MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT
3515 MISKOLC EGYETEMVÁROS

Műanyag hulladék keverékek pirolízise folyékony üzemanyagok előállítása céljából

Készítette:
Kecsmár Gergő

Konzulens:
Dr. Dobó Zsolt

Energia-és Minőségügyi Intézet
2019. November

Eredetiségi nyilatkozat

"Alulírott Kecsmár Gergő, a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Kar hallgatója bűntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és aláírásommal igazolom, hogy ezt a dolgozatot saját magam készítettem, a benne leírt vizsgálatokat – ha ezt külön nem jelzem – magam végeztem el, és az ismertetett eredményeket magam értem el. Adatokat, információkat csak az irodalomjegyzékben felsorolt forrásokból használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem."

Miskolc, 2019.11.20.

.....

a hallgató aláírása

A konzulens nyilatkozata

"Aluírott Dr. Dobó Zsolt, a Miskolci Egyetem Energia- és Minőségügyi Intézetének tudományos munkatársa, a TDK dolgozatot beadásra alkalmasnak ítélem"

Egyéb megjegyzések, ajánlás: -

Miskolc, 2019.11.20.

.....

a konzulens aláírása

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS ... 1
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS ... 2
2.1 Műanyagokról általában ... 2
2.2 Műanyagok termelése ... 4
2.3 Műanyag hulladékok keletkezése és kezelése ... 6
2.4 Műanyagok pirolízise ... 10
2.4.1 LDPE ... 12
2.4.2 HDPE ... 12
2.4.3 PP ... 13
2.4.4 PS ... 13
3. MÉRŐRENDSZER BEMUTATÁSA ... 14
3.1 Alkalmazott alapanyagok és jellemzőik ... 14
3.2 Pirolízis reaktor ... 17
3.3 Desztilláló berendezés ... 18
3.4 Üzemanyagok vizsgálata ... 19
4. MÉRÉSI EREDMÉNYEK ... 20
4.1 A pirolízis mérések eredményei ... 20
4.2 Desztillálás eredményei ... 22
4.3 Az üzemanyag vizsgálatának eredményei ... 25
4.3.1 GC-MS mérési eredmények ... 27
5. ÖSSZEFOGLALÁS ... 28
6. KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS ... 29
7. IRODALOMJEGYZÉK ... 29
8. MELLÉKLET ... 31

1. BEVEZETÉS

Az Our World in Data kutatása szerint [1]: míg az 1950-es évben a műanyagtermelés 2 millió tonna volt, ez a szám 2015-re megközelítette a 381 millió tonnát. Ha a fenti két évszám közötti időintervallumot tekintjük, akkor 65 év alatt összesen 7,8 milliárd tonna műanyagot állítottunk elő, ami megközelítőleg 1 tonna műanyagot jelent személyenként a Föld mai lakossági adataihoz igazítva. Ennek a mennyiségnek pedig a jelenlegi statisztikai adatok szerint mindössze 9%-a került újrahasznosításra 1950 óta. Bár az újrahasznosítás és az energetikai hasznosítás mértéke is az elmúlt években jelentősen növekedett, az egyre növekvő hulladék mennyiség az új hasznosítási technológiák megjelenését is magával hozza.

A TDK dolgozatom célja alternatív megoldást nyújtani mind az iparban, mind a háztartásokban széles körben előforduló műanyag hulladékok hasznosítására. Olyan PS, PP, LDPE és HDPE keverékeket állítottam elő, amely tükrözi Magyarország, az Európai Unió és a világ műanyag felhasználását és ezzel egyidejűleg a műanyag hulladék összetételét is. A keverékek pirolízise (hőbontása), majd a kapott pirolízis folyadékok desztillációjával keletkező különböző forrásponttartománnyal bíró párlatok üzemanyagként való hasznosíthatósága került vizsgálatra. A kutatás során meghatározásra kerültek a szilárd halmazállapotú alapanyagok legfontosabb tüzeléstani tulajdonságai, a pirolízis során keletkező ún. pirolízisgázok összetétele, valamint a desztilláció során keletkező benzinszerű párlatok kémiai összetétele. A 25-200 °C forrásponttartománnyal rendelkező benzinszerű párlatok továbbá összehasonlításra kerültek a forgalomban is kapható motorhajtó anyagokkal fogyasztás, károsanyag kibocsátás, és molekulaösszetétel tekintetében.

A vizsgálati eredmények azt mutatták, hogy a globális, EU-s és hazai műanyaghulladék összetételen alapuló keverékek egységnyi tömegben történő hőbontásával a folyékony termék kihozatal rendre: 63,7 - 64,8 - 72,9 m/m% volt. Ebből az atmoszferikus desztilláció során kapott 25-200 °C közötti benzinszerű párlatok mennyisége a szilárd kiindulási hulladék keverékekhez viszonyítva rendre: 47,3 – 48,5 – 51,2 m/m%. A dízelszerű párlatok esetében ugyanez már csak 12,5 – 12,2 – 15,8 m/m%. A benzinmotoros mérések alapján elmondható, hogy mindhárom esetben fogyasztáscsökkentést mutattam ki a piaci forgalomban kapható, referenciaként használt benzinekhez képest, ugyanakkor a CO és a NO_x tekintetében inkább kismértékű növekedés volt tapasztalható.

Az elvégzett mérések alapján a műanyag hulladékokból történő üzemanyag gyártás rendkívül ígéretesnek mondható, így a technológia fejlesztése, a folyamatos üzemvitel biztosítása és a reaktor méretnövelése is várható.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az alábbi fejezetben feldolgozásra kerülnek a műanyagokkal kapcsolatos legfontosabb alapfogalmak, illetve a kutatásom során felhasznált PS, PP, HDPE és LDPE típusú műanyagok előállítási módjai, tulajdonságai. Ezenkívül szó lesz a fent említett műanyagok ipari jelentőségéről, felhasználásáról és éves termeléséről globális, EU-s és hazai szinten. A felhasználásukat követő hulladék keletkezési és kezelési kérdések tekintetében bemutatásra kerül a műanyag hulladékok összetétele és azok energetikai célú újrahasznosítása is. Végül a pirolízist foglalom össze az azt befolyásoló legfontosabb tényezőkkel együtt.

2.1 Műanyagokról általában

A műanyagok egy összefoglaló név, ami magába foglalja a szerves vagy szervetlen óriásmolekulák (makromolekulák) összességét, azaz a polimert, ill. az ehhez hozzáadott adalékokat és társító komponenseket, mint pl.: a stabilizátorok, csúsztatók vagy lágyítók. Ezek aránya az egyes műanyagtípusoknál változhat néhány tizedszázaléktól egészen 50%-ig [2]. Az 1. táblázat az egyes műanyagok legfontosabb mechanikai tulajdonságait tartalmazza [2]. A műanyagok csoportosítása jellemzően előállításuk, felhasználásuk, szerkezetük, tulajdonságaik, ill. az őt alkotó polimerek üvegesedési-olvadási hőmérsékletei szerint történik. Utóbbi két fogalom között az a különbség, hogy az üvegesedési hőmérsékletet amorf polimerek esetén értelmezzük, amely azt a hőmérsékleti intervallumot fejezi ki, melyen az adott polimer merevvé válik, vagy éppen meglágyul. Kristályos polimerek esetében ugyanezt fejezi ki az olvadási hőmérséklet, ami nagymértékben befolyásolja a már késztermék reo-mechanikai és egyéb tulajdonságait [3].

A műanyagokat felépítő mesterséges polimerek előállítása többféleképpen történhet, melyek közül az egyik leggyakrabban alkalmazott kémiai folyamat az ún. polimerizáció. Ennek két alapvető típusát szokás megkülönböztetni [2]:

- Láncpolimerizáció: a monomer molekulák gyors láncreakció során egyesülnek, ahol a reakcióelegy egyaránt tartalmaz monomer és polimer szegmenseket is. A polimer molekulatömege a legtöbb esetben állandónak tekinthető. Ilyen módon kerül előállításra a kutatás során is felhasznált PS (polisztirol), PP (polipropilén) és PE (polietilén).
- Lépcsős polimerizáció: a monomerek adott funkciós csoportja között létrejövő folyamatok során reagálnak egymással, ami a reakció egész ideje alatt végbemenő méretnövekedést eredményez. A monomerek már a folyamat elején elfogynak, és a nagyobb molekulatömeggel rendelkező polimerek a folyamat végén keletkeznek.

A lépcsős polimerizáció további két csoportra osztható aszerint, hogy melléktermék kilépésével vagy anélkül játszódik le a viszonylag lassú, több lépcsőből álló fokozatosan végbemenő folyamat [2]. Eszerint beszélhetünk polikondenzációról, ahol a melléktermék

általában víz, ill. poliaddícióról, ami melléktermék képződése nélkül zajlik le. A folyamat végbemenetelének feltétele mindkét esetben a bifunkciós (legalább két kondenzációra képes csoporttal rendelkező) molekula megléte, illetve polikondenzáció esetében a folyamatos külső energiabevitel biztosítása [4]. Polikondenzációs műanyag például a polietilén-tereftalát (PET), bakelit vagy a poliamidok $(C_{10}H_9O_4)_n$ (PA), míg poliaddíciós úton jönnek létre az epoxigyanták (PE), poliuretánok (PUR) és a polikarbamidok (PUK). Ezenkívül a szakirodalom kiemelten kezeli a szervetlenláncú műanyagok csoportját is, amibe a Si-atomot tartalmazó nyíltláncú vagy gyűrűs polimerek (szilikonok) csoportja tartozik [5].

1. táblázat. Különböző műanyagok legfontosabb tulajdonságai [2].

Típus	**Sűrűség [g/cm^3]**	**Hajlító modulus [GPa]**	**Szakítási szilárdság [Mpa]**	**Ütésállóság [kJ/m^2]**	**Hőalaktartás [°C]**	**Tartós hőterhelés [°C]**
(Tömeg) Használati műanyagok (commodity thermoplastis)						
LDPE	0,92	0,20	16	nem törik	40	60
HDPE	0,95	0,70	27	n.t.	60	70
PP	0,91	1,10	29	4	55	100
kPVC	1,40	1,00	62	5	65	65
PS	1,05	3,20	55	2	80	50
Köztes (műszaki) műanyagok (Intermadiate thermoplastics)						
PMMA	1,18	2,70	64	2	60	65
TPO	0,93	0,07	34	n.t.	..	..
CAB	1,18	1,10	26	30	62	60
ABS	1,07	3,20	38	20	80	75
Műszaki műanyagok (engineering thermoplastics)						
PA-66	1,14	2,00	80	17	105	80
POM	1,42	2,80	66	8	110	90
PET	1,37	3,10	47	4	..	100
PC	1,20	2,10	62	25	138	150
PPS	1,30	3,40	75	2	137	200
Hőálló műszaki műanyagok (Advanced thermoplastics)						
PES	1,42	2,45	85	8	200	200
PTFE	2,17	0,41	30	14	40	250
LCP	1,35	15,00	200	15	346	300
PEEK	1,31	3,85	106	8	160	250
Hőre nem lágyuló (térhálós) műanyagok (Thermosets)						
PF	1,50	8,25	25	1,5	150	110
UF	1,50	9,65	30	2	130	70
UP	1,20	3,70	30	3	..	150
EP	1,25	2,40	40	4	200	130

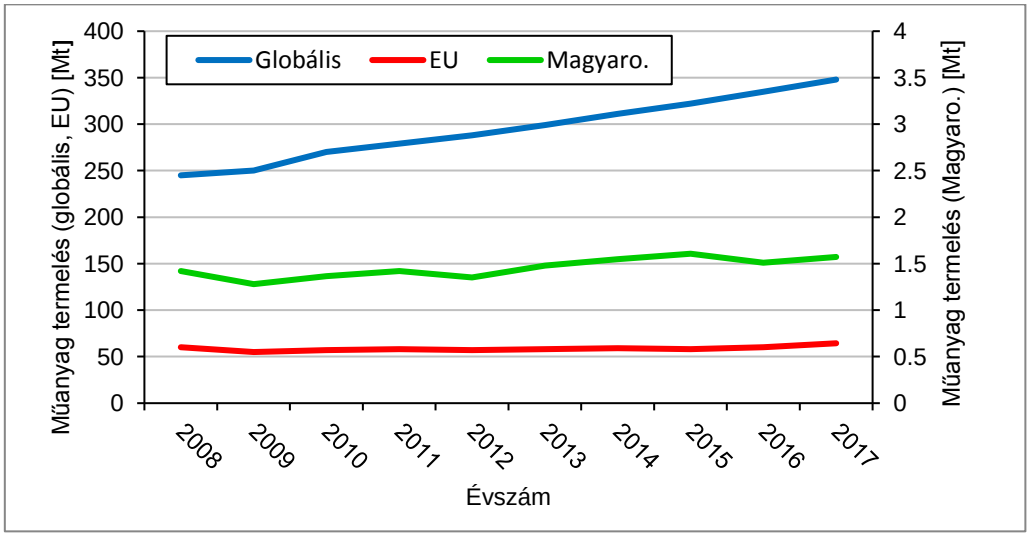
A műanyagokat csoportosíthatjuk aszerint is, hogy közvetlen a természetben megtalálható formában (pl.: növényi cellulóz, kaucsuk stb.) vagy valamely szintetikus úton fosszilis

energiahordozók (kőolaj, földgáz) átalakításával hozzák létre a fentiekben részletesebben is taglalt polimerizációs folyamatok valamelyikével [5].

A műanyagokat felépítő polimerek üvegesedési-olvadási hőmérséklete szerint beszélhetünk hőre lágyuló (termoplasztikus) és hőre keményedő (termoreaktív) műanyagokról [6]. A hőre lágyuló műanyagok lineáris vagy láncszerű molekulákból épülnek fel, melyek üvegesedési/kristályosodási hőmérséklete szobahőmérséklet felett van. A hőmérséklet növekedésével az anyag megolvad, amivel ömledék állapotba kerülve alakíthatóvá válik. Hőre keményedő műanyagok esetében az üvegesedési hőmérséklet szintén szobahőmérséklet feletti, azonban az előzővel ellentétben itt térhálós szerkezetű a műanyag, ami a polimerizációs folyamat során alakul ki pl.: hő, katalizátor stb. hatására [6].

2.2 Műanyagok termelése

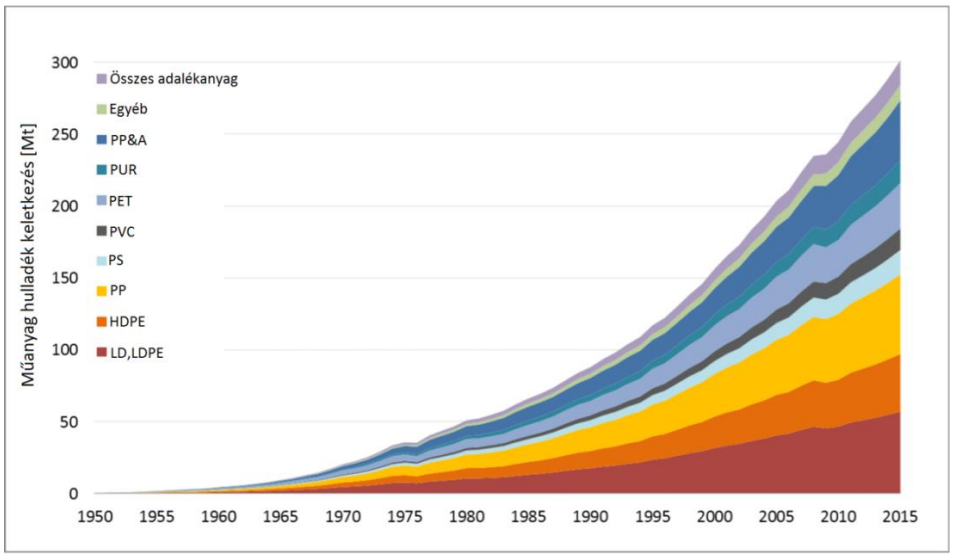
A műanyagok az élet legtöbb területén előfordulnak a hétköznapjainktól egészen az ipari szintű gazdasági felhasználásig. Kettős funkciójukkal elősegítik a társadalom előtt álló kihívások kezelését [7]. Így a közlekedésben pl.: autó vagy repülőgépiparban használt innovatív műanyagok kis tömegsűrűségük miatt csökkentik az üzemanyag fogyasztást, ezáltal a légkörre káros gázok pl.: szén-dioxid nagymértékű kibocsátását. Emellett a nagyteljesítményű szigetelőanyagok energia megtakarítást jelenthetnek a lakossági felhasználók számára. A műanyag-hasznosítás jelentős része az élelmiszeriparon keresztül történik, ahol előszeretettel használják azt különféle élelmiszerek biztonságos tárolására, csomagolására. Az 1. ábrán a globális, EU-s és hazai műanyagtermelés alakulása látható 2008 és 2017 között.



1. ábra. Globális, EU-s és magyarországi műanyag termelés 2008 és 2017 között [8,9,10].

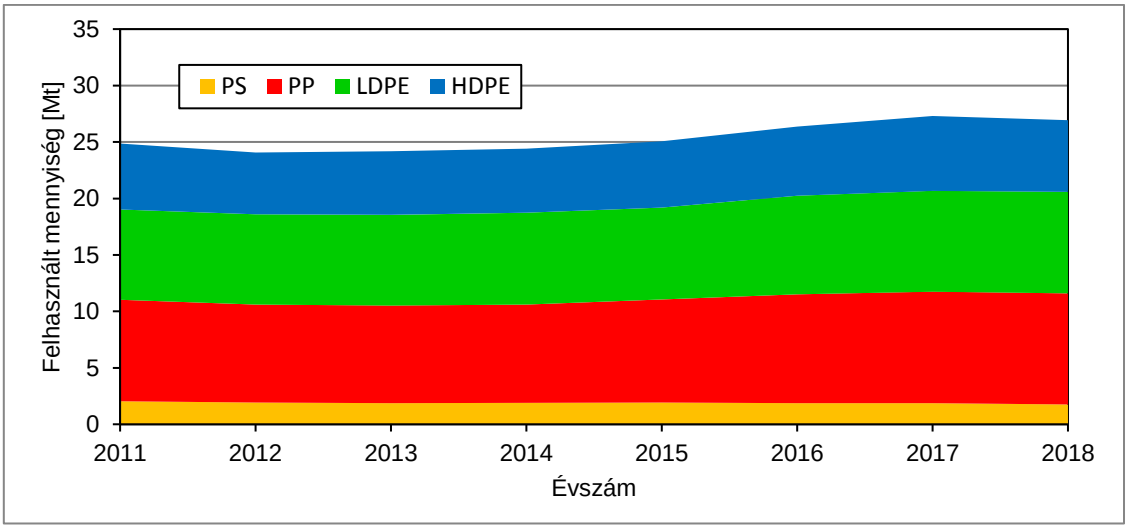
A műanyag termelés globálisan a kiindulási 50-es évek elején előállított közel 2 millió tonnához képest 2008-ig megközelítőleg 122-szeresére növekedett, míg ez az EU-n belül 171-

szeres növekedést mutat a kiindulási 0,35 millió tonnához viszonyítva. Ennek oka elsősorban a technológiai fejlődésben keresendő. Magyarország műanyagiparának kezdete a 70-es évekre tehető: 1976-ban közel 0,15 millió tonna műanyag alapanyag került előállításra, ami 2008-ig közel 10-szeresére növekedett. A műanyag termelés rohamos növekedése a hulladékok keletkezését is magával hozza. A globális műanyaghulladék keletkezésből a világon felhasznált különböző műanyagtípusok megoszlását mutatja be a 2. ábra, amely az 1950 és 2015 közötti állapotot szemlélteti.



2. ábra. Globális műanyag felhasználás összetétele 1950 és 2015 között [11].

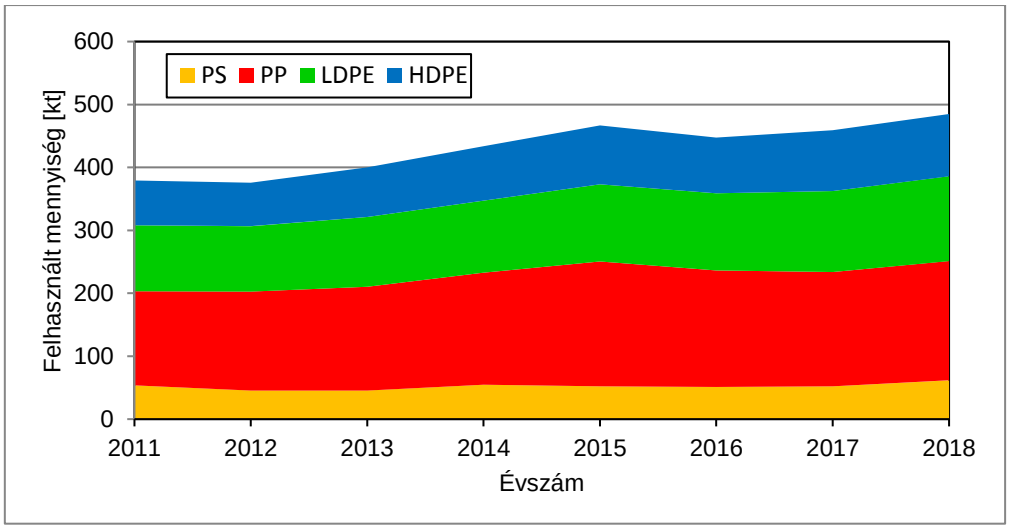
Az Európai Uniós és azon belül is a hazai műanyag felhasználás követi a globális trendeket, de nyilvánvalóan kisebb mennyiségekkel. A 3. ábra az EU 28 tagállama által 2011 és 2018 között felhasznált azon műanyagtípusok mennyiségét mutatja be, amelyet a dolgozatomban is felhasználtam.



3. ábra. Az EU HDPE, LDPE, PP és PS felhasználásának alakulása 2011-2018 között [12].

A 3. ábra jól mutatja, hogy az EU műanyag felhasználási trendje a PS, PP, LDPE és HDPE-re

vonatkozólag arányaiban nézve hasonlóságot mutat a globális értékekkel összehasonlítva. Az EU-ban 2018-as adatok szerint az LDPE és PP együttes aránya az össz. műanyag felhasználás során megközelítette a 37%-ot, ehhez hozzáadva az ábrán szereplő többi műanyagfajtát (PS, HDPE) már 53%-ot kapunk, tehát e négy műanyagfajta lefedi az EU-ban felhasznált műanyag mennyiségének több mint a felét.



4. ábra. Magyarország műanyag felhasználásának alakulása 2011-2018 között [9].

A 4. ábra hazánk műanyag felhasználását mutatja be a 2011 és 2018 közötti időszakban. Az ábra alapján elmondható, hogy a hazai műanyag felhasználás trendje megfeleltethető az EU-s és szélesebb körben a globális műanyag felhasználásnak. Az ábrán szereplő négy műanyagtípus közül hazánkban is a polipropilén (PP) és az LDPE (kissűrűségű polietilén) kerül a legnagyobb arányban felhasználásra többnyire az élelmiszeripar és csomagolóipar jóvoltából. A magyar műanyag felhasználás kb. 40%-át a fenti 4 műanyagtípus fedte le 2018-ban.

A 2.-4. ábrák adatai alapján kerültek összeállításra a kutatásom során vizsgált heterogén műanyag hulladék keverékek a globális, EU-s és hazai HDPE, LDPE, PP és PS hulladék százalékos megoszlásának megfelelően.

2.3 Műanyag hulladékok keletkezése és kezelése

Az emberi létezést kísérő alapjelenség a hulladékképződés, amely a számunkra haszontalanná vált tárgyak és anyagok képződését jelenti. A hulladékfeldolgozás fontossága az ipari forradalmakat követően vált szükségessé, mivel a technológiai fejlődéssel együtt megjelentek a környezetben fellelhető nyersanyagoktól eltérő összetételű ún. mesterséges anyagok vagy műanyagok. Addig az emberek mindennapi élete során felhasznált anyagok a természeti körfolyamat kritikus kockázati zónáján kívül estek, tehát egyszerűen visszajuttathatóak voltak a környezetbe, ahol megfelelő időtartam alatt elbomlottak. A szintetikusan előállított anyagok

széles körben segítették a növekvő fogyasztói igények kielégítését, azonban a természetben található anyagoktól eltérő összetétele miatt a környezetben való tárolása nem megoldott [13]. A hulladékok hasznosítása során az elsődleges cél a további „tiszta” nyersanyagok és erőforrások kiváltása, amivel másodlagos nyersanyagként vagy energiahordozóként jelentős szerepet tölthetnek be a fellépő környezetvédelmi törekvések megvalósításában. A hasznosításnak alapvetően kétféle típusa ismert: anyagában történő hasznosítás vagy energetikai célú hasznosítás [14]. Az első típushoz tartozik pl.: az alkotó elemek ismételt kinyerése, újrahasznosítása vagy feldolgozása. Energetikai hasznosításnál a hulladékban található kötött energiát hasznosítjuk. A két hasznosítási típus könnyebb megértését szolgálja a másodnyersanyag és a másod-energiahordozó fogalmának a tisztázása [14]:

- *Másodnyersanyag:* „bármilyen anyag vagy tárgy, amelytől birtokosa megválik, megválni szándékozik vagy megválni köteles, és ami előkészítés, vagy feldolgozás útján alkalmas anyagában történő hasznosításra”.
- *Másod-energiahordozó:* „bármilyen anyag vagy tárgy, amelytől birtokosa megválik, megválni szándékozik vagy megválni köteles, és amely közvetlenül, vagy átalakítást követően energiatermelés céljából hasznosítható”.

Jelen dolgozat keretein belül tárgyalt műanyaghulladékok mind másodnyersanyagként, mind másod-energiahordozóként egyaránt hasznosíthatók. Az 5. ábrán egy integrált hulladékgazdálkodási piramis látható, ami hierarchikusan szemlélteti az egyes hulladékgazdálkodási eljárásokat. Az alsó sötétebb zölddel jelölt rész mutatja a megelőzés és minimalizálás fokát, ami a leginkább preferált mód a hulladékgazdálkodásban, hiszen ha nem képzünk hulladékot vagy minimalizáljuk annak mennyiségét, akkor az újrahasznosítási technológiák is marginális tényezővé válnak.

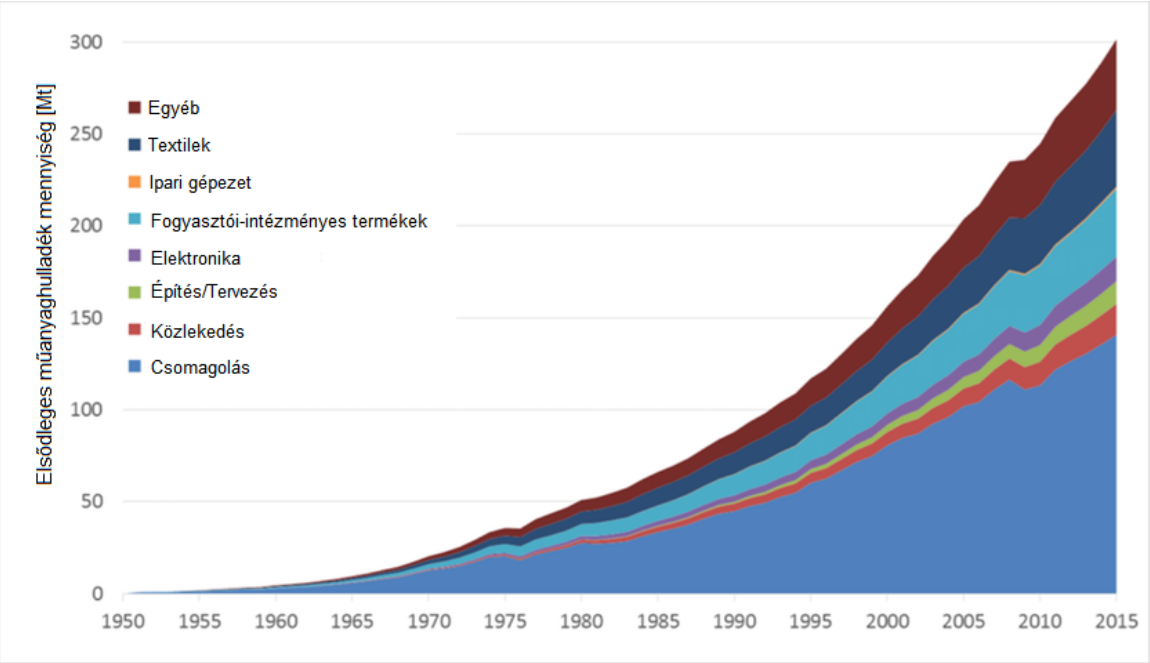
5. ábra. Integrált hulladékkezelés [14].

Egy adott termék gyártási technológiájánál így törekedni kell a keletkező veszteségek csökkentésére. Az újrahasználat és újrahasznosítás sávok egyaránt a környezetkímélőbb eljárások közé sorolandók. Az újratölthető műanyag, fém és üvegpalackok jellemző példái az újrahasználatnak, melyek a begyűjtés, mosás és tisztítás folyamata után ismét a palackozó üzembe kerülhetnek. Újrahasznosításnál elsősorban a hulladékok anyagában történő hasznosítására törekszenek, amivel a különböző összetételű komponensek fizikai-kémiai tulajdonságainak a megváltoztatásával másodlagos nyersanyagot állítanak elő [14]. A leggyakoribb előkészítő folyamatok ezen a szinten az aprítás, őrlés, tisztítás és a szétválasztás [15].

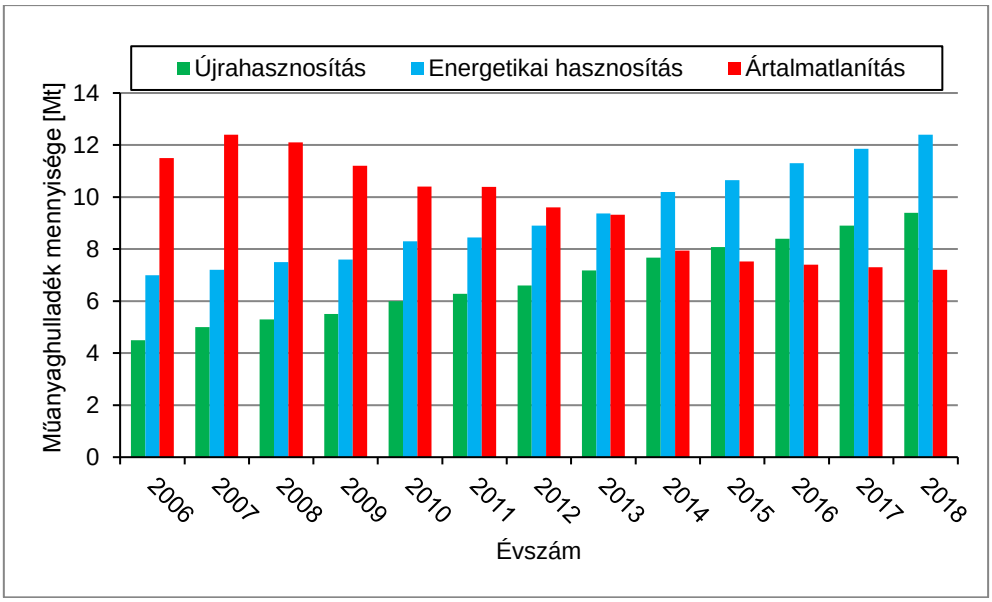
Energetikai célú hasznosításnál az elsődleges tüzelőanyagok kiváltása a cél, ami környezetterhelőbb az előző technológiákhoz képest, viszont előkészítése egyszerűbb az újrahasznosításnál. Égetésnél a felszabaduló hőenergiát pl.: víz elgőzölögtetésére lehet használni, amiből gőzturbinák segítségével villamos energiát tudunk előállítani. Az égetés során kétféle melléktermék, szilárd hamu és füstgáz keletkezik. Az energetikai hasznosításhoz sorolható még a pirolízis és gázosítás is, kutatásom során ez előbbivel foglalkoztam.

A piramis csúcsán található az ártalmatlanítás, ami a hulladékok lerakását (deponálását), tárolását vagy energiatermelés nélküli égetését jelenti. Ez a legrosszabb hulladékgazdálkodási mód, ellenben a későbbi statisztikai adatok igazolni fogják, hogy mind globálisan, mind EU-s szinten az egyes országoknál, így pl.: hazánkban is kiemelkedő helyen szerepel a hulladékok ezen ártalmatlanítási módja. A hulladékok lerakása azon kívül, hogy kevésbé esztétikus látványt nyújt, képes az adott terület ökoszisztémáját is felborítani. Erre reagálva hazánk a 2017-es Országos Hulladékgazdálkodási Tervben megfogalmazottak szerint a keletkező fém, műanyag, TH papír és üveghulladékok 50%-nak újrafeldolgozását tűzte ki céljául 2020.12.31-ig [16].

A 6. ábrán a legtöbb műanyaghulladékot termelő egyes ágazatok szerepelnek globális szinten 1950 és 2015 között. Ez alapján jól megfigyelhető, hogy a műanyaghulladékok keletkezésének elsődleges forrása a csomagolóipar. Statisztikai adatok alapján az EU-ban is a csomagolás részaránya a legnagyobb. A 7. ábra azt mutatja be, hogy az EU-ban keletkezett műanyaghulladékok 2006 és 2018 között milyen arányban kerültek újrahasznosításra, energetikai hasznosításra illetve lerakásra. Ezek összege együtt adja ki a visszaforgatott műanyaghulladék mennyiségét. Az EU tudatos hulladékgazdálkodási akciójának köszönhetően a 2006-2018 közötti időintervallumban folyamatosan növekedik a visszaforgatott, miközben csökken az ártalmatlanított műanyaghulladék tömege.

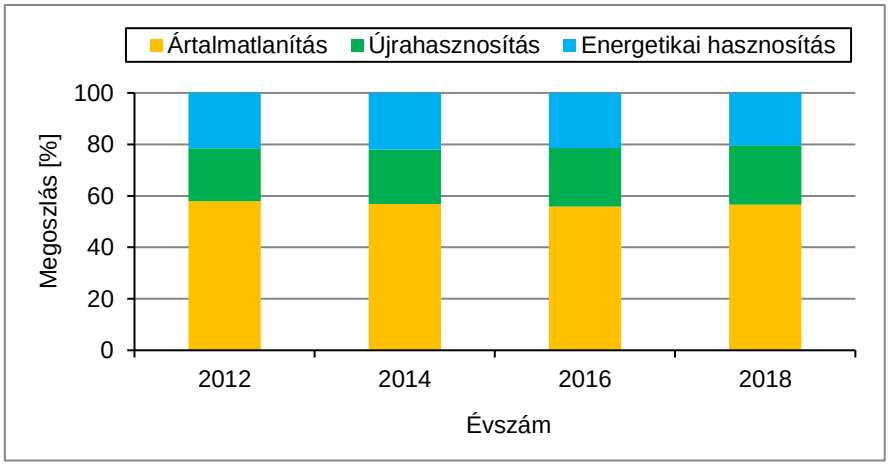


6. ábra. Elsődleges műanyaghulladék források 1950-2015 között [11].



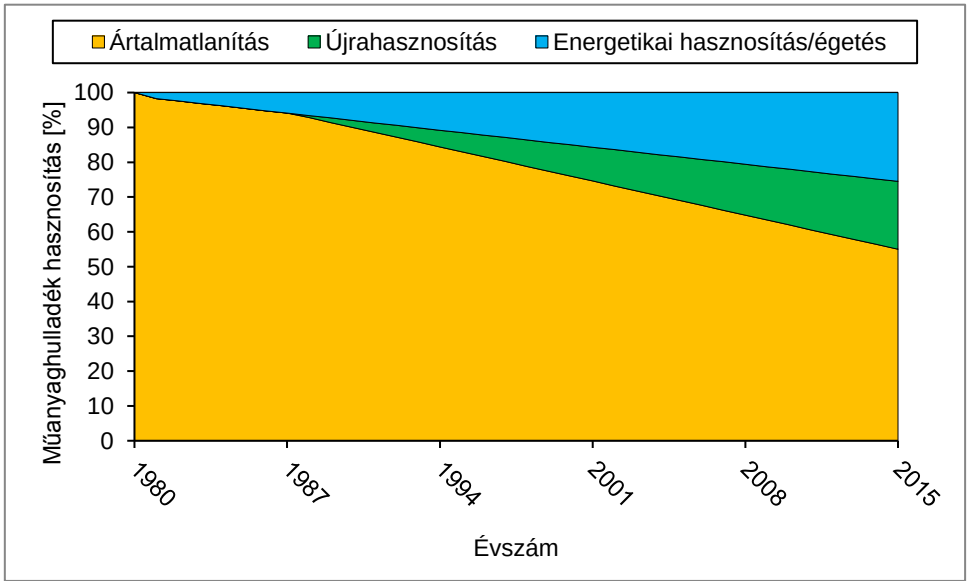
7 ábra. Műanyaghulladék kezelése az EU-ban 2006-2018 között [17].

A 7. ábra alapján kimutatható, hogy növekvő tendencia jellemzi mind az újrahasznosítást mind pedig az energetikai hasznosítást, aminek nyilvánvaló oka részben a növekvő műanyaghulladék mennyisége, másrészt az egyre tudatosabbá váló környezetpolitika. A 8. ábra hazánk műanyaghulladék kezelési eljárásainak arányait tartalmazza páros évenként 2012 és 2018 között. Jól látható, hogy érdemi változás a vizsgált 6 év alatt nem tapasztalható, közel 60%-ban továbbra is ártalmatlanítással kerül feldolgozásra a keletkezett műanyaghulladék, amin belül is a lerakás dominál.



8. ábra. Műanyaghulladék feldolgozási eljárások aránya Magyarországon [12].

A 9. ábrán látható a globális műanyaghulladék kezelés a már megismert ártalmatlanítás-újrahasznosítás és energetikai célú felhasználás arányában 1980 és 2015 között. Az ábra alapján elmondható, hogy a keletkezett műanyaghulladékok több mint fele kerül ártalmatlanításra (lerakásra), ami szükségessé teszi a már meglévő hulladékgazdálkodási eljárások fejlesztését, illetve új technológiák kidolgozását. Egy ilyen technológia a jelen dolgozatom keretein belül is megvalósított műanyag hulladék pirolízis, amelynek során kapott pirolízis folyadék további feldolgozásával üzemanyag nyerhető. Ezzel nemcsak a hulladék mennyisége és ezzel egyidejűleg a környezet terhelése csökkenthető, de értékes termékek is előállíthatók.



9. ábra. Globális műanyaghulladék kezelés 1980 és 2015 között [1].

2.4 Műanyagok pirolízise

A pirolízis a szerves anyagok hőbontásán alapuló eljárás. Ez kémiai és termikus bomlást jelent, ami rendszerint kisebb méretű molekulák létrejöttét eredményezi. A legtöbb pirolízis

folyamat levegőmentes (oxigénmentes vagy oxigénszegény) zárt térben játszódik le. A pirolízis különböző hőmérsékleti szinten, reakcióidővel és nyomással mehet végbe, különböző halmazállapotú reagensek felhasználása mellett. A műanyag pirolízis hőmérséklet szerint 3 csoportra osztható. Kis hőmérsékletű (400 °C alatti), közