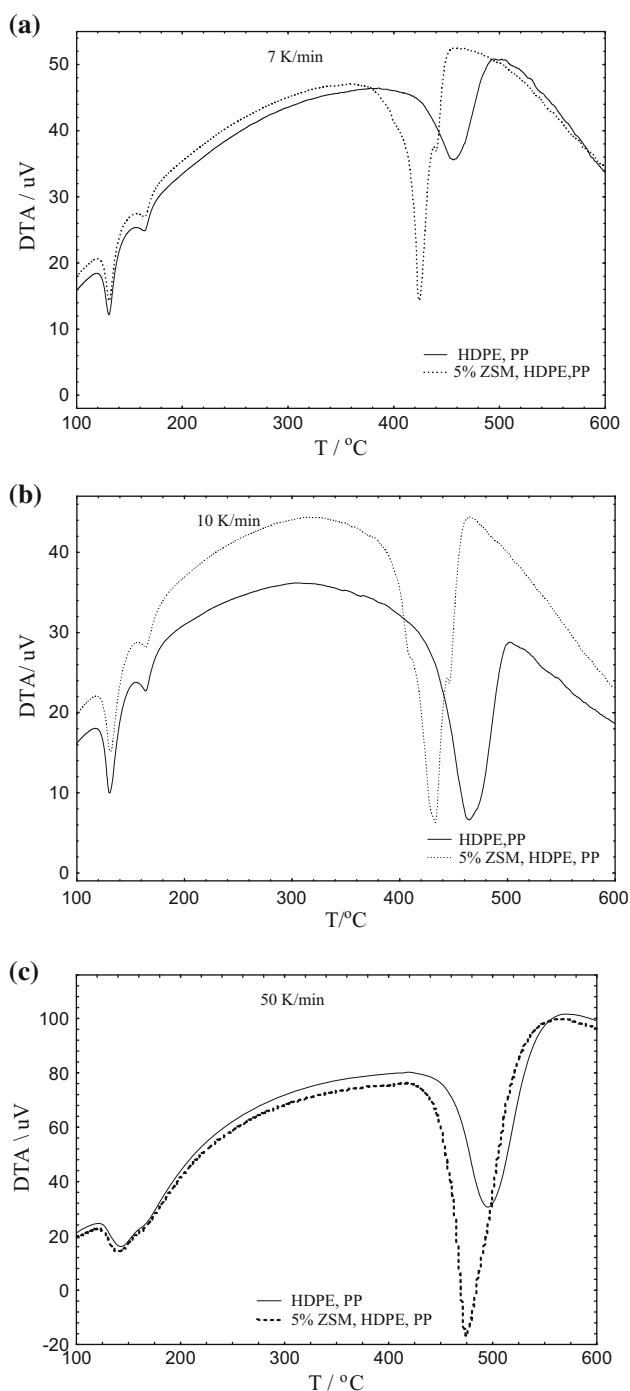


Fig. 6 a, b, c DTA curves of mixture of HDPE + PP with 5% ZSM-5 and mixture of HDPE + PP, respectively, at different heating rate

enabling the reaction to run at lower temperatures. The other significant difference is the occurrence of two endothermic peaks for catalytic cracking process. On (Fig. 6) only DTA curves for chosen heating rates such as $\beta = 7, 10$ and 50 K/min are depicted, which most clearly presents changes in the peaks high and shape.

The first peak might correspond to pre-cracking of the polymer which might take place at the surface of the catalyst.

The second peak is the cracking of species formed during the pre-cracking and that will probably take place in the acid sites inside the zeolite pores (see Fig. 6a, b) [32].

The average values of the activation energy, E_a determined by FWO and KAS methods are similar.

The variations in the obtained values of activation energy using different mathematical methods for analysis of experimental thermogravimetric results should be taken into consideration when kinetics parameters of pyrolysis are compared. FWO and KAS methods gave kinetic results that varied with extent of conversion, and obtained average values of activation energy for the polyolefin mixture are almost identical (267.34 and 269.07 kJ/mol, respectively), both for thermal and for catalytic process. The calculated apparent activation energies for HDPE and PP reported in the literature also vary over a wide range, depending on mathematical method taken for analysis or the nature of initial raw materials. Aboulkas et al. [27] reported activation energy of HDPE degradation 243 ± 10 kJ/mol using FWO and 238 ± 11 kJ/mol for KAS method. Kim [22] using FWO method reported E_a of 262.8 kJ/mol for HDPE and 217 kJ/mol for PP, respectively.

4 Conclusion

Kinetic analysis of thermal and catalytic degradation of waste polyolefin mixture (HDPE+PP) under non-isothermal conditions was carried out using thermogravimetric analysis conducted under nitrogen atmosphere at different heating rates of 3, 5, 7, 10 and 20 K/min. The TGA experiments showed that the heating rate has an important role on the degradation reaction. As the heating rate increases, degradation temperature takes place at higher values. An analysis of non-isothermal data was performed using FWO and KAS methods, and values of 267.34 and 269.07 kJ/mol for E_a were obtained, respectively. The apparent activation energy for degradation of polyolefin mixture decreases considerably with adding of catalyst (174.97 and 171.80 kJ/mol determined by FWO and KAS methods, respectively). Determining the E_a provides valuable information to further design optimum pyrolysis regimes.

References

1. Plastic-The facts 2013; An analysis of European plastic latest production, demand and waste data, Plastic Europa (2013)
2. Standard guide for development of ASTM standards relating to recycling and use of recycled plastics (2000)
3. Feng, G.: Pyrolysis of Waste Plastics into Fuels. A Thesis, University of Canterbury (2010)

4. Buğçe, A.: Synthesis of mesoporous catalysts and their performance in pyrolysis of polyethylene, A Thesis, Middle East Technical University (2010)
5. Marcilla, A.; Beltra'n, M.I.; Navarro, R.: Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **86**, 14–21 (2009)
6. Mosio-Mosiewski, J.; Warzala, M.; Morawski, I.; Dobrzanski, T.: High-pressure catalytic and thermal cracking of polyethylene. *Fuel Process. Technol.* **88**, 359–364 (2007)
7. Ademiluyi, T.; Adebayo, T.A.: Fuel gases from pyrolysis of waste polyethylene sachets. *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* **11**, 21–26 (2007)
8. Sarker, M.; Rashid, M.M.; Rahman, M.S.; Molla, M.: Fractional distillation process utilized to produce light fractional fuel from low density polyethylene (LDPE) waste plastic. *Open Fuels Energy Sci. J.* **5**, 39–46 (2012)
9. Berruoco, C.; Ceamanos, J.; Esperanza, E.; Mastral, J.F.: Experimental study of co-pyrolysis of polyethylene/sawdust mixtures. *Thermal Sci.* **8**, 65–80 (2004)
10. Kim, J.S.: Pyrolysis of plastic waste using the non-catalytic hamburger-process and the catalytic process using the cyclized-spheres-reactor. *Environ. Eng.* **9**, 31–37 (2004)
11. Sodero, S.F.; Berruti, F.; Behie, L.A.: Ultraprolytic cracking of polyethylene—a high yield recycling method 1996. *Chem. Eng. Sci.* **51**, 2805–2810 (1996)
12. Serrano, D.P.; Aguado, J.; Escola, J.M.; Garagorri, E.: Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **58–59**, 789–801 (2000)
13. Kumar, S.; Panda, A.K.; Singh, R.K.: A review on tertiary recycling of high density polyethylene to fuel. *Resour. Conserv. Recycl.* **55**(11), 893–910 (2011)
14. Li, Y.-H.; Yen, H.Y.: Fluidized bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons. *Polymer Degrad. Stab.* **89**, 101–108 (2005)
15. Turn, S.R.: *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*. McGraw-Hill, New York (1994)
16. Park, J.W.; Oh, S.C.; Lee, H.P.; Kim, H.T.; Kyong, O.Yo.: A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method. *Polymer Degrad. Stabil.* **67**, 535–540 (2000)
17. Zelic, J.; Ugrina, L.; Jozic, D.: Application of thermal methods in the chemistry of cement: kinetic analysis of portlandite from non-isothermal thermogravimetric data. In: *First International Proficiency Testing Conference*. Romania, 11.10–13.10 (2007)
18. Das, S.: Pyrolysis and catalytic cracking of municipal plastic waste for recovery of gasoline range hydrocarbons. A Thesis, National Institute of Technology, Rourkela, (2007)
19. Characterization of polymers using TGA, Application note, PerkinElmer, Inc., (2011)
20. Aigbodion, V.S.; Hassan, S.B.; Atuanya, C.U.: Kinetics of isothermal degradation studies by thermogravimetric data: effect of orange peels ash on thermal properties of high density polyethylene (HDPE). *J. Mater. Environ. Sci.* **3**, 1027–1036 (2012)
21. Kayacan, I.; Doğan, Ö.M.: Pyrolysis of low and high density polyethylene. part I: non-isothermal pyrolysis kinetics. *Energy Sources A* **30**, 385–391 (2008)
22. Kim, H.T.; Cheon, O.S.: Pyrolysis of thermal degradation of waste polypropylene and high - density polyethylene. *J. Ind. Eng. Chem.* **11**, 648–656 (2005)
23. Araújo, D.; Costa, L.; Geraldo, J.A.; Filho, P.; Embiruçu, M.; Marcelo, J.B.: Kinetics of catalytic degradation of polyethylene over HALMCM-41, 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Brasil, Costa Verde 14.08–18.08. (2005)
24. Rantucha, P.; Kačíková, D.; Nagypál, B.: Investigation of activation energy of polypropylene composite thermo-oxidation by model-free methods. *Eur. J. Environ. Saf. Sci.* **2**, 12–18 (2014)
25. Arkhangel'skii, I.V.; Dunaev, A.V.; Makarenko, I.V.: *Non-Isothermal Kinetic Methods. Workbook and Laboratory Manual*, Berlin (2013)
26. Aboulkas, A.; El Harfi, K.: Study of the kinetics and mechanisms of thermal decomposition of Moroccan Tarfaya oil shale and its kerogen. *Oil Shale* **25**, 426–443 (2008)
27. Aboulkas, A.; El Harfi, K.; Bouadili, A.El; Benchana, M.; Mokhlisse, A.; Outzourit, A.: Kinetics of co-pyrolysis of tarfaya (morocco) oil shale with high-density polyethylene. *Oil Shale* **24**, 15–33 (2007)
28. Roy, P.K.; Surekha, P.; Rajagopal, C.; Choudhary, V.: Thermal degradation studies of LDPE containing cobalt stearate as pro-oxidant. *Express Polymer Lett.* **1**, 208–216 (2007)
29. *Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry* ASTM International, PA 19428-2959. United States
30. Ofoma, I.: *Catalytic pyrolysis of polyolefins*. A Thesis. Georgia Institute of Technology (2006)
31. Malek, J.: The kinetic-analysis of non-isothermal data. *Thermochim. Acta* **200**, 257–269 (1992)
32. Jaškiewicz, M.A.: *Production of Liquid Fuels from Recycled Plastics using Acidic HNaY Catalyst*. A thesis, Universida de Técnica de Lisboa (2011)



EVALUATION OF DENSITY AND VISCOSITY OF BLENDS OF WASTE PLASTIC PYROLYSIS OIL AND COMMERCIAL DIESEL FUEL

K. MITEVA^{a*}, S. ALEKSOVSKI^a, G. BOGOEVA-GACEVA^{a,b},
D. DIMITROVSKI^c

^a*Faculty of Technology and Metallurgy, 'Ss Cyril and Methodius' University in Skopje, P.O. Box 580, 1001 Skopje, FYR Macedonia*

^b*Research Centre for Environment and Materials, Macedonian Academy of Sciences and Arts, 2 Krste Misirkov Street, 1000 Skopje, FYR Macedonia*

^c*Faculty of Mechanical Engineering, 'Ss. Cyril and Methodius' University in Skopje, Skopje, FYR Macedonia*

*E-mail: karmina@tmf.ukim.edu.mk; slavcho@tmf.ukim.edu.mk;
gordana@tmf.ukim.edu; mkdame.dimitrovski@mf.edu.mk*

Abstract. The aim of this study is evaluation of density and viscosity of blends obtained with mixing commercially diesel fuel and condensed liquid fraction produced by pyrolysis of waste polyolefin mixture. The blends of pyrolysis oil with diesel fuel were at ratios of 1, 3, 6, 10, 20, 40, 50 and 75% on a volume basis. The pyrolysis oil was obtained with catalytic cracking of waste plastic mixture of high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) in the presence of Al_2O_3 and opalised silica tuff as catalysts in a semi-batch reactor. It was characterised using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The properties of blends were compared with the properties of commercially diesel fuel. There is excellent agreement between the measured values of density and viscosity with estimated values proposed by empirical equations.

Keywords: pyrolysis, oil blends, density, viscosity, empirical equations.

AIMS AND BACKGROUND

The purpose of this paper is characterisation of the blends obtained by mixing of alternative fuel from catalytic pyrolysis of waste polyolefin mixture with commercial diesel fuel. Produced diesel was characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The further objective was preparation of blends of diesel with varying proportions of waste plastic oil. The properties of blends were compared with the properties of commercially diesel fuel.

The energy crisis and environmental degradation are the main problems in the present days due to growing population and rapid industrialisation¹. The plastic waste rapidly increased because plastics have become an indispensable part in our

* For correspondence.

daily life. One of the main drawback of plastic waste is its non-biodegradability. To overcome environmental problems plastic waste is disposed on landfills, incinerated or recycled. The land filling or the incineration can not solve the problem of wastes in a long term because the safe depots are expensive, and the incineration increase the production of harmful and greenhouse gases, e.g. NO_x , SO_x , CO_x , etc.²

The plastic waste can be converted into useful fuel by thermal degradation under controlled conditions (pyrolysis). Various technologies for the conversion of waste to useful products have attracted research in the area of thermal degradation^{3,4}. The pyrolysis has many advantages because of its simplicity, low pressure operation, negligible waste product and high conversion efficiency. According to many researches, obtained waste plastic oils can be used as alternative fuel, for example, diesel, gasoline and fuel oil⁵. Two degradation methods have been used for production of liquid or gas fuels, non-catalytic and catalytic thermal degradation of waste plastics. Catalytic thermal degradation improves the quality of obtained liquid products, forms hydrocarbon products in the motor fuel boiling point range, avoiding the need for extra upgrading process steps^{6,7}. The obtained pyrolytic oils are complex mixture of C_5 - C_{20} organic compounds and their properties (chemical and physical) are highly dependent on the raw waste material⁸. All marketable fuels, alternative or conventional, require to achieve certain fuel standard, developed by the European Committee for Standardisation (CEN). Blending allows the adjustment of fuel properties, therefore blending of alternative diesel fuels with conventional diesel is often made in order to achieve the required EU standards⁹.

The effects of waste plastic oil blends with diesel on a diesel engine have been studying by Pratoomyod et al.⁵, and they found that the test blends can be directly used in a diesel engine, although the consumption of waste fuel was higher than native diesel. It has been already confirmed that blending of waste-diesel with regular diesel has significant effect on the properties of the resulting fuel blend. The results of Murphy et al.¹⁰ have shown that kinematic viscosity and density of the blends decrease by increasing the waste plastic diesel content in the blend.

EXPERIMENTAL

Materials. The polymer used in this work was re-granulated waste polyolefin mixture (pellets 5 mm) consisted of high density polyethylene (70%) and polypropylene (30%) (Ref. 11). The catalyst employed in production of fuel oil was purchased aluminum oxide (Al_2O_3) mixed with metal particles and natural opalised silica tuff. The pelletised catalyst (5 mm) of Al_2O_3 has specific surface area (400 m^2/g) and the opalised silica tuff catalyst has specific surface 39.3 m^2/g . The commercially diesel fuel used for blending was purchased from petrol pump of A.D. Makpetrol.

Experimental setup. The degradation experiment of waste polyolefin mixture in the presence of Al_2O_3 catalysts was carried out in a batch reactor. A temperature PID

controller was used to control the temperature and to maintain the constant heating rate 10°C/min in the reactor. The reactor was charged with plastic waste sample and mix of catalysts 2:1:1 plastic to catalysts ratio. The vapors from the reactor were collected into two separators at constant temperatures. The first separator was maintained at 70°C to prevent wax formation by immediate condensation, while the second condenser was kept at 0°C to condense low boiling point hydrocarbons. The second selected fraction from the first separator (diesel fraction) was blended with purchased commercial diesel fuel at different ratios: 1, 3, 6, 10, 20, 40, 50 and 75% on a volume basis.

The EN 590 standard required specific test methods and procedures in the testing of fuel. The standard test method EN 3104:1996 was followed and its requirement is use of a u-tube viscometer for the measurements of viscosity¹². The specified temperature for testing the viscosity of fuel samples is 40°C, so the water bath temperature was set according to requirements. The measurements of blends density were performed at 15 and 20°C by using the Anton Paar (DMA 35N) density meter.

RESULTS AND DISCUSSION

Density and viscosity are very important fuel properties for the diesel engine. These are highly temperature sensitive and important physical parameters.

Viscosity, affects the atomisation of a fuel upon injection into the combustion chamber and the transport resistance in the fuel injection systems^{13,14}, especially having in mind modern high pressure systems and the extremely small injector needles with multiple inlets, and ultimately it affects the formation of engine deposits. Higher viscosity can be solved by pre-heating the fuel upon entering the high pressure injection system. Other issue that can occur is using diesel with higher viscosity in M-combustion, where the engine cylinder must be preheated before the start of the engine. In this type of combustion higher fuel density can affect the carbon deposits in the chamber and PM emission¹⁵ from the engine in the first minutes of engine work until reaching optimum temperature for M-combustion.

In this study a temperature dependence of density and viscosity are analysed. Model parameters of empirical mathematical models were also determined.

Density measurements. The density can be determined according to the European standard test methods, EN 12185 or EN 3675 and American standard test methods, ASTM D287 or ASTM D1298. This parameter is important for general inspection of the fuel and check for the presence of contaminants, also for consistency and good fuel economy and its higher values leads to more power and more smoke¹³. The density of the diesel fuel, the obtained pyrolytic oil fuel and its blends, was determined using the standard test method EN 3675. The experimental data were correlated using empirical linear equation obtained from regression analysis. The

mathematical expression of the equation as a function of the diesel fraction was given as:

$$\rho = Ax + B \quad (1)$$

where ρ is the density expressed in g/cm^3 ; x – the quantity of pyrolytic oil fuel fraction in blends; A and B – regression coefficients (A is a slope of the line and B – the intercept). Obtained regression coefficients are: $A = -0.0003$ for both temperatures and $B = 0.8220$ (0.8184) for 15°C (20°C).

The results of the experiments are given in Table 1, which represents a summary of the most relevant parameters, related to fitting density and volume fraction measurements, using equation (1). Obtained results clearly show that the density of commercial diesel fuel is slightly higher than the density of the obtained pyrolytic oil and their blends. The same finding was observed by Lee et al.¹⁶ Estimation of calculated and experimental values, using the empirical model, show excellent agreement and can be adjusted by means of a straight line, resulting in significant statistics outcomes. There was a linear increase in density with increasing the ratio of commercial diesel fuel in blends (Fig. 1).

Table 1. Calculated and measured density values of pyrolytic oil fuel blends at 15 and 20°C

Oil (%)	$\rho_{15(\text{exp.})}$ (g/cm^3)	$\rho_{15(\text{calc.})}$ (g/cm^3)	R^2	$\rho_{20(\text{exp.})}$ (g/cm^3)	$\rho_{20(\text{calc.})}$ (g/cm^3)	R^2
100	0.7900	0.822237	1.03E-03	(g/cm^3)	0.818636	1.01E-03
90	0.7962	0.822239	6.78E-04	0.7920	0.818637	7.10E-04
75	0.8009	0.822241	4.55E-04?	0.7978	0.818639	4.34E-04
50	0.8085	0.822243	1.89E-04	0.8049	0.818642	1.89E-04
40	0.8115	0.822243	1.15E-04	0.8077	0.818642	1.20E-04
30	0.8141	0.822244	6.63E-05	0.8106	0.818643	6.47E-05
20	0.8164	0.822245	3.42E-05	0.8128	0.818643	3.42E-05
10	0.8188	0.822246	1.19E-05	0.8153	0.818645	1.12E-05
6	0.8200	0.822246	5.04E-06	0.8163	0.818644	5.50E-06
3	0.8206	0.822246	2.71E-06	0.8170	0.818645	2.72E-06
1	0.8208	0.822246	2.09E-06	0.8172	0.818645	2.09E-06
0	0.8212	0.822246	1.09E-06	0.8176	0.818645	1.10E-06
Σ			2.60E-03			2.58E-03

The results confirm that density of obtained pure pyrolytic oil and the blends is slightly less than the minimum value ($\rho = 0.820 \text{ g/cm}^3$) of the diesel fuel according ASTM D287 or ASTM D1298 and EN 3675 or EN 12185 standard^{10,13}. Obviously, the obtained pyrolytic oil is the lightest (first) diesel fraction – kerosene with density $0.78\text{--}0.81 \text{ g/cm}^3$. This oil can be used for mixing with heavier diesel fraction, like diesel, with density around 0.85 g/cm^3 in order to obtain diesel fuel with lower density. Such kind of blends could be used in winter, when the

temperatures are low, and the density of diesel fuel would be around 0.82 g/cm³, which is the minimum specified value (according ASTM and EN standards) for proper work of the engine. When the raw pyrolysis oil is directly used in diesel engines without any treatments, it would be concerned in terms of the lubricity in the fuel delivery and the injection system of diesel engines¹⁴.

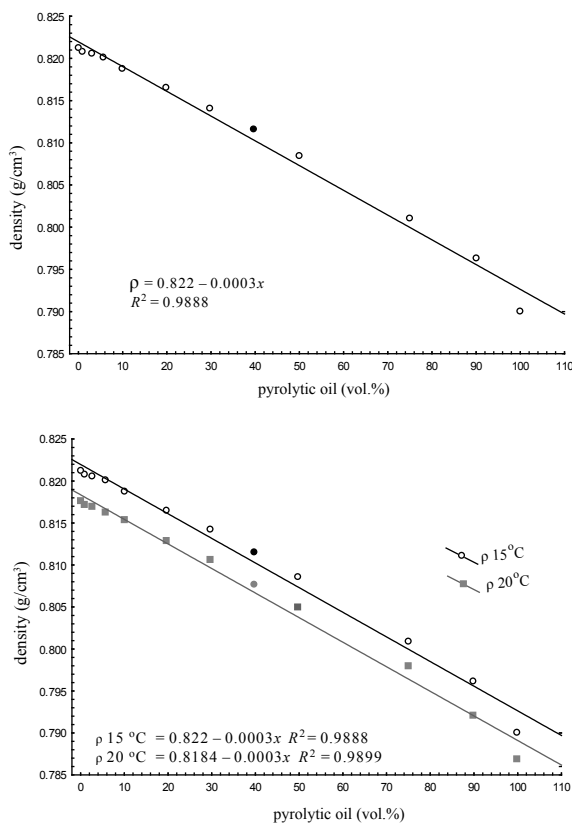


Fig. 1. Density of pyrolytic oil – diesel fuel blends

Viscosity measurements. Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity is usually performed by EN ISO 3104:1996 or ASTM D445. The limits for viscosity of fuel ensures that it will flow easy during cold starting, and a minimum limit is often specified to avoid the possibility of a serious power loss at high temperatures¹³.

Estimation of viscosity of liquid hydrocarbons and petroleum mixtures at various temperatures was done by Riazi and Al-Otaibi¹⁷, and they developed equation which includes values of molecular weight, specific gravity, boiling temperature and refractive index of compounds. The tests measurements for kinematic viscosity

were performed at 40°C and repeated two times (Table 2). The average value was taken as representative value. The linear equation does not fit the data well. The experimental data were correlated as a function of pyrolytic oil fraction by the empirical second order equation (2). The mathematical expression of the equation as a function of the pyrolytic oil fraction was given as:

$$v = Ax^2 + Bx + C \quad (2)$$

where v is the kinematic viscosity (mm^2/s); A, B, C – coefficients, and x – the pyrolytic oil fraction. The coefficients of the equation were obtained with the regression analysis are: $A = -3.00 \text{ E-}56$, $B = -0.0014$ and $C = 1.5948$. The viscosity of diesel fuel is higher than the viscosity of the obtained pyrolytic oil and its blends. The blending of alternative pyrolytic fuel with conventional diesel, as it was expected, has measurable effect on viscosity. The obtained value of kinematics viscosity for the commercial diesel is $v = 1.5882 \text{ (mm}^2/\text{s)}$ at 40°C and it is lower than viscosity of pyrolytic fuel, $v = 1.1885 \text{ (mm}^2/\text{s)}$ (Table 2).

Table 2. Calculated and measured viscosity values of pyrolytic oil fuel blends at 40°C

Oil (%)	$v_{\text{exp.}}$ (mm^2/s)	$v_{\text{calc.}}$ (mm^2/s)	R^2
100	1.1885	1.1548	1.13E-03
90	1.2403	1.2258	2.12E-04
75	1.2880	1.3210	1.09E-03
50	1.4648	1.4498	2.25E-04
40	1.5125	1.4908	4.70E-04
30	1.5182	1.5258	5.83E-05
20	1.5783	1.5548	5.54E-04
10	1.5643	1.5778	1.81E-04
6	1.5954	1.5853	1.01E-04
3	1.5882	1.5903	4.61E-06
1	1.5882	1.5934	2.69E-05
0	1.5882	1.5948	4.38E-05
Σ		1.1548	4.11E-03

As the amount of pyrolytic oil fraction decrease, the viscosity of the blends also decreases (Fig. 2). It should be mentioned that the presence of small amount of pyrolytic fraction, below (20%) in diesel fuel have not significant influence on the viscosity.

As evident from the graph, a polynomial relationship is a good fit for the observed data. There is a good agreement for the viscosity between the experimental and estimated values for each blend. The final kinematic viscosity results obtained from the experimental measurements (Table 2) shows that some of blends, containing above 40% pyrolytic oil, are not within the range of requirements of EN 590

and ASTM D445 for valuable ‘winter diesel fuel’, which should has a minimum viscosity value specified by these standards ($\nu = 2 \text{ mm}^2/\text{s}$).

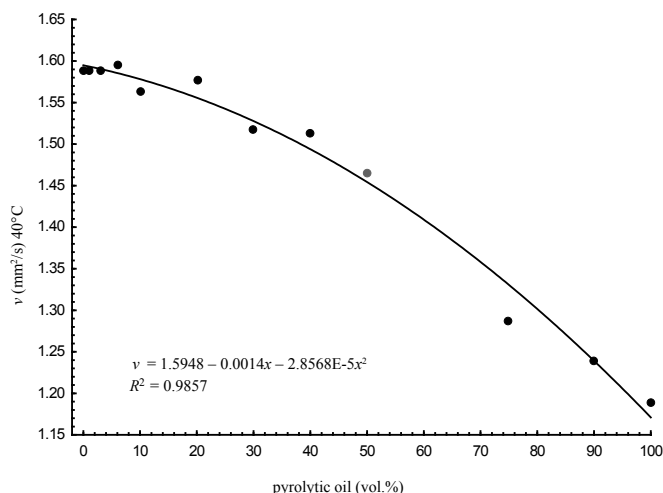


Fig. 2. Viscosity of pyrolytic oil–diesel fuel blends at 40°C

Characterisation of pyrolytic oil using FT-IR. The characterisation of obtained pyrolytic oil was done using a spectrophotometer model Nicolet 6700. FT-IR is an important analysis technique and detection of various characteristic functional groups present in pyrolytic oil is done.

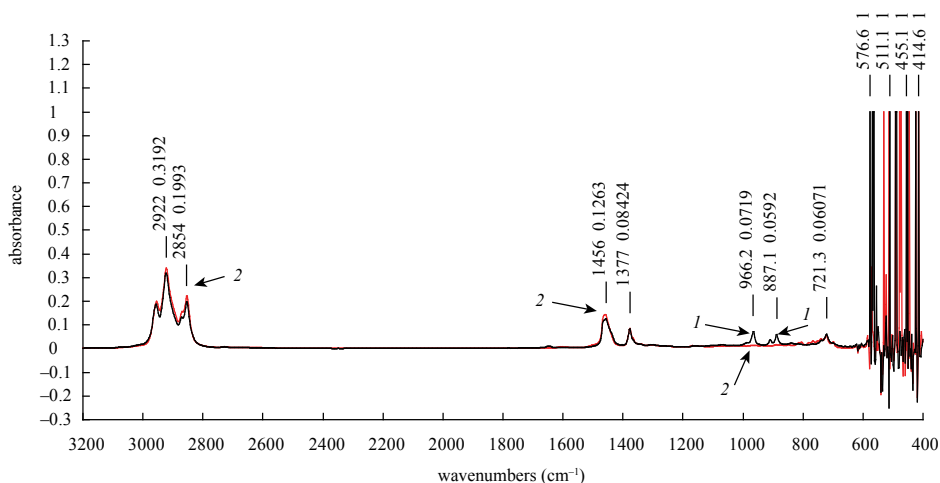


Fig. 3. FTIR spectrum of pyrolytic oil (1) and commercial diesel (2)

Figure 3 shows the FTIR spectra of oil sample obtained by catalytic pyrolysis of waste mixture of HDPE and PP (the black line) and of commercial diesel (the red line). Commercial diesel fuel has many functional groups similarities with laboratory obtained fuel. In FTIR spectra of pyrolytic oil there are two additional bands in the range 800–1000 cm^{-1} , which are characteristic for alkenes with $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ and $\text{HC}=\text{CH}$ -trans functional groups (Table 3). Thus the band at 966.2 cm^{-1} originate from trans bi-substituted alkene, the one at 887.1 cm^{-1} – germinal bi-substituted alkene or sometimes meta-bi-substituted aromatic compounds in the range of 880–890 cm^{-1} , and finally at 721.3 cm^{-1} – (cis) bi-substituted alkene. The results derived from FTIR spectra and summarized in Table 3 show the presence of mostly alkanes and alkenes in both fuels. It can be concluded that they have similar fingerprint, which suggests that the fuels are of a good quality. The obtained results were consistent with the results reported by many researchers^{18,19}.

Table 3. FTIR bands assignment of waste HDPE/PP pyrolytic oil and diesel fuel

Wave number (cm^{-1})	Frequency of wave-length (cm^{-1})	Type of vibration	Nature of functional group	Group name
2956.1	3000–2850	C–H stretch	alkanes	C–CH ₃
2922	3000–2850	C–H stretch	alkanes	C–CH ₃
2854	3000–2850	C–H stretch	alkanes	C–CH ₃
1456	1470–1450	C–H bend	alkanes	CH ₃ /CH ₂
1377	1380–1590	C–H bend	alkanes	CH ₃
966.2	1000–650	=C–H bend	alkenes	CH=CH-trans
887.1	880–900	C=C Stretch	alkenes	C=CH ₂
721.3	675–730	C–H rock band	alkene	–CH=CH–(cis)

Using ASTM distillation, the obtained pyrolytic oil was quantitatively and qualitatively characterised by n-d-M method. The most common compounds in oil are paraffin 78% and aromatic 22%. The quantity of naphthenic is minor, only 3%. The obtained pyrolytic oil did not contain sulphur.

CONCLUSIONS

The purpose of this study was comparative characterisation of the oil obtained by pyrolysis of waste plastics and commercial diesel fuel, as well as of the blends of these two fuels. From the results, the following conclusions can be drawn:

1. The viscosity of the blends decrease with increasing of the pyrolytic oil fraction.
2. The linear equation for prediction of density as function of vol.% of pyrolytic oil is used for estimation of calculated and experimental values. The model show excellent agreement with maximum absolute error of 0.0026.

3. A second-degree empirical equation is used for fitting experimental data of viscosity measurements of the blends. A polynomial relationship fits the experimental data very good. The results have shown that density and viscosity of obtained pure pyrolytic oil and the blends are slightly lower than the minimum value of the diesel fuel according ASTM and EN 590 standards. Therefore, this pyrolytic oil, as the lightest (first) diesel fraction – kerosene, can be used for mixing with heavier diesel fraction, in order obtaining diesel with lower density and viscosity. These blends could be used in winter in order to get ‘winter diesel fuel’ which has minimum viscosity and density values specified with EN and ASTM standards.

4. The results of FTIR analysis of both oils have shown similar fingerprint and mostly the presence of alkanes and alkenes in their compositions.

REFERENCES

1. M. R. WÄCHTER, I. IONEL, A. NEGREA: New Concept for Landfill Disposal of Municipal Solid Waste Incineration Residues. *J Environ Prot Ecol*, **14** (3), 947 (2013).
2. A. R. SONGIP, T. MASUDA, H. KUWAHARA, K. HASHIMOTO: Catalytic Reforming of Heavy Oil from Waste Plastics Over Zeolite Catalysts. In: *Proc. of International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals*, Nagoya, August 1993, 22–25.
3. C. VASILE, M. BREBU, Y. SAKATA, H. PAKDEL, C. ROY, R. MIRANDA: Solid Waste Treatment by Pyrolysis Methods. *J Environ Prot Ecol*, **3** (1), 230 (2002).
4. D. S. ACHILIAS, P. MEGALOKONOMOS, G. P. KARAYANNIDIS: Current Trends in Chemical Recycling of Polyolefins. *J Environ Prot Ecol*, **7** (2), 407 (2006).
5. J. PRATOOMYOD, K. LAOHALIDANOND: Performance and Emission Evaluation of Blends of Diesel Fuel with Waste Plastic Oil in a Diesel Engine. *Int J Eng Sci Innov Technol*, **2** (2), 57 (2013).
6. M. ARTETXE, G. LOPEZ, M. AMUTIO, G. ELORDI, J. BILBAO, M. OLAZAR: Light Olefins from HDPE Cracking in a Two-step Thermal and Catalytic Process. *Chem Eng J*, **207** (1), 27 (2012).
7. J. AGUADO, D. P. SERRANO, J. M. ESCOLA: Fuels from Waste Plastics by Thermal and Catalytic Process: a Review. *Ind Eng Chem Res*, **47** (21), 7982 (2008).
8. C. WONGKHORSUB, N. CHINDAPRASERT: A Comparison of the Use of Pyrolysis Oils in Diesel Engine. *Energ Power Eng*, **5** (4), 350 (2013).
9. CEN. EN 590:2009 – Automotive Fuels — Diesel — Requirements and Test Methods. B.S. Organisation, 2009.
10. M. FIONNUALA, K. McDONNELL, E. BUTLER, G. DEVLIN: The Evaluation of Viscosity and Density of Blends of Cyn-Diesel Pyrolysis Fuel with Conventional Diesel Fuel in Relation to Compliance with Fuel Specifications EN 590:2009. *Fuel*, **91** (1), 112 (2012).
11. K. MITEVA, S. ALEKSOVSKI, G. BOGOEVA-GACEVA: Non-isothermal Model-free Differential Kinetic Study of Pyrolysis of Waste Polyolefin Mixture. In: *Proc. of the International Conference on Sustainable Development (ICSD)*, Belgrade, November 12–15, 2015.
12. CEN. EN 3104:1996 – Petroleum Products – Transparent and Opaque Liquids – Determination of Kinematic Viscosity and Calculation of Dynamic Viscosity. B.S. Organisation, 1996.
13. Technical Information ASTM D975 Diesel Fuel Specification Test. Syntek Global Inc, 1996, 1–3.
14. P. I. LACEY: The Relationship between Fuel Lubricity and Diesel and Diesel Injection System Wear. Interim Report BFLRF, 1992.
15. R. K. RAJPUT: A Textbook of Internal Combustion Engines. Laxmi Publications, 2005.

16. S. LEEI, K. YOSHIDA, K. YOSHIKAWA: Application of Waste Plastic Pyrolysis Oil in a Direct Injection Diesel Engine: for a Small Scale Non-grid Electrification. *Energy Environ Res*, **5**, (1), 18 (2015).
17. T. BELACHEW, M. RAKESH, G. FENGSHOU, P. NICHOLAS: Prediction Models for Density and Viscosity of Biodiesel and Their Effects on Fuel Supply System in CI Engines. *Renew Energy*, **35** (12), 2752 (2010).
18. S. KUMAR, R. K. SINGH: Recovery of Hydrocarbon Liquid from Waste High Density Polyethylene by Thermal Pyrolysis. *Braz J Chem Eng*, **28** (04), 659 (2011).
19. M. SARKER, M. M. RASHID, M. MOLLA: New Alternative Vehicle Hydrocarbon Liquid Fuels from Municipal Solid Waste Plastics. *J Fundamentals of Renewable Energy and Applications*, **1**, 1 (2011).

Received 8 June 2016

Revised 12 July 2016

Karmina Miteva^{1*}, Slavčo Aleksovski¹,
Gordana Bogoeva-Gaceva^{1,2}

¹Ss "Cyril and Methodius" University in Skopje, Faculty of
Technology and Metallurgy, Skopje, Republic of Macedonia,

²Research Center for Environment and Materials, Macedonian
Academy of Sciences and Arts, Skopje, Macedonia

Scientific paper

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:620.193.4:665.658.6

doi:10.5937/ZasMat1604600M



Zastita Materijala 57 (4)

600 - 604 (2016)

Catalytic pyrolysis of waste plastic into liquid fuel

ABSTRACT

Process of pyrolysis is a thermochemical process conducted at high temperatures and usually in presence of catalysts. Different type of catalysts, natural and synthetic, can be used for conversion of organic wastes into valuable fuels. The aim of this work is conversion of waste polyolefin mixture and production of liquid fuel using mixture of Al_2O_3 and SiO_2 as a catalyst. Waste mixture was pyrolyzed at temperature range 400-550°C and obtained products were liquid fuel, gas and minor solid residue. Under the optimized reaction conditions, the condensed liquid fraction is much larger than the gaseous fraction. Different amounts of catalyst and polyolefin mixture as a feedstock were used. According to the obtained results, the retention time and the percent of SiO_2 in the catalyst mixture have predominant effect on the amount of liquid product. Decreasing the quantity of SiO_2 in the catalyst mixture increased the yield of liquid product. The physical properties of obtained liquid products were characterized and according to the measured values, liquid fuel belongs to light fraction of diesel fuel.

Keywords: Pyrolysis, waste plastic, catalytic conversion, fuel, physical properties.

1. INTRODUCTION

Today, plastics materials are very frequent in daily life and provide a fundamental contribution to our society. The typical distribution of household plastics as a part of the overall solid waste stream is: polyolefins 66.9%, polystyrene 13.3%, PVC 10.3%, PET 5.3% and others 4.2%. Waste plastic ends its lifetime as municipal solid waste on the landfill [1]. Over the world plastic waste has continuously grown in the last decades. Disposal of waste plastics causes serious environmental problems. Thus, plastic waste recycling has been a focus of many researchers in the past few decades. Pyrolysis appears to be promising technic of conversion of solid wastes plastic (SWP) to more usable materials such as gas fuel and/or fuel oil or to high value feedstock for the chemical industry. Degradation of the waste plastic materials, by heating in an inert atmosphere-pyrolysis, is usually

conducted at moderate temperatures between 400-800°C. Obtained products are volatile condensable hydrocarbon oil and a non-condensable high calorific value gas [2]. The dominant components of domestic plastics are rich in carbon and hydrogen so that there is a good possibility for converting waste plastic into liquid fuels [3]. The extent of reaction, oil yield, and its composition depend on the type of plastic and process conditions [4]. Thermal pyrolysis of plastic materials leads to a wide product distribution and requires high degradation temperatures [5]. During the cracking process of long polymer molecules the degradation of polymer chains can be enhanced by applying of various catalysts. The catalytic pyrolysis of plastic wastes gives valuable products similar to diesel and gasoline [6]. The most frequently used catalysts are zeolites and mesoporous materials because of their porous structure and acid properties [7]. In the case of the polyolefin catalytic cracking like HDPE and PP a number of acid porous solids, such as amorphous silica-alumina, zeolites and ordered mesoporous materials, have been used as catalysts [5-7]. The used catalysts have high conversion effect over the

*Corresponding author: Karmina Miteva

E-mail: karminamiteva@gmail.com

Paper received: 20. 06. 2016.

Paper accepted: 27. 08. 2016.

Paper is available on the website:

www.idk.org.rs/journal

plastic wastes at lower temperature and decrease the activation energy [8]. Many researchers studied the catalytic degradation of polymer wastes in the last decades. The addition of catalyst is expected to reduce decomposition temperature and to modify the products. Different types of reactors has been used for pyrolysis of waste plastic like, batch [9] or autoclaves [10] semi-batch [11], screw conveyors or fluidized beds [12] and fixed beds [13], shaft kilns or rotary kilns[14]. Most studies are carried out in beds or batch processes where all products are collected as a single sample, and subsequently analyzed. Often focus of the studies is effect of experimental conditions (reaction temperature and time) on product yield and composition [14,15], but others are focused on characterization of obtained products.

The aim of this work is catalytic conversion of high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) waste mixture into liquid products that could be used as fuel and feedstock for chemical industries. The process of pyrolysis was carried out in the presence of mixture Al_2O_3 and SiO_2 catalysts using a semi-batch reactor. Emphasis will be given to high conversion of waste plastic to liquid products. Different amounts of catalysts and polyolefin mixture were used (Table 1). The physical properties of obtained liquid products also were determinate.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

Waste mixture of polyethylene and polypropylene was used as a raw material. The plastic mixture (75% PE and 25% PP, assigned as RW in further text), was supplied by a plastic recycling company in the form of post-consumer plastic pellets. The samples were re-granulated by manufacturers. The polymer mixture pellets have maximum particle size of 5-6 mm. The melting temperatures of HDPE+PP mixture, as determined by DSC, were 127°C and 163°C, respectively. The purched pelletized catalyst (5mm) of Al_2O_3 (assigned as A in further text) has specific surface

400 m^2/g . The specific surface area of SiO_2 (assigned as S) is 39.3 m^2/g . To remove traces of adsorbed water in SiO_2 and Al_2O_3 , both catalysts were dried at 110°C around 2x3 h before they were used.

2.2 Experimental Setup

All catalytic degradation experiments of waste polyolefin mixture (RW) were carried out in a stainless steel semi-batch reactor with 400 mL volume which was equipped with temperature measurement system. Different amounts of plastic waste mixed with catalyst were placed into a reactor. The reaction system was closed at atmospheric pressure and then the heater was switched on. The pyrolysis was carried out from 18°C to maximum of 550°C for around 3 h. The pyrolytic experiments were carried out under dynamic conditions using 10°C/min heating rate and different retention time on previously set temperature program. The temperature was control using PID (Unitronics V570) temperature controller. The obtained vaporized products from reactor were collected through a deep stainless pipe that reached down to the bottom of the semi-batch reactor afterwards being let out to a system of condensers in order to condense the condensable products. A glass condensers were connected tightly to the reactor to cool the condensing vapors from the reactor. Dynamic of pyrolysis process was monitored by time measuring the volume of collected oil. Obtained liquid products were collected into condensers and then were analyzed. Almost all condensable products were collected at the first condenser. Depending of operating conditions, sometimes in the second condenser was observed occurrence of condensate. The condensed liquid products appear over 410°C.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 depicted the amounts of liquid products obtained for different catalyst ratio and temperature programs. From obtained results the influence of temperature program is evident.

Table 1 - The amounts of liquid products and process conditions

sample No	raw mixture m [g]	raw mix : catalysts (RM : A : S)	liquid oil V condenser 1 [cm^3]	Y [%] condenser 1	PID program
1	30.05	1:1:4.5	29.5	77	1
2	30.01	1:1:4.5	34.5	88	2
3	50.39	2:1:4.5	50	78	1
4	60.22	6:1:1	72	88	2

Figure 1 shows the temperature programs of PID controller. The temperature program No: 1 is

longer than program No: 2 which slower reaches the cracking temperature interval (380°C - 430°C)

according to the previous made TGA analysis [16]. The TGA-DTG analysis showed that maximum weight lost occurred at 430°C and the weight changes start at 310°C to 500°C. The purpose of using two different PID programs was to find out a suitable program for maximum production of liquid product.

From the aforementioned comparison the dependence of obtained liquid yield with retention time at set temperatures in the cracking

temperature interval is evident. A higher liquid yield is obtained using second (No 2) PID temperature program. According to that finding the most important thing is proper choice of PID program. This means a long enough retention time into a cracking temperature interval in order to complete the cracking of long molecules of plastic polymer to smaller molecules of hydrocarbons with range of C5-C16 (the range of petroleum fuels, diesel and gasoline).

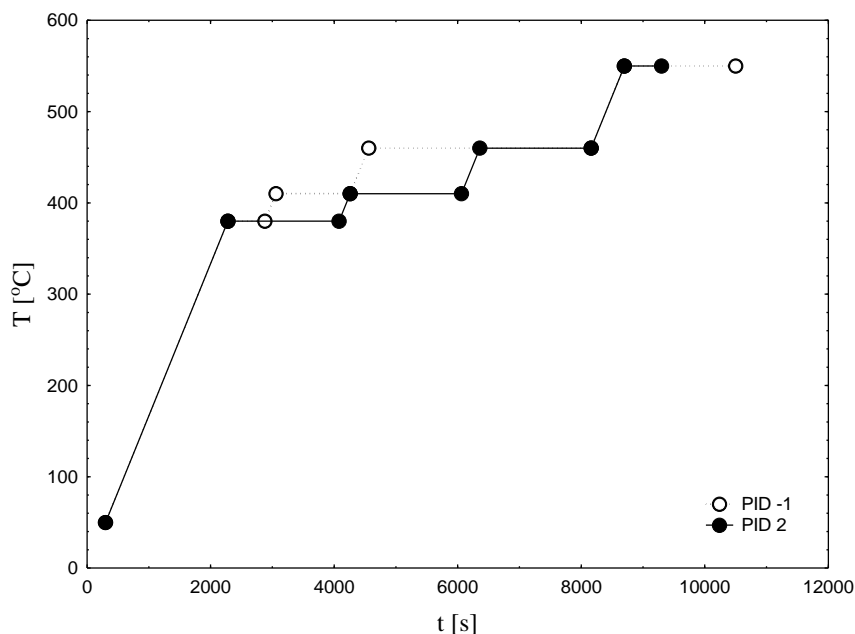


Figure 1 - Temperature program of PID controller

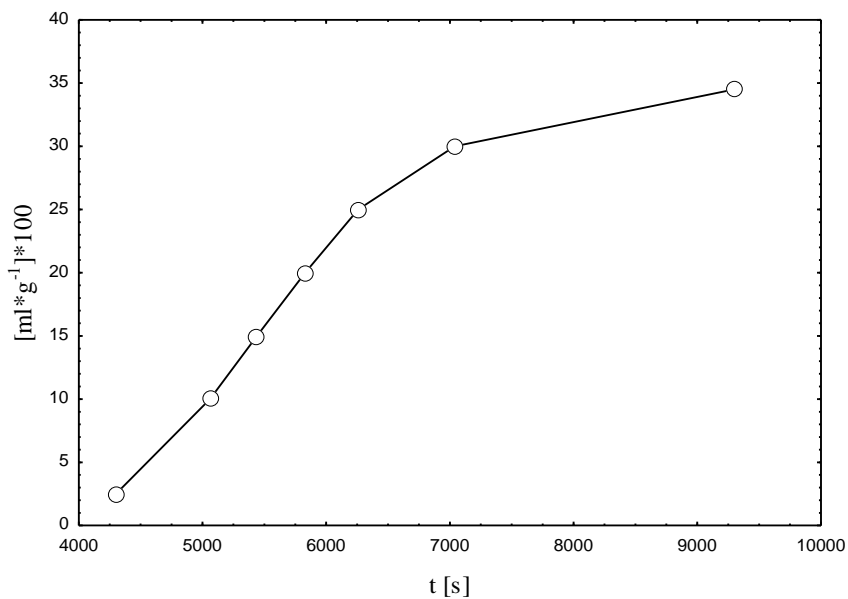
The same finding is observed for samples when the initial mass increase but the liquid yield decreased if it is the first PID program. The liquid yield is higher for samples which are decomposed using the second temperature program regardless of initial mass of sample or catalyst (Table 1). Even so reduction of mass of catalyst and the increases of initial mass of samples have no effect on the obtained liquid yield if second temperature program is chosen (sample No 4). The whole retention time of sample in the reactor is very important and it has

great influence on the final liquid yield. It is confirmed that longer retention time at few lower temperatures (380°C and 410°C) before the vapors starts exhausted from the reactor at 430°C gives higher liquid yield. The time and temperature dependence of the product yield for sample No 2, as a representative sample, using PID-2 temperature program is depict on Figure 2-a and 2-b.

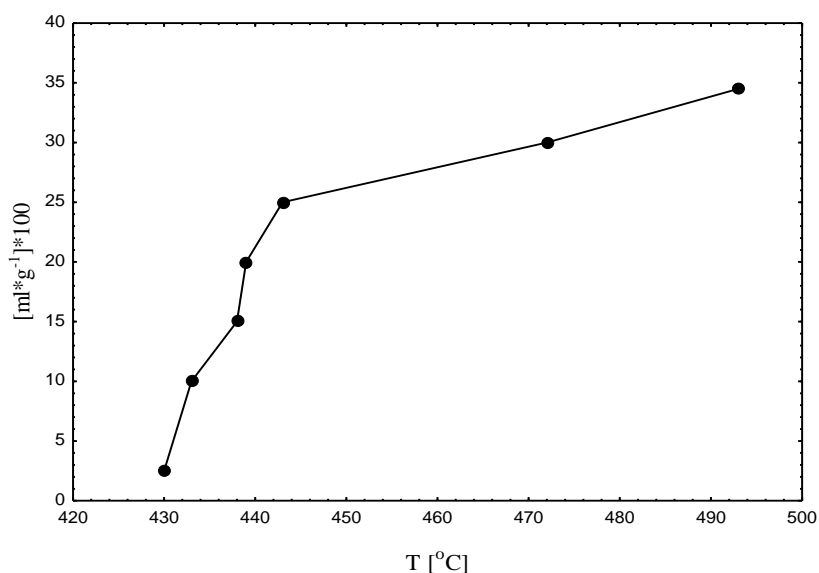
Some of physical properties of oil sample measured according to specified ASTM test method are shown in Table 2.

Table 2 - Physical properties of HDPE and PP pyrolytic oil

Sample, No	viscosity at 40°C, [mm ² /s]	density at 20°C [g/cm ³]	aniline point, [°C]	index of refraction
1	1.0734	0.7762	63.5	1.4408
2	0.8335	0.7694	63	1.4407
3	1.2099	0.7800	65	1.4451
4-I	0.8418	0.7661	63	1.4349
4-II	0.9402	0.7775	61	1.4436



2a



2b

Figure 2 - Influence of: a- reaction time; b- reaction temperature, on the yield of liquid fuel for sample No 2, as a representative sample, using PID 2 temperature program

From above observation, it is clear that the waste plastic is able to give the liquid products which are with the same values of physical parameters as gasoline or kerosene fuels. The operating conditions are related with physical properties of obtained liquid fuel. As we can see from Table 2 the lower values of all physical properties was measured for samples 2 and 4 produced using second temperature program, which confirms the previous conclusion about temperature program and retention time. Also, these results confirm that different PID programs give various products, gasoline or diesel fractions. According to density results, samples 2 and 4 (4-1, first fraction of sample) are in the ultimate gasoline range ($\rho=0.71-0.77\text{g/cm}^3$) and samples 1 and 3 are

in range of kerosene ($0.78-0.82\text{g/cm}^3$). Other measured values of the rest physical properties are close to each other and belong in kerosene range. Therefore it can be concluded that obtained liquid fuels are first diesel fraction - kerosene.

4. CONCLUSION

From this research work, it is clear that the waste plastic is able to give the high yield (77-88%) of liquid product by using semi-batch reactor. The produced oil product easily can be fractionated into gasoline, petrol or kerosene. The employed mixture of Al_2O_3 and SiO_2 as a catalyst successfully converts waste plastic into liquid fuel. Higher yield of liquid products was obtained for the temperature above 430°C . The fuel oil formation is greatly

affected by the proper choice of PID program, a long enough retention time at previously determinate cracking temperature interval. Physical properties and yield of obtained liquid fuel are related with the operating conditions. Measured physical properties indicate that liquid fuels represent the first diesel fraction - kerosene.

5. REFERENCES

- [1] W.Kaminsky, I.Nuñez Zorriquetta (2007) Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 368–374.
- [2] S.A.Ammar, D.A.Sawsan Shubar (2008) Pyrolysis of high-density polyethylene for the production of fuel-like liquid hydrocarbon, *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 9 (1), 23-29.
- [3] L.Ballice, M.Yuksel, M.Saglam, R.Reimert, H.Schulz (1998) Classification of volatile products evolved during temperature programmed co-pyrolysis of Turkish oil shales with low density polyethylene, *Fuel*, 77(1-3), 1431–1441.
- [4] M.Sarker., M.M.Rashid, M.S.Rahman (2012) High density polyethylene (HDPE) waste plastic conversion into alternative fuel for heavy vehicles, *Journal of Environmental Research and Development*, 7(1), 1-9.
- [5] R.A.García., D.P.Serrano, D.Otero (2005) Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic-mesoporous materials, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74(1-2), 379-386.
- [6] A.Marcilla, F.Go´mez-Siurana, J.Valde´s (2008) Influence of the temperature on the composition of the coke obtained in the catalytic cracking of low density polyethylene in the presence of USY and HZSM-5 zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 109, 420–428.
- [7] B.W.Wojciechowski, A.Corma (1986) Catalytic cracking catalyst, *Chemistry and Kinetics*, Marcel Dekker, Inc. New York,.
- [8] M.N.Almustapha, M.John Andr´esen (2012) Recovery of valuable chemicals from high density polyethylene (HDPE) polymer: a catalytic approach for plastic waste recycling, *International Journal of Environmental Science and Development*, 3(3), 263-267.
- [9] M.A.Usman, T.O.Alaje, V.I.Ekwueme, T.E.Adekoya (2012) Catalytic degradation of water sachet waste (LPDE) using mesoporous silica kit-6 modified with 12-tungstophosphoric acid, *Petroleum & Coal*, 54 (2), 85-90.
- [10] S.Moinuddin, M.M.Rashid, M.R.Sadikur, M.Molla (2012) A new kind of renewable energy: production of aromatic hydrocarbons naphtha chemical by thermal degradation of polystyrene (PS) waste plastic, *American Journal of Climate Change*, 1, 145-153.
- [11] L.Kyong-Hwan, S.Dae-Hyun, S.Jeong-Kwon (2005) Catalytic degradation of waste-high density polyethylene into liquid product, *Environmental Engineering Research*, 10(2), 54 -61.
- [12] J.S.Kim (2004) Pyrolysis of plastic waste using the non-catalytic hamburg-process and the catalytic process using the cycled-spheres-reactor, *Environmental Engineering Research*, 9(1), 31-37.
- [13] M. Artetxe, G.Lopez, M. Amutio, G.Elordi, J.Bilbao, M.Olazar (2012) Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process, *Chemical Engineering Journal*, 207-208, 27-34.
- [14] D.P.Serrano, J.Aguada, J.M.Escola, E.Garagorri (2001) Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58–59, 89–801.
- [15] S.Moinuddin, M.M.Rashid (2013) Food container waste plastic conversion into fuel, *International Journal of Engineering and Applied Science*, 3(1), 1-7.
- [16] K. Miteva, S.Aleksovski, G.Bogoeva-Gaceva (2015) Kinetic study of pyrolysis of waste polyolefine mixture using integral fitting kinetic model, *ICSD, Belgrade, Serbia, proceedings*, 235-242.

IZVOD

KATALITIČKA PIROLIZA OTPADNE PLASTIKE U TEČNO GORIVO

Proces pirolize je termohemijski postupak koji se izvodi na visokim temperaturama i obično u prisustvo katalizatora. Različite vrste katalizatora, prirodnih i sintetičkih, može se koristiti za konverziju iz organskog otpada u vredna goriva. Cilj ovog rada je konverzija otpada poliolefinske mešavine u proizvodnju tečnih goriva, koristeći mešavinu Al_2O_3 i SiO_2 kao katalizator. Mešavina otpada je podvrgnuta procesu pirolize u temperaturnom opsegu $400-550^\circ C$ i dobijeni proizvodi su tečno gorivo, gas i malo čvrsti ostatak. Pod optimalnim reakcionim uslovima, kondenzovana tečna frakcija je mnogo veća od gasovite frakcije. Korišćene su različite količine katalizatora i poliolefinske mešavine kao sirovine. Prema dobijenim rezultatima, retenciono vreme i procenat SiO_2 u katalizatorskoj smeši imaju dominantan uticaj na iznos tečnog proizvoda. Smanjenje količine SiO_2 u smeši katalizatora povećava prinos tečnog proizvoda. Fizičke osobine dobijenih tečnih proizvoda su okarakterisane po izmerenoj vrednosti. Tečno gorivo spada u lake frakcije dizel goriva.

Ključne reči: piroliza, otpadna plastika, katalitička konverzija, gorivo, fizička svojstva.

Naučni rad

Rad primljen: 20. 06. 2016.

Rad prihvaćen: 27. 08. 2016.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

PRODUCTION OF ALTERNATIVE FUEL FROM WASTE POLYOLEFIN MIXTURE BY THERMAL PYROLYSIS

Karmina Miteva¹, Slavčo Aleksovski¹, Gordana Bogoeva-Gaceva^{1,2}

¹*"Ss. Cyril and Methodius" University in Skopje, Faculty of Technology and Metallurgy, Karpoš II bb, P.O. box 580, 1001 Skopje, Republic of Macedonia*

²*Research Center for Environment and Materials, Macedonian Academy of Sciences and Arts, Krste Misirkov 2, 1000 Skopje, Republic of Macedonia*
karminamiteva@gmail.com

Abstract: Pyrolysis of waste polymers to alternative fuels can be the most promising plastics "recycling" method. During the thermal pyrolysis waste plastic is converted into the liquid, gas and solid fuels. In this study the thermal pyrolysis of polyolefin waste plastic has been investigated in a stainless steel semi-batch reactor in order to produce a high yield of liquid product. The range of temperature was 400°C to 550°C and as a feedstock polyolefin mixture composed of high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) was used. Due to the low heat conductivity of waste plastics, a metal rings are putted into reactor. The amount of raw material was varied during the process of pyrolysis. The main product is a liquid fuel with yield higher than 73%. The obtained results showed that the yield of liquid fuel was dependent on the time of pyrolysis, as well as the amount of raw material. It is probably due to the different retention time of oil vapours into reactor. Characterization of the liquid fuel (density, kinematic viscosity, aniline point and refractive index) was performed using standard test methods.

Key words: thermal pyrolysis; polyolefin waste plastic; liquid fuel; semi-batch reactor; physical properties

ПРОИЗВОДСТВО НА АЛТЕРНАТИВНИ ГОРИВА ОД СМЕСА НА ПОЛИОЛЕФИНСКИ ОТПАД СО ТОПЛИНСКА ПИРОЛИЗА

Апстракт: Пиролизата на полимерен отпад до алтернативни горива може да биде метод кој најмногу ветува при „рециклирање“ на пластиката. Во текот на термичката пиролиза пластичниот отпад се претвора во течност, гас и цврсто гориво. Во оваа студија термичката пиролиза на полиолефински пластичен отпад е испитана во не’рѓосувачки полушаржен челичен реактор со цел добивање висок принос на течен производ. Температурниот интервал се движеше од 400°C до 550°C, а како суровина се користеше полиолефинска смеса составена од полиетилен со висока густина (HDPE) и полипропилен (PP). Поради ниската топлинска спроводливост на пластичниот отпад, во реакторот се ставаат метални прстени. Количината на суровина варира во текот на процесот на пиролиза. Главен производ е течно гориво со висок принос од 73%. Добиените резултати покажуваат дека приносот на течно гориво зависи од времето на пиролиза, како и од количината на суровината. Тоа веројатно се должи на различното време на задржување на парите од горивото во реакторот. Направена е карактеризација на течното гориво (густина, кинематски вискозитет, анилинска точка и индекс на рефракција) со користење на стандардни методи за тестирање.

Клучни зборови: термичка пиролиза; полиолефински пластичен отпад; течни горива; полушаржен реактор; физички својства

INTRODUCTION

Polyethylene and polypropylene are very frequently used polymers and they are present in large

amount in solid waste. Plastic waste can cause severe pollution problems [1]. Thermal or catalytic cracking of waste plastics is one of the possible methods of their utilization. The advantage of

thermal degradation (pyrolysis) of mixed plastics macromolecules in the absence of air compared to combustion is a reduction the volume of product gases by a factor of 5–20 which leads to considerable savings in the gas conditioning equipment [2]. The thermal degradation process at 400°C or higher results in the formation of products which can be used as fuels, gasoline and diesel fuel. [3]. Thermal pyrolysis needs higher temperatures and longer reactive time compared to catalytic pyrolysis. This kind of conversion of polyethylene (PE) and polypropylene (PP) leads to a wide product distribution with poor economic value, which should be further upgraded [4]. The pyrolysis of the polyolefin plastics high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE), polypropylene (PP), yields an oil product consisting mainly of alkenes, alkanes and alkadienes. The gas product consisting of hydrogen, alkanes and alkenes; and negligible char [5, 6]. Many researches proved that pyrolysis of polyolefin has produced only a little char, but the percentage of volatile products is high, so they can be largely converted to liquid oil [7].

In general pyrolysis processes, thermal or catalytic are high energy, endothermic processes [8]. In case of waste plastic mixture comprising polyethylene and polypropylene, thermal degradation proceeds mainly via a random chain scission mechanism to form intermediate species, which are further cracked to produce the final products [9]. Bockhorn et al. using thermal degradation found that formation of higher molecular weight compounds increased in the liquid oil as the temperature increased. They also found a higher yield of paraffins in the isothermal pyrolysis of polyethylene, but they observed that at low temperatures (430°C), the ratio of paraffins to olefins was constant over time, while at higher temperatures (480°C) the mole fraction of paraffins increased with time while that of olefins decreased [10].

The pyrolysis has many advantages because of its simplicity, the low pressure operation, negligible waste product and high conversion efficiency in the order of 83% [11]. A various factors have affected on the process of pyrolysis like temperature, retention time, type of raw material, presence of catalyst, type of reactor and etc. Various technologies have been used for conversion of plastic waste using thermal degradation [12–15]. All pyrolysis experiments were carried out in order to recover valuable products and energy.

The present work reports the results of non-catalyst, thermal cracking of waste mixture of

HDPE and PP. The waste plastic mixture was decomposed in semi-batch stainless steel reactor. A better heat transfer through plastic material in the reactor is provided by metal particles. The amount of raw material was varied during the process of pyrolysis. The main product is a liquid fuel with yield higher than 73%. The obtained results showed that the yield of liquid fuel was dependent on the retention time of pyrolysis, as well as the amount of raw material.

EXPERIMENTAL

Materials

Waste samples of polyethylene and polypropylene were used as raw material in this work and mixture was supplied by a plastic recycling company which was a mixer of 75% PE and 25% PP, (weight) in the form of post-consumer plastic pellets. The samples were re-granulated by manufacturers. The polymer mixture pellets have maximum particle size of 5 – 6 mm. The melting temperature of HDPE+PP mixture, as determined by differential scanning calorimetry (DSC), was 127°C and 163°C, respectively.

Experimental setup

The thermal degradation experiments of waste polyolefin mixture were carried out in a stainless steel semi-batch reactor with 400 ml volume which was equipped with temperature measurement system (Figure 1). A PID (Unitronics V570) temperature controller was used to control the temperature and to maintain the constant heating rate 10°C/min in the reactor. The reactor was charged with different amounts of a sample, from 30 g to 100 g. Metal particles (M) were also added into reactor, mixed with the sample, in order to improve the heat transfer through the plastic sample.

The products of pyrolysis were collected through a deep pipe that reached down to the bottom of the batch reactor afterwards being let out to a system of condensers in order to condense the liquid products. The system of separators was composed of two water glass traps condensers. The first glass was hot trap, and the other glass was cold trap system. The first separator was maintained at 70°C to prevent wax formation by immediate condensation, while the second separator was kept at 0°C to condense low boiling point hydrocarbons (H.C. range C5-C8).

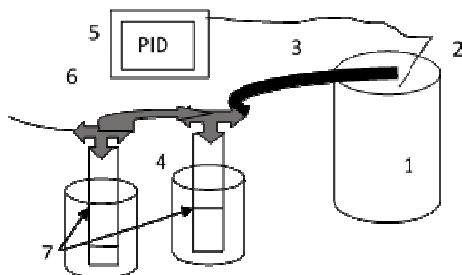


Fig. 1 Schematic flow diagram of the semi-batch reactor and the separation system:

1. Reactor, 2. Thermo-couple, 3. Effluent pipe,
4. Water cooler, 5. PID controller, 6. Exhaust for gases,
7. Condenser-separator (Cond. 1 and Cond. 2)

The reaction system was then purged with nitrogen and the reactor screws were closed at atmospheric pressure. The pyrolytic experiments were carried out under dynamic conditions using $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ heating rate and different retention time on previously set temperature program. The condensed liquid products were formed in condensers when all samples were heated up over 410°C . The semi-batch reactor was heated up to the maximum reaction temperature of 550°C , for around 3 h. After finishing of the reaction cycle the batch reactor content was cooled to ambient temperature, the screws were opened and all contents (metal particles and solid residue) were moved from reactor.

RESULTS AND DISCUSSION

The variation of the yield and the quality of the pyrolysis products are significant in the literature and it strongly depends of type of raw material and operating conditions. Obtained results (Table 1), clearly shown that yields of condensed products strongly depends from cracking temperatures and retention time.

Table 1

Liquid product yields and quantity

Sample No:	Raw mixture g	Liquid oil V cond. 1 cm^3	Liquid oil V cond. 2 cm^3	Y cond. 1 %
1	30.2	29	Trace	73.95
2	30.6	32	0.3	81.38
3	100.2	109	1.5	89.44

Changes in retention time at predetermined set temperature of the de-polymerization process

have great effect on the final yield of the liquid product (Figure 2). HDPE with long linear polymer chain and low branching led to high strength properties and thus required more time for decomposition [15]. The influence of retention time is obvious (Sample No:1 and No:2) because obtained yields differs for both experiments with the same initial mass of sample. As can be observed from Figure 2 and Table 1, the generation of higher yields of liquid products were obtained when longer retention time is used at 380°C and 410°C . The obtained yield is 73.95 % for samples with shorter retention time versus 81.38% for samples with longer retention time at aforementioned set degradation temperatures.

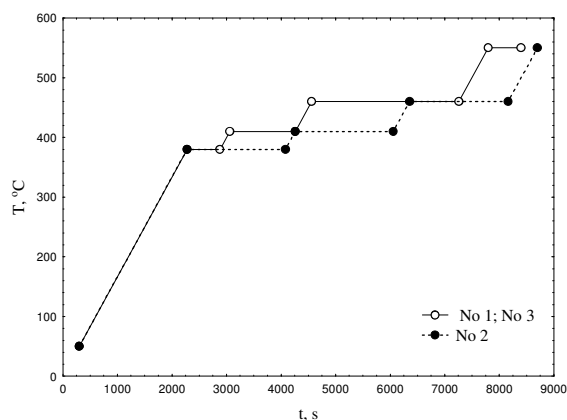


Fig. 2 Retention time as a function of temperature

The results of comparing the liquid product yields for samples with differential mass of waste mixture at same operating conditions (Table 1, samples No 1 and No 3) indicates that amount of raw material and free operating volume of reactor determinates the physical properties and the yields of obtained liquid products. The greater amount of initial sample improve the yield of liquid products because the free operating volume is smaller as well as retention time, so the large polymer molecules can't be reached of cracking to shorter molecules of gases (C1–C4). Secondary pyrolysis cracking occurs when residence time is long enough, which enhances the yield of gaseous product [16]. The production of volatile products starts to increase around 430°C . When the amount of gas products is large enough they, being let out to a system of condensers. The greatest amount of gaseous and condensed products are, form during the thermal degradation between 430 and 460°C . Because of a short retention time a big part of the liq-

uid yields are not fully cracked and were obtained waxy products. Samples with smaller initial mass have bigger contact area with the reactor surface space and higher retention time for cracking of a big polymers molecules. Also a free space is larger too, so the molecules have plenty of time to crack to the small gases molecules. Therefore the yield of liquid oil is 89.44% for sample with initial mass of 100 g versus 73.95% for sample with initial mass of 30 g. The obtained yields of liquid oil obtained with thermal pyrolysis for all experiments is high compared with literary data where the obtained yield is around 50% for thermal degradation of HDPE [17].

Physical properties of oil sample measured according specified ASTM test method are depicted in Table 2. The appearance of the oil is light brownish free from visible sediments. In the regulation for commercial diesels, the physical properties are very important. The quality of the liquid fuels and their properties from pyrolysis of plastics will vary with pyrolysis operation conditions, type of reactor and plastic feedstock [16].

Table 2

Physical properties of HDPE and PP pyrolytic oil

Sample No	Viscosity at 40°C mm ² /s	Density at 20°C g/cm ³	Aniline point °C	Index of refraction
1	1.0776	0.7704	60.8	1.4431
2	0.9973	0.7779	61.7	1.4404
3	waxy	0.8092	waxy	1.4435

It wasn't possible to measure the physical properties of sample No: 3, viscosity and aniline because the product is waxy. This indicates that aforementioned conclusions about the influence of operating conditions on obtained yield of liquid products are related with physical properties. The measured values for density show that obtained liquid fuel is in (first) diesel fraction – kerosene with density 0.78–0.81 g/cm³. The aniline point for kerosene is in range of 60–69°C and index of refraction is 1.4408. All measured values confirm that obtained liquid fuel is diesel fuel – kerosene. The obtained results have proved that it is possible to control the yield and physical properties of the products by changing the operating conditions of de-polymerization reaction.

CONCLUSION

In the present investigation thermal pyrolysis of waste polyolefin mixture of HDPE and PP was performed in a semi-batch reactor made up of stainless steel at temperature range from 400°C to 550°C and at a heating rate of 10°C /min. The liquid yield is between 74 and 90%. The highly volatile products are obtained at temperature range 430–460°C. Obtained results show that amount of raw material, free operating volume of reactor and correctly chosen temperature program (long enough retention time) improve the physical properties and the yields of obtained liquid products. All measured values confirm that obtained liquid fuel is diesel fuel – kerosene. The obtained results have proved that it is possible to control the yield and physical properties of the products by changing the operating conditions of depolymerization reaction.

REFERENCES

- [1] Cuning, H., Amit, G., Marianne, R.: *Methods of Producing Liquid Hydrocarbon Fuels from Solid Plastic Wastes*, Patent: 20120310023, 2012.
- [2] Sarker, M., Rashid, M. M., Molla, M., Rahman M. S.: A new technology proposed to recycle waste plastics into hydrocarbon fuel in USA, *International Journal of Energy & Environment*, **3**, 5, 749–760 (2012).
- [3] Walendziewski, J., Steininger, J.: Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines, *Catalysis Today*, **65**, pp. 323–330 (2001).
- [4] Serrano, D. P., Aguada, J., Escola, J. M., Garagorri, E.: Conversion of low density polyethylene into petrochemical feed stocks using a continuous screw kiln reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. **58–59**, pp. 789–801 (2001).
- [5] Su-Hwa, J., Min-Hwan, C., Joo-Sik, K.: Pyrolysis of post consumed waste plastics for the recovery of BTX-aromatics using a fluidized bed reactor, *The 5th ISFR. October 11–14 2000, Chengdu, China*.
- [6] Predel, M., Kaminsky, W.: Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes, *Polym. Degrad. Stab.* **70**, 373–385 (2000).
- [7] Miteva, K., Aleksovski, S., Bogoeva-Gaceva, G.: Efficiency of different catalysts in pyrolysis of waste polyolefin mixture, *GREDIT*, **31**, 03–04, 04 2016, *Skopje, Macedonia*.
- [8] Miteva, K., Aleksovski, S., Bogoeva-Gaceva, G.: Non-isothermal model-free differential kinetic study of pyrolysis of waste polyolefin mixture, *ICSD*, **12–15**, 11. *Belgrade, Serbia* (2015).
- [9] Marcilla, A., Beltrán, M. I., Navarro, R.: Evolution of products during the degradation of polyethylene in a

- batch reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **86**, 1, 14–21 (2009).
- [10] Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U.: Mechanism and kinetics of the thermal decomposition of plastic of isothermal and dynamic measurements, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **50**, 77–101 (1999).
- [11] Prakash, R., Singh, R. K., Murugan, S.: Performance and Emission Studies in a Diesel Engine Using Bio Oil-Diesel Blends, *2nd International Conf. on Environmental Science and Technology*, IPCBEE, **6**, (2011) 428–433.
- [12] Lin, Y. -H., Yang, M. -H., Yeh, T. -F., Ger, M. -D.: Catalytic Degradation of High Density Polyethylene Over Mesoporous and Microporous Catalysts, In: *A Fluidised-Bed Reactor, Polymer Degradation and Stability*, **86**, 1, 121–128 (2004).
- [13] Kaminsky, W., Schlesselmann, B., Simon C.: Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis, *J Anal Appl Pyrolysis*, **32**, 19–27 (1995).
- [14] Sodero, S. F., Berruti, F., Behie, L. A.: Ultraprolytic cracking of polyethyleneda high yield recycling method, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 11, 2805–2810 (1996).
- [15] Kumar, S., Singh, R. K.: Thermolysis of High-Density Polyethylene to Petroleum Products, *Journal of Petroleum Engineering*, Vol. 2013, pp. 1–8 (2013)
- [16] Feng, G.: *Pyrolysis of Waste Plastics into Fuels*, A thesis, University of Canterbury, 2010.
- [17] Sarker M., Rashid, M. M., Rahman M. S.: High density polyethylene (HDPE) waste plastic conversion into alternative fuel for heavy vehicles, *Journal of Environmental Research and Development*, **7**, 1, 1–9 (2012).



Non-isothermal Model-free Differential Kinetic Study of Pyrolysis of Waste Polyolefin Mixture

Karmina Miteva¹, Aleksovski Slavcho¹, Gordana Bogoeva-Gaceva¹

Abstract

The pyrolysis/thermolysis is very important alternative method for chemical recycling of waste polyolefines. The kinetics of thermal degradation of plastic waste must be analyzed to provide the apparent kinetic parameters that are useful for optimisation of pyrolysis process. Thermogravimetric analysis (TGA) provides valuable information for kinetic parameters, such as pre-exponential factor and activation energy.

In the present work, the kinetics of thermal and catalytic degradation of mixture of waste HDPE and PP over ZSM-5 catalyst was studied using the thermo-gravimetric analysis (TGA). The degradation was performed at five different heating rates (3-20 K/min) under nitrogen atmosphere. The pyrolysis process occurred in an one-step decomposition between 380 and 520 °C. The values of kinetic parameters have been obtained in non isothermal conditions, assuming first order reaction kinetic. Model-free differential Friedman method [1, 2] is used to analyze non-isothermal solid-state kinetic data from TGA. The average activation energy for thermal and catalytic decomposition of waste polyolefin mixture was calculated as 180 KJ/mol and 270 KJ/mol respectively.

Keywords: Polyolefines, Pyrolysis, TGA, Kinetics, Non-isothermal Models Parameters.

1. INTRODUCTION

Polyolefines such as polyethylene and polypropylene are very important organic synthetic polymers. Plastic materials are widely used because of their positive characteristic: light weight, durability, corrosion resistant, cheap and etc. Production of plastic products, the same as plastic consumption tremendous increase over the last few decades with a 10% increase yearly [3]. This type of plastic waste is recyclable but, obtained products are more hazardous to the environment than the virgin products and recycling can be done only 2-3 times [4]. Therefore, management of waste polyolefin still represents a big environmental problem. A proper thermal treatment such as pyrolysis resolves the plastic waste disposal problems.

Pyrolysis processes convert feedstock into high energy content fuels (solid, liquid or gaseous), through adequate heating rate and temperature program. Thermal decomposition of waste is thermochemical processes occurring in an inert atmosphere mostly under non-isothermal conditions [5]. In general pyrolysis processes, thermal or catalytic are high energy, endothermic processes. In particular, thermal decomposition of polyolefines takes place at temperatures of at least 350-550°C [6,7]. This is very complex process of chemical changes of plastics and breaking the long polymer chains into short ones [8,9]. TGA has been widely used for determination of composition of organic and inorganic compounds as well as composition of multicomponent systems. This technique also can determine the content of moisture in materials, its oxidative stability, lifetime of a products and etc. [10]. Using TGA, the weight loss of material, mostly in non-isothermal conditions at constant heating rate in a controlled atmosphere is measured, therefore this is one of the most extensively used technique for determination of pyrolysis characteristics and kinetic parameters [10,12,13].

¹Karmina Miteva: Ss. Cyril and Methodius University, Faculty of Technology and Metallurgy, Rudjer Boskovic 16, 1000 Skopje, Republic of Macedonia. karminamiteva@gmail.com

Due to the large number of reactions in the polymers pyrolysis processes, the mechanisms of reaction are complex and numerous, but theoretically it can be simplified into reactants and products. The degradation kinetics of polyolefin is estimate using thermogravimetry, but it cannot be used to elucidate a clear mechanism of thermal degradation [13]. Adequate kinetic models are very important in designing and optimisation of a pyrolytic reactor. It has been developed many kinetic models describing the pyrolytic cracking of polyolefin pyrolysis [15-18]. Generally, non-catalyst thermal degradation of plastics is described through the Arrhenius equation. The analysis is based on the fact that plastic decompositions are typically heterogeneous [13]. All pyrolytic processes of polyolefin occur in the solid phase of a polymeric material when it is heated and belong to the group of solid-state reactions [19]. Determination of the kinetic triplet: activation energy, E ; the pre-exponential factor, A ; and the kinetic model, $f(\alpha)$ can be done, using the experimental TGA data and a proper kinetic analysis [10-13, 20]. Thus, isothermal, non isothermal, or the recent combined analysis methods have been proposed. Computational methods for analyzing solid-state kinetic data from TGA can be divided into two groups: model-fitting and model-free (isoconversional) methods [5, 21]. Differential methods, traditional integral isoconversional methods and modern or flexible integral methods are the next subgroups of the aforementioned two groups [22]. The first differential isoconversional method for treatment of nonisothermal kinetics was proposed by Friedman in the 1960s [23]. The same year an integral model-free method of Ozawa [23] as well as of Flynn and Wall [25, 26] was proposed too.

In the present work, the kinetics of thermal and catalytic decomposition of waste mixture of PE and PP over ZSM-5 catalyst using TGA data was studied. The kinetic parameters was calculated by using model free nonisothermal method, the differential Friedman method. Heating rates of 3, 5, 7, 10 and 20 K/min were employed in TGA experiments. The apparent activation energy (E_a) and pre-exponential factor was calculated assuming first order reaction kinetic. The influence of the catalyst on the activation energy also was the subject of investigation too.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

Commercial mixture of high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) waste sample were investigated. The samples were re-granulated in form of 5-6 mm pellets. The melting temperature of HDPE+PP mixture, as determined by DSC, was 127 °C and 163 °C, respectively. The employed catalyst was 5% ZSM-5 in powder form, with surface area 425 m²/g. The catalyst was purchased from Alfa Aesar GmbH & Co KG with high purity grade.

2.2. TGA procedure

The kinetic analysis of thermal and catalytic behavior of the polymer sample was performed by thermogravimetric Perkin Elmer TGA Diamond analyzer. Thermal decomposition was achieved by heating around 11 mg of the sample placed in a ceramic pan under an N₂ atmosphere. High purity nitrogen was used as the carrier gas. The volume flow of N₂ was 3.5 l min⁻¹. Thermogravimetric analysis of devolatilization process were performed in non-isothermal conditions at five different heating rates: 3, 5, 7, 10 and 20 K min⁻¹. All samples were pyrolyzed in the temperature range from 30 to 700 °C in nitrogen atmosphere. The weight loss data were recorded as a function of time and temperature using the Pyrys software of the instrument.

kinetic analysis of thermal decomposition of the polymer sample and samples with catalyst was performed by thermogravimetric Perkin Elmer TGA Diamond analyzer. Around 11 mg of the sample was placed in a ceramic pan on the sample holder of the balance. All samples were pyrolyzed in the temperature range from 30 to 700 °C in nitrogen atmosphere. The volume flow of N₂ was 3.5 l min⁻¹. The experiments were carried out in non-isothermal conditions at heating rates of 3, 5, 7, 10 and 20 K/min. The weight loss data were recorded as a function of time and temperature using the Pyrys software of the instrument.

2.3. Methods for the analysis of TG/DTG data

Modeling of thermally activated solid-state reactions, such as heterogeneous processes of decompositions of polyolefin, in general is complete description of the progress of a reaction. All kinetic models have been studied by many other investigators and they are based on the fundamental reaction rate of conversion given as:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_i - m_f} \quad (1)$$

under conditions far from equilibrium, by the following expression:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

Where function:

$$f(T) = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3)$$

described by the Arrhenius equation. For linear heating rate β , which is most common for studying solid-state reaction, rate conditions eq. (1) can be written:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (4)$$

Where conversion function $f(\alpha)$ very often is presumed to be an n -th order for solid-state reactions [27]:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

2.4. Friedman method

Transformation rate-isoconversion methods, or differential Friedman methods does not use any mathematical approximation, but instead uses a determination of the reaction rate at an equivalent stage of the reaction for various heating rates [28].

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = -\frac{E_a}{T} + \ln Af(\alpha) \quad (6)$$

Thus if a linear heating experiments at different heating rates, β , are performed, than $f(\alpha)$ will be a constant for fixed given conversion α . Determination of activation energies E_a can be obtained from the slope of plots of $\ln(d\alpha/dt)$ versus $1/T$, Eq 6, and the intercept gives the value of the apparent preexponential factor, A .

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Thermal decomposition process

The DTG curves of thermal Fig. 1(a) and catalytic Fig. 1(b) degradation of polyolefin mixture for five different heating rates of 3, 5, 7, 10 and 20 K min⁻¹ under nitrogen atmosphere are shown respectively. The DTG curves for each sample are similar to each other for different heating rates. It was observed that DTG curves have one peak for samples of pure polyolefin mixture. These peaks indicate that the pyrolysis process of waste polyolefin mixture (HDPE + PP) include a single degradation step. In comparison, the DTG curves for samples with a catalyst have two peaks on DTG curves although the TGA curves of degradation of polyolefin mixture in the presence of 5% ZSM-5 as a catalyst appears as a single weight-loss step. This indicates that catalytic degradation of polyolefin mixture is too complex and two distinct reactions are occurring during the decomposition of the samples.

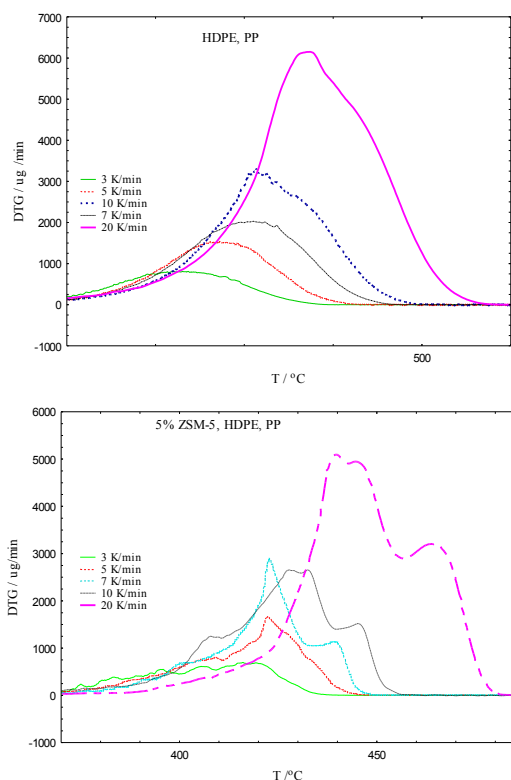


Figure 1. DTG curves of: (a) mixture of wasted HDPE+PP; (b) 5% ZSM-5 catalyst and mixture of wasted HDPE+PP recorded at non-isothermal conditions at various heating rate

Also it can be observed that shifting the curves to the lower temperature values at 520 °C for HDPE + PP non-catalytic pyrolysis to 450 °C for HDPE + PP catalytic pyrolysis by zeolite 5% ZSM-5 catalysts, clearly demonstrating that the addition of the catalyst decrease the initial temperature of degradation.

3.2. Effect of heating rate

It is well known that heating rate has affected on location of the TGA and DTG curves [28]. This effect are depict for thermal and catalytic pyrolysis of polyolefin waste mixture on Figure 2(a) and 2 (b) and obtained curves showed typical sigmoid shape of kinetic curves.

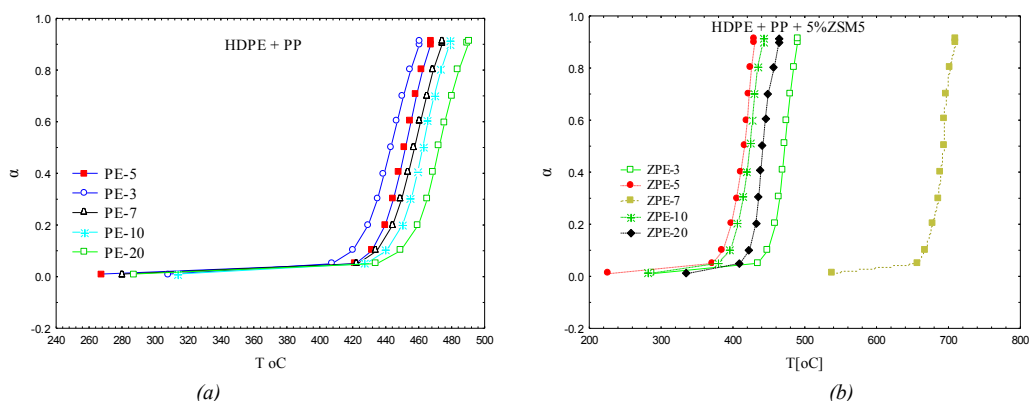


Figure 2. Temperature dependencies of conversion extent at various heating rates for catalytic (a) and non-catalytic (b) pyrolysis of waste (HDPE +PP) mixture under N₂ atmosphere

It is observed from Figure 3, that increasing of heating rates caused shifting to right of conversion lines. At higher heating rates, individual conversions and the maximums decomposition rate are reached at higher temperatures. This fact can be a consequence of heat and mass transfer limitations. The temperature in the

furnace is higher as the temperature of particle because of heat transfer limitations. In order to reduce the influence of this thermal lag limitation the waste polyolefin samples should be ground to the fine particle.

3.3. Kinetic analysis

The obtained data of TG/DTG experiments recorded under nonisothermal condition in nitrogen atmosphere were used for kinetic analysis. The kinetic parameters such as activation energy (E_a), pre-exponential factor (A) and linear correlation coefficient (R^2) were calculated using differential Friedman nonisothermal iso-conversional method Table 1.

According to the isoconversional method, the kinetic parameters as the pre-exponential factor and activation energy are not constant for the whole decomposition process, but they are dependent on conversion [29,30].

Table 1. The results of E_a , A , $\ln A$ and R^2 for pure mixture HDPE+PP and mixture with 5% ZSM-5 catalyst determined by Friedman method

α	HDPE + PP				HDPE + PP + 5% ZSM-5			
	E_a	$\ln A$	R^2	A	E_a	$\ln A$	R^2	A
0.05	246.58	39.06	0.98	9.23E+16	136.99	21.52	0.985	2.E21+9
0.1	247.86	39.51	0.997	1.44+17	154.35	25.13	0.972	8.E17+10
0.2	255.05	40.85	0.998	5.50E+17	189.56	31.5	0.984	4.79E+13
0.3	279.01	44.96	0.995	3.36E+19	220.26	36.97	0.983	1.13E+16
0.4	294.32	47.54	0.995	4.43E+20	234.31	39.43	0.971	1.34E+17
0.5	296.59	47.89	0.997	6.27E+20	234.68	39.6	0.913	1.58E+17
0.6	289.06	46.59	0.998	1.72E+20	215.87	36.47	0.825	6.89E+15
0.7	284.81	45.86	0.996	8.23E+19	157.68	26.44	0.741	3.04E+11
0.8	292.18	46.97	0.996	2.50E+20	160.90	26.96	0.969	5.13E+11
0.9	300.96	48.50	0.996	1.15E+21	178.44	30.28	0.992	1.40E+13

When the pyrolysis processes reach high value of conversion, above 80%, the E_a values slightly start increasing because more energy is require for breaking hydrocarbons bonds of stable molecules of heavy fraction high-molecular compounds.

According Friedman differential method, the activation energy and pre-exponential factor were calculated from Eq. 4. The values for E_a for any given α , is estimated from the slope of a plot of $\ln(d\alpha/dt)$ against $1/T$ and are depict in Fig. 3(a) and 3(b) for thermal and catalytic degradation.

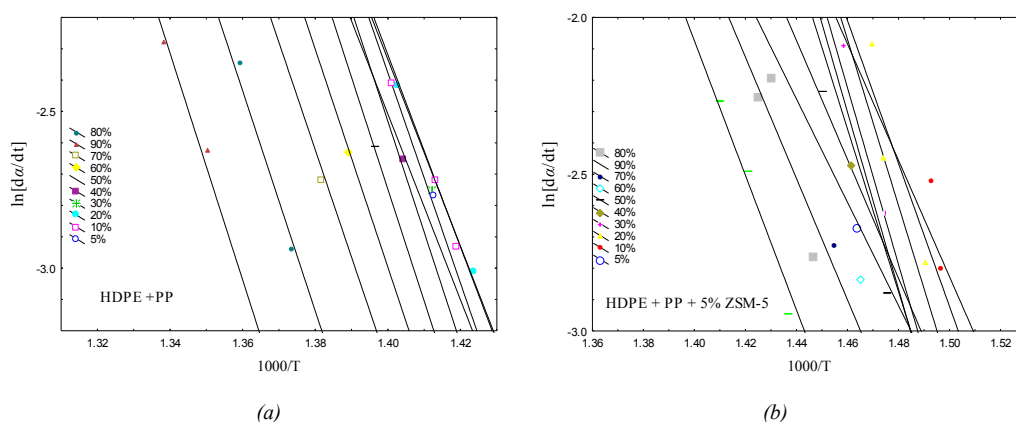


Figure 3. Iso-conversional Friedman method lines for predefined conversion increasing from right to left for thermal-(a) and catalytic-(b) pyrolysis of samples for different rates (3-20 K/min)

Great advantage of Friedman equation Eq.4 its applicability for any temperature program at all [22]. Calculation of kinetic parameters based on this method is over the range at 0.05 to 0.9 extent of conversion. The activation energies are determinate from the slope $-E_a/R$ of a straight line for each α . The iso-conversional lines are not very precise for catalytic samples because due to poor distribution of catalyst. Pre-exponential factors is calculated from the intercept from the trend-line equation of the plotted data assuming a first order reaction.

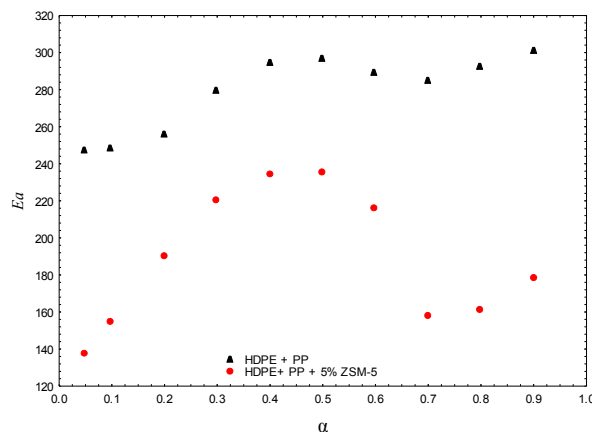


Figure 4. E_a dependencies obtained by iso-conversional analysis of TGA data in nitrogen

The arithmetic means of the activation energy calculated by Friedman method for thermal and catalytic degradation are 278.6 and 188.3 kJmol^{-1} , respectively. Figure 2 shows the dependence of the activation energy on extent of conversion.

4. CONCLUSION

In this work, thermal and catalytic decomposition of waste polyolefin mixture (HDPE and PP), were studied in inert nitrogen atmosphere. From DTG curves it was found that thermal and catalytic pyrolytic reactions occurred in one step decomposition. Kinetic parameters as a function of conversion for both decompositions such as the apparent activation energy and pre-exponential factor were obtained by the iso-conversional model free Friedman method. The advantage of the Friedman method is that it is free of mathematical approximations. This method is not restricted to the use of a linear variation of the heating rate. The obtained values of kinetic parameters are almost the same and in good agreement. The Friedman model free method gives reliable predictions of reaction rates compared to more model-fitting methods. Activation energy during the thermal decomposition is in the range 136.6 – 234 kJ/mol depending on the conversion, while the activation energy for catalytic decomposition is lower and is in the range 246.5 – 296.5 kJ/mol .

REFERENCES

- [1]. E. Apaydin-Varol, S. Polat and A. Eren Putun, Pyrolysis Kinetics And Thermal Decomposition Behavior Of Polycarbonate – A TGA-FTIR Study, *Thermal Science*, Vol.18, No.3, pp.833-842, 2014
- [2]. M. Khachani, A. El Hamidi, M. Halim and S. Arsalane; Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$, *J. Mater. Environ. Sci.* Vol. 5, No 2, pp 615-624, 2014.
- [3]. M. N. Almustapha and J. M. Andresen, Catalytic Conversion of High Density Polyethylene (HDPE) Polymer as a means of recovering valuable energy content from the plastic wastes, *2011 International Conference on Petroleum and Sustainable Development IPCBEE* vol. 26, 2011.
- [4]. Feng, Pyrolysis of Waste Plastics into Fuels, Chem.Eng., thesis, University of Canterbury, New Zeland May 2010.
- [5]. Buğçe, Synthesis of mesoporous catalysts and their performance in pyrolysis of polyethylene, Chem. Eng. thesis, Middle East Technical University, Turkey, December 2010.
- [6]. T. Ademiluyi and T. A. Adebayo, Fuel gases from pyrolysis of waste polyethylene sachets, *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* Vol.11 No 2, pp.21 – 26, 2007.
- [7]. M. Sarker, M. M. Rashid and M. S Rahman and M. Molla, Fractional distillation process utilized to produce light fractional fuel from low density polyethylene (LDPE) waste plastic, *The Open Fuels & Energy Science Journal*, Vol.5, pp.39-46, 2012.

-
- [8]. M.L. Mastellone, U. Arena, G. Barbato, C. Carrillo, E. Romeo, S. Granata, A. Frassoldati, T. Faravelli and E. Ranzi, A preliminary modeling study of a fluidized bed pyrolyser for plastic wastes, *29th Meeting on Combustion*, Pisa, June 14-17, 2006.
- [9]. N. Miskolczi, L. Bartha, G. Deák, B. Jóver and D. Kalló, Kinetic model of the chemical recycling of waste polyethylene into fuels, *Process Safety and Environmental Protection*, Vol.82, No. B3, pp 223-229, 2004.
- [10]. J. W. Park, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim and K. Ok Yoo, A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method, *Polymer Degradation and Stability* Vol.67, pp.535-540, 2000.
- [11]. M. M Farid and E. Khaghanikavkan, Thermal pyrolysis of polyethylene: Kinetic study, *Energy Science and Technology*, Vol. 2, No. 1, pp. 1-10, 2011.
- [12]. A.K Galwey, M.E Brown, Thermal Decomposition of Ionic Solids, 1st. ed. Amsterdam-Holland, Elsevier, 1999.
- [13]. Berruenco C., Ceamanos J., E. Esperanza and J. F. Mastral, Experimental study of co-pyrolysis of polyethylene/sawdust mixtures, *Thermal Science*, Vol.8, No.2, pp. 65-80, 2004.
- [14]. Han, Theoretical study of thermal analysis kinetics, Mech.eng. thesis, University of Kentucky, USA, 2014.
- [15]. A. Aboulkas, K. El Harfi, A. El Bouadili, M. Benchanaa, A. Mokhlisse and A. Outzourit, Kinetics of co-pyrolysis of tarfaya (morocco) oil shale with high-density polyethylene, *Oil Shale*, Vol. 24, No. 1, pp. 15-33, 2007.
- [16]. I. Kayacan and Ö. M. Doğan, Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene. Part I: Non-isothermal Pyrolysis Kinetics, *Energy Sources Part A*, Vol.30 pp.385-391, 2008.
- [17]. C. Gai, Y. Dong, T and Zhang, The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions, *Bioresource Technology*, Vol. 127, pp. 298-305, 2013.
- [18]. Pinthong, Co-pyrolysis of rice husk, polyethylene and polypropylene mixtures: a kinetic study, Chem-Bio. eng., thesis, Graduate School, Kasetsart University, Thailand, 2009.
- [19]. A. F. López, A. A. El Hadad, F. J. Alguacil, T. A. Centeno and B. Lobato, Kinetics of the thermal degradation of granulated scrap tyres: a model-free analysis *Materials Science (Medžiagotyra)*, Vol. 19, No.4, pp.1320-1329, 2013.
- [20]. Khawam, Application of solid-state kinetics to desolvation reactions, Philos. thesis, University of Iowa, USA, 2014.
- [21]. S. Vyazovkin, *Iso-conversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*, Intern. Publisher Springer Switzerland, 2015.
- [22]. H.L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry Application to a phenolic plastic. *J Polym Sci Part C*, vol. 6, pp.183-195, 1964.
- [23]. T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull Chem Soc Japan*, Vol. 38, pp.1881-1886, 1965.
- [24]. J.H. Flynn and L.A. Wall A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *J Polym Sci B Polym Lett*, Vol.4, pp.323-328, 1966.
- [25]. J.H. Flynn and L.A. Wall, General treatment of the thermogravimetry of polymers. *J Res Nat Bur Standards Part A*, Vol.70, pp.487-523, 1966.
- [26]. Philcoh, A new adaptation of a method of invariant kinetic parameters and its application to a flame retardant system, Philosophy thesis, the University of Adelaide, USA. February, 2014.
- [27]. N.A. Liu and W.C. Fan, Critical consideration on the Freeman and Carroll method for evaluating global mass loss kinetics of polymer thermal degradation, *Thermochimica Acta* Vol. 338, pp. 85-94, 1999.
- [28]. P. Šimon, Isoconversional methods, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.76, No. 1, pp. 123-132, 2004.
-



Kinetic Study of Pyrolysis of Waste Polyolefin Mixture Using Integral Fitting Kinetic Model

Karmina Miteva¹, Aleksovski Slavcho¹, Gordana Bogoeva-Gaceva¹

Abstract

Pyrolysis converts polymers into liquid, solid and gaseous products as synthetic fuels via thermochemical degradation in the absence of oxygen. Thermogravimetric analysis (TGA) provides precise measurement and it represents a very useful technique in evaluation of kinetic parameters of pyrolysis processes.

In this work, the thermal and catalytic degradation of waste polyolefin mixture and ZSM-5 catalyst were studied by using thermogravimetric analyzer. TGA analysis of waste high density polyethylene and polypropylene waste mixture was carried out at five different heating rates: 3, 5, 7, 10 and 20 K/min, from 30°C to 700°C, under nitrogen atmosphere. The kinetic parameters, such as activation energy, pre-exponential factor and reaction order were determined using Coast-Redfern integral fitting kinetic model [1,2]. The results indicated that thermal degradation of polyolefine mixture proceeded in the temperature range of 420-500 °C, while the the temperature interval for catalytic degradation was decreased to 380-470 °C. Using the fitting kinetic method, the reaction order of overall reaction of pyrolysis was found ($n=1$); the average activation energy for thermal degradation was 322 KJ/mol and for catalytic degradation was 260 KJ/mol.

Keywords: Polyolefines, Pyrolysis, Thermogravimetric Analysis, Kinetic Parameters, Coast-Redfern Method.

1. INTRODUCTION

Polyethylene and polypropylene are non-biodegradable plastic materials derived primarily from petro-fossil feedstock. Because of the non-biodegradability, polyolefines plastic waste remains on landscape for several years. The waste of polyethylene would degrade less than 0.5% in 100 years, and 1% if it is exposed to sunlight for 2 years before biodegradation [3]. Economic growth and rapid increase of population are resulting into rapid increase in generation of waste plastics in the world. Pyrolysis represents chemical recycling and involves processes that convert plastic waste into petroleum feedstock, preferably gasoline range fuel [4]. The endothermic reaction of pyrolysis occurs by applying heat under inert atmospheric conditions. This causes chemical change and it involves the breaking of bonds and formation of olefins and aromatic organic compounds at the end of the reaction [5].

For real pyrolytic processes it is very important to predict the progress of reaction over time during the heating of a feedstock and its thermal decomposition. Thermogravimetric analysis (TGA) provides relevant information for predicting the course of pyrolytic processes [11,12], although it cannot be used to elucidate a clear mechanism of thermal degradation [8]. The kinetics of thermal decomposition of polyolefins have been studied by many researchers [3,6,7]. In a majority of these studies a solid-state transformation kinetics was describe for pyrolysis of PE and PP. In general, the solid state reactions are more complicated than reactions in homogenous media [9]. For these investigations, Arrhenius equation and standard power law kinetic model are usually assumed. The analysis is based on the fact that plastic decomposition reactions are typically heterogeneous [10] and they are considered to initiate and propagate at the interface of the solids [11].

¹Karmina Miteva: Ss. Cyril and Methodius University, Faculty of Technology and Metallurgy, Rudjer Boskovic 16, 1000 kopje, Republic of Macedonia. karminamiteva@gmail.com

Different kinetic methods, model-fitting and model-free (isoconversional) have been employed to represent the progress of the reaction.

Coats-Redfern model is widely used non-isothermal model-fitting method. Model fitting methods *minimize the difference between the experimentally measured and calculated data of one reaction rate. The first and most important step in model fitting is to identify an appropriate model* [12]. This method extract the three kinetic parameters (A , E_a and model) from nonisothermal data and it was widely used earlier in solid-state kinetic analysis and it continues to appear now days [13].

The objective of this work was to study the thermal and catalytic decomposition of waste polyolefin mixture containing polyethylene and polypropylene. The catalyst employed was ZSM-5 zeolite and the analysis was performed in non-isothermal TG-regime, in an inert atmosphere. TGA data were taken at different heating rates (3, 5, 7, 10 and 20 Kmin^{-1}), in the temperature range of 30–700 °C. The decomposition temperature of the waste plastic mixture was influenced by the heating rate, both in catalytic and non-catalytic degradation process. From the obtained results, the apparent kinetic parameters of thermal and catalytic degradation were determined, using integral Coats-Redfern method. The reaction order $n=1$ gives the best fitting of experimental data. The average activation energy for reaction order $n=1$ of thermal degradation was 322 KJ/mol and for catalytic degradation - 260 KJ/mol .

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

Commercial mixture of high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) waste was investigated. The samples were re-granulated in form of 5-6 mm pellets. The melting temperature of HDPE+PP mixture, as determined by DSC, was 127 °C and 163 °C, respectively. The employed catalyst was ZSM-5 in powder form, with surface area 425 m^2/g . The catalyst was purchased from Alfa Aesar GmbH & Co KG with high purity grade.

2.2. TGA procedure

The kinetic analysis of thermal decomposition of the polymer sample and samples with catalyst was performed by thermogravimetric Perkin Elmer TGA Diamond analyzer. Around 11 mg of the sample was placed in a ceramic pan on the sample holder of the balance. All samples were pyrolyzed in the temperature range from 30 to 700 °C in nitrogen atmosphere. The volume flow of N_2 was 3.5 l min^{-1} . The experiments were carried out in non-isothermal conditions at heating rates of 3, 5, 7, 10 and 20 K/min . The weight loss data were recorded as a function of time and temperature using the Pyrys software of the instrument.

2.3. Kinetic studies using TGA data

Thermogravimetric experimental data were used for estimation of kinetic parameters (E_a , A and n) by iso-conversional method. Coats and Redfern method was applied for the description of pyrolysis of waste polymer mixture. The rate of reaction follows Arrhenius equation:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (1)$$

When the samples are heated at constant linear heating rate under non-isothermal conditions where actual temperature is $T = T_0 + \beta * t$, temperature dependence of the rate equation is given by differential form of the nonisothermal rate law:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (2)$$

and upon integration:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (3)$$

Expression (3) represents an integral form of the non-isothermal rate law where A ; E_a ; T and R are the pre-exponential factor (1/min), the activation energy (J/mol), the temperature of reaction (K), and the gas constant (8.314 J/mol K), respectively and n denotes the overall reaction order. For solid state reaction a kinetic model function for treating the conversion is given with expression:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

while extend of conversion (α) is given as:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_i - m_f} \quad (5)$$

where m_0 is the initial mass of the sample, m_t is the actual mass of sample after “t” minutes (mg), and m_f is the final mass of sample after pyrolysis (mg).

2.4. Coats-Redfern method

Coats-Redfern method is model fitting integral method and it involves the thermal degradation mechanism [13.] This method is one of the most widely used procedures for the determination of kinetic parameters (E_a and A). This integral method [14-17] uses the integral form of the nonisothermal rate law given with Eq.4 The method assumes various orders of reaction and compares the linearity in each case to select the correct order [18]. The E_a at a constant heating rate for any of the $g(\alpha)$ functions [15] can be obtained from equation (6):

for $n \neq 1$

$$\ln\left(\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right) = \ln\frac{AR}{\beta E_a}\left(1 - \frac{2RT}{E_a} + \frac{-E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

for $n = 1$

$$\ln\left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = \ln\frac{AR}{\beta E_a}\left(1 - \frac{2RT}{E_a} + \frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

The value of E_a is obtained from the slope of the straight lines $-\frac{E_a}{R}$ from the plots of left side of Eq (6). versus $1/T$ if n is correctly chosen. Pre-exponential factor A can also be determined from constant expression $\ln\frac{AR}{\beta E_a}\left(1 - \frac{2RT}{E_a} + \frac{-E_a}{RT}\right)$ in Eq. (6) and Eq. (7) by taking temperature T at which:

$$m_t = \frac{m_0 + m_f}{2} \quad (8)$$

and the intercept of the straight line [19, 20].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Thermal decomposition process

The TG curves of thermal (Fig. 1-a) and catalytic degradation (Fig. 1-b) of polyolefin mixture for five different heating rates of 3, 5, 7, 10 and 20 K min⁻¹ are shown in Fig. 1. The rate of mass loss is strongly dependent on the rate of temperature increasing, which is in agreement with most thermogravimetry studies. Thus, the increase of the heating rate results in shifting of the curves towards higher temperatures. If TGA measurements employed fast heating rate, a polymer decomposing will appear to have higher initial temperature of decomposition than its true initial temperature, because defined time is required to cause a detectable weight change [21]. Depending on the heating rate (from 3 to 20 K/min), the devolatilization

process (or significant loss of sample weight), for samples with a catalyst, is starting over the 380-400°C temperature range. Then the reaction proceeds fast up to the range 430 °C - 470°C, when the mass loss of the sample drops slowly to the ultimate temperature. The devolatilization process for the polyolefin samples without catalyst, depending on the heating rate, is starting over the 420°C– 440°C and is finished over 475 °C -500 °C temperature range. Adding of zeolite ZSM-5 as a catalyst significantly lowered the temperature of degradation of polyolefin mixture, which could be ascribed to the Brönsted acid sits that can remarkable promote the cracking reaction of polyolefin [22-24].

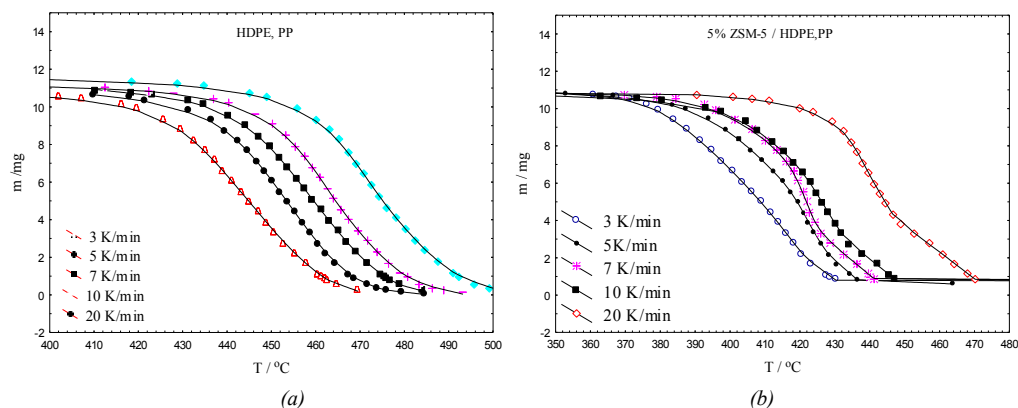


Figure 1. TGA curves of 5% ZSM-5 catalyst and mixture of waste polyolefins recorded at non-isothermal conditions at various heating rates

3.2. Kinetic Analysis

The obtained data of TG experiments recorded under non-isothermal condition in nitrogen atmosphere were further used for kinetic analysis by the Coats-Redfern model-fitting method, for calculation of A (pre-exponential factor), E_a (activation energy) and n (reaction order), based on the hypothesis that A , E_a and n are unique for a given reaction, irrespective of the experimental conditions [25]. Coats-Redfern method plots the left-hand side of eq.6 and eq.7 versus $1000/T$ for determination of E_a .

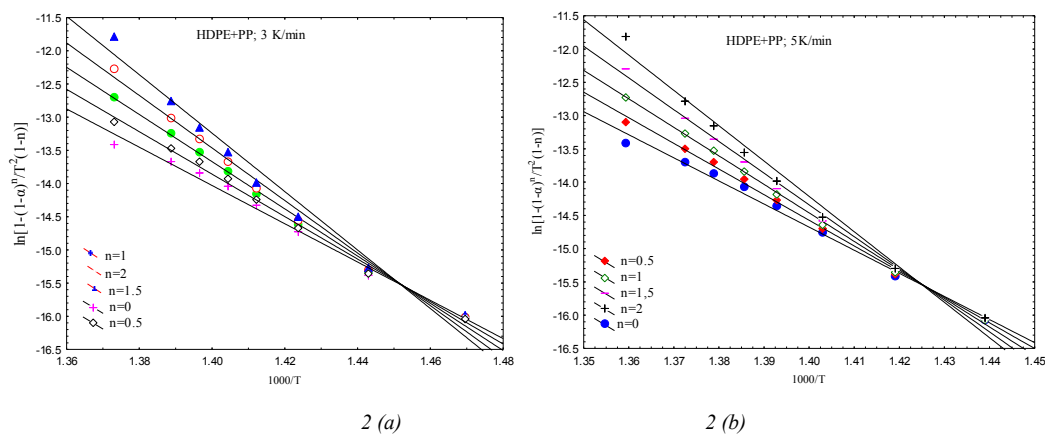


Figure 2. Coats-Redfern plots of waste polyolefin mixture for: a-3K/min; b-5K/min

It is observed from these straight lines that almost every assumption of reaction order gives the best fits of experimental data. It should be however mentioned that the precision of this method for the estimation of the kinetic parameters is still in doubt for some authors who claimed that the method is imprecise [26, 27]

Thermal and catalytic pyrolysis of polyolefin occurs in one step of degradation, and it can be assumed that the overall decomposition is a first order of overall reaction. In order to check the accuracy of first order reaction, the order reaction was obtained by substituting different values of $n = 0, 0.5, 1$ and 1.5 into Eq. (6) or Eq. (7) for different heating rates $3-20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

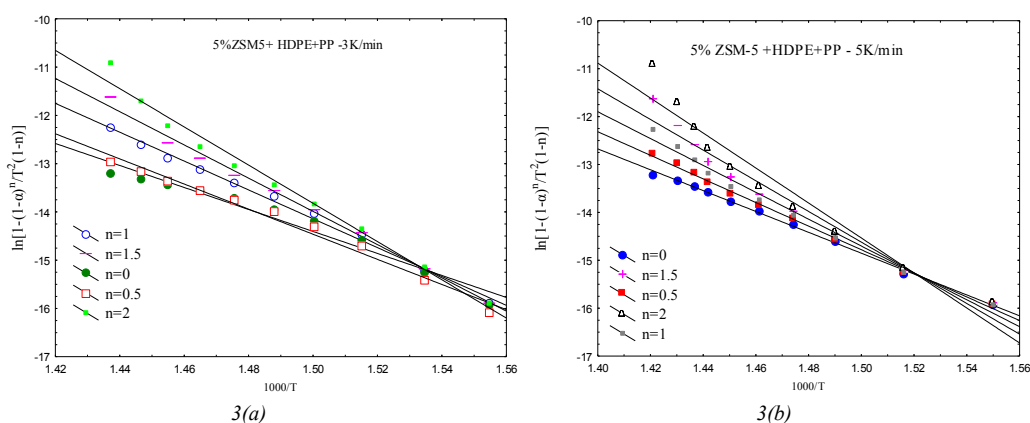


Figure 3. Coats-Redfern plots of 5%ZSM-5 and of waste polyolefin mixture for: a-3K/min; b-5K/min

The obtained computerized plots of pure samples and samples with 5% ZSM-5 catalyst for two (3 K/min and 5 K/min) slowest heating rates, based on Coats - Redfern equation, is depict in Fig.2 and Fig.3. From the slope of the straight lines, the energy of activation, E_a is calculated. Calculated values of activation energy corresponding to the linear correlation coefficients R^2 for thermal and catalytic degradation are presented in Table 1 (a) and 1(b).

Table 1-a. Calculated E_a and R^2 for different heating rates 3-20 K min⁻¹ for thermal pyrolysis of waste polyolefin mixture

n	β = 3 K/min		β = 5 K/min		β = 7 K/min		β = 10 K/min		β = 20 K/min		Average E_a KJ/mol
	E_a KJ/mol	R^2	E_a KJ/mol	R^2	E_a KJ/mol	R^2	E_a KJ/mol	R^2	E_a KJ/mol	R^2	
0	227.74	0.9821	272.65	0.9799	246.45	0.9827	254.42	0.9835	240.70	0.9819	248.40
0.5	258.76	0.9933	309.93	0.9934	280.04	0.9941	288.62	0.9921	273.07	0.9894	282.08
1	295.88	0.9959	354.58	0.9984	320.26	0.9969	329.55	0.9922	311.82	0.9885	322.42
1.5	339.40	0.9885	406.96	0.9934	367.46	0.9894	377.56	0.9825	357.28	0.9779	369.73
2	389.023	0.9727	466.72	0.9797	421.30	0.9736	432.27	0.9648	409.10	0.9595	423.69

According to maximum linear correlation coefficients (Table1-a), the reaction order for thermal degradation of polyolefin mixture is determinate as $n=1$, because $R^2 > 0.989$ for each heating rate. This obtained value for reaction order for pyrolysis of mixture of HDPE and PP is in agreement with literature data [8, 28]. A conclusion could be derived that we minimize the errors of choosing appropriate kinetic model because every obtained value for $g(\alpha)$ from Eq.4 have a high linear correlation coefficient, $R^2 > 0.96$ Table 1 (a).

Table 1-b. Calculated E_a and R^2 for different heating rates 3-20 K min⁻¹ for catalytic pyrolysis of waste polyolefin mixture

n	β = 3 K/min		β = 5 K/min		β = 7 K/min		β = 10 K/min		β = 20 K/min		Average E_a KJ/mol
	E_a KJ/mol	R^2	E_a KJ/mol	R^2	E_a KJ/mol	R^2	E_a KJ/mol	R^2	E_a KJ/mol	R^2	
0	189.45	0.9634	181.00	0.9971	216.26	0.9844	181.42	0.9849	231.21	0.9341	199.87
0.5	216.36	0.9838	204.80	0.9971	245.11	0.9899	205.51	0.9873	264.45	0.9576	227.24
1	248.54	0.9947	233.08	0.9873	279.63	0.9871	234.27	0.9875	304.63	0.9803	260.03
1.5	286.28	0.9947	266.07	0.9676	320.11	0.9750	267.93	0.9655	352.12	0.9817	298.50
2	329.30	0.9849	303.54	0.9408	366.25	0.9554	306.28	0.9427	406.56	0.9797	342.39

There is a deviation from first order of reaction for samples with 5% ZSM-5 catalyst, according to obtained values of linear correlation coefficients. This may be due to uneven dispersion of the catalyst within the polymers sample, or to some complex reactions between the sample and catalyst. Nevertheless, a first order reaction assumption still seems to be correct, since it gives a maximum average R^2 values (Table 1-b).

The pre-exponential factor A for thermal and catalytic degradation is also calculated using activation energy and the intercept from constant expression $\ln \frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} + \frac{-E_a}{RT} \right)$. The computed values are shown in Table 2 (a) and Table 2 (b).

Table 2-a. Calculated $\ln A$ and A for different heating rates 3-20 K min⁻¹ for thermal pyrolysis of waste polyolefin mixture mixture of wasted HDPE+PP

n	$\beta = 3$ K/min		$\beta = 5$ K/min		$\beta = 7$ K/min		$\beta = 10$ K/min		$\beta = 20$ K/min	
	$\ln A$	A	$\ln A$	A	$\ln A$	A	$\ln A$	A	$\ln A$	A
0	35.65	3.06E+15	43.27	6.24E+18	38.86	7.56E+16	40.25	3.04E+17	38.09	3.506E+16
0.5	41.18	7.68E+17	49.78	4.17E+21	44.72	2.63E+19	46.17	1.11E+20	44.38	1.88E+19
1	47.77	5.6E+20	57.55	9.83E+24	51.7	2.84E+22	53.21	1.29E+23	50.24	6.602E+21
1.5	55.48	1.24E+24	66.63	8.66E+28	59.86	9.98E+25	61.45	4.89E+26	57.96	1.49E+25
2	64.23	7.85E+27	76.97	2.674E+33	69.15	1.07E+30	70.82	5.73E+30	66.74	9.70E+28

 Table 2-b. Calculated $\ln A$ and A for different heating rates 3-20 K min⁻¹ for catalytic pyrolysis of waste polyolefin mixture

n	$\beta = 3$ K/min		$\beta = 5$ K/min		$\beta = 7$ K/min		$\beta = 10$ K/min		$\beta = 20$ K/min	
	$\ln A$	A	$\ln A$	A	$\ln A$	A	$\ln A$	A	$\ln A$	A
0	30.97	2.82E+13	29.47	6.27E+12	35.86	3.75E+15	29.81	8.85E+12	38.08	3.44E+16
0.5	35.89	3.87E+15	33.95	5.55E+14	41.20	7.787E+17	34.29	7.82E+14	43.98	1.26E+19
1	42.15	2.02E+18	39.24	1.10E+17	47.55	4.48E+20	39.62	1.60E+17	51.09	1.53E+22
1.5	49.25	2.44E+21	45.41	5.28E+19	54.98	7.53E+23	45.82	7.97E+19	59.45	6.61E+25
2	57.31	7.75E+24	52.39	5.631E+22	63.42	3.49E+27	52.87	9.12E+22	69.01	9.38E+29

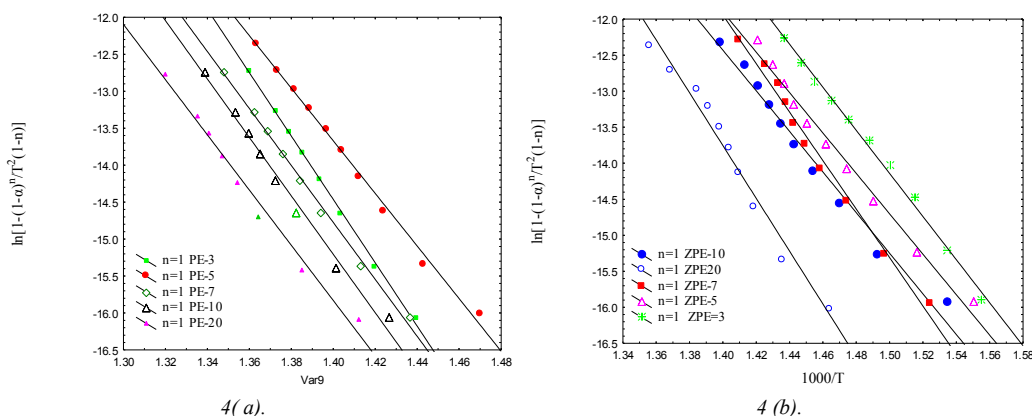


Figure 4. Fitting data of first order reaction for thermal-a) and catalytic-b) pyrolysis of samples for different heating rates (3-20 K/min)

The best fits for first order reaction for thermal and catalytic pyrolysis of samples for different heating rates (3-20 K/min) are shown in Figure 4. As we already aforementioned, pure samples have almost parallel straight lines and shows smaller deviation from first order reaction. Instead of that, the samples with catalyst have straight lines with more significant deviation from first order reaction.

4. CONCLUSION

In this work, the kinetics of the thermal decomposition of polyolefin waste mixture was followed by TGA at five different heating rates, 3-20 K/min. It was shown that the process of pyrolysis represents a one-step reaction and the main degradation step occurs at about 380-550 °C. Activation energy, pre-exponential factor and reaction order were obtained by Coats-Redfern method. According to average maximum linear correlation coefficients the first order reaction order was adopted for thermal and catalytic degradation of polyolefin mixture. The average E_a values are 260.42 kJ/mol and 322.06 kJ/mol for thermal and catalytic degradation respectively.

REFERENCES

- [1]. S. Daneshvar, F. Salak and K. Otsuka; Pyrolytic Behavior of Green Macro Algae and Evaluation of Its Activation Energy, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 3, No. 4, pp.256-264 2012.
- [2]. E. Apaydin-Varol, S. Polat and A. Eren Putun, Pyrolysis Kinetics And Thermal Decomposition Behavior Of Polycarbonate – A TGA-FTIR Study, *Thermal Science*, Vol.18, No.3, pp.833-842, 2014.
- [3]. M. N. Almustapha and J. M. Andresen, Catalytic Conversion of High Density Polyethylene (HDPE) Polymer as a means of recovering valuable energy content from the plastic wastes, *2011 International Conference on Petroleum and Sustainable Development IPCBEE* vol. 26, 2011.
- [4]. Feng, Pyrolysis of Waste Plastics into Fuels, Chem.Eng., thesis, University of Canterbury, New Zeland May 2010.

-
- [5]. Buğçe, Synthesis of mesoporous catalysts and their performance in pyrolysis of polyethylene, Chem. Eng. thesis, Middle East Technical University, Turkey, December 2010.
- [6]. M.L. Mastellone, U. Arena, G. Barbato, C. Carrillo, E. Romeo, S. Granata, A. Frassoldati, T. Faravelli and E. Ranzi, A preliminary modeling study of a fluidized bed pyrolyser for plastic wastes, *29th Meeting on Combustion*, Pisa, June 14-17, 2006.
- [7]. M. M Farid and E. Khaghanikavkan, Thermal pyrolysis of polyethylene: Kinetic study, *Energy Science and Technology*, Vol. 2, No. 1, pp. 1-10, 2011.
- [8]. J. W. Park, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim and K. Ok Yoo, A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method, *Polymer Degradation and Stability* Vol.67, pp.535-540, 2000.
- [9]. A.K Galwey, M.E Brown, Thermal Decomposition of Ionic Solids, 1st. ed. Amsterdam-Holand, Elsevier, 1999.
- [10]. Berrueco C., Ceamanos J., E. Esperanza and J. F. Mastral, Experimental study of co-pyrolysis of polyethylene/sawdust mixtures, *Thermal Science*, Vol.8, No.2, pp. 65-80, 2004.
- [11]. Han, Theoretical study of thermal analysis kinetics, Mech.eng. thesis, University of Kentucky, USA, 2014.
- [12]. ICTAC Kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, Post-print of: *Thermochimica Acta*, Vol. 520, No. 1-2, pp 1-50, 10 June 2011.
- [13]. Khawam, Application of solid-state kinetics to desolvation reactions, Philos. thesis, University of Iowa, USA, 2014.
- [14]. S. Vyazovkin, *Iso-conversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*, Intern.Publis. Springer Switzerland 2015.
- [15]. L.A. Pérez-Maqueda, P.E. Sánchez-Jiménez and J.M. Criado, Kinetic analysis of solid-state reactions: Precision of the activation energy calculated by integral methods, *International Journal of Chemical Kinetics* Vol. 37, No. 11, pp. 658-666, 2005.
- [16]. Y. Tonbul and K. Yurdakoc, Thermogravimetric investigation of the dehydration kinetics of KSF, K10 and Turkish bentonite, *Turk J Chem*, Vol 25, pp. 333 – 339, 2001.
- [17]. Ö. Kayacan1 and M. Doğan1, Pyrolysis of low and high density polyethylene. part I: non-isothermal pyrolysis kinetics, *Energy Sources, Part A*, Vol. 30, pp. 385-391, 2008.
- [18]. P.Rantucha, D. Kačíková and B. Nagypálb, Investigation of activation energy of polypropylene composite thermooxidation by model-free methods, *European Journal of Environmental and Safety Sciences*, Vol. 2, No. 1, pp. 12-18, 2014.
- [19]. H. H. Sait, A. Hussain, A. A. Salema and F. N. Ani, Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, Vol.118, pp. 382-389, 2012.
- [20]. C. Gai, Y. Dong, T and Zhang, The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions, *Bioresource Technology*, Vol. 127, pp. 298-305, 2013.
- [21]. A. F. López, A. A. El Hadad, F. J. Alguacil, T. A. Centeno and B. Lobato, Kinetics of the thermal degradation of granulated scrap tyres: a model-free analysis *Materials Science (Medžiagotyra)*, Vol. 19, No.4, pp.1320-1329, 2013.
- [22]. Ifedimna. Catalytic Pyrolysis Of Polyolefins, Chem.- Bio.eng. thesis. Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA, January, 2006
- [23]. Sodero S., Berruti F. and Behie L. Ultrapolyolytic cracking of polyethylene - a high yield recycling method, *Chemical Engineering Science*, Vol.51, No.11, pp. 2805-2810, 1996.
- [24]. Van Grieken, R. et al., "Thermal and catalytic cracking of polyethylene under mild conditions", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.58/59, pp. 127-142, 2001.
- [25]. Philcoh, A new adaptation of a method of invariant kinetic parameters and its application to a flame retardant system, Philosophy thesis, the University of Adelaide, USA. February, 2014.
- [26]. G. R. Heal, Evaluation of the function $p(x)$, used in non-isothermal kinetics, by a series of Chebyshev polynomials, *Instrumentation Science & Technology*, Vol.27, pp. 367-378, 1999.
- [27]. Flynn, J. H., [The 'temperature integral' — its use and abuse](#), *Thermochimica Acta*, Vol.300, No.1-2, pp. 83-92, 1997.
- [28]. P. K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal and V. Choudhary, Thermal degradation studies of LDPE containing cobalt stearate as pro-oxidant, *Express Polymer Letters*, Vol.1, No.4., pp. 208-216, 2007.
-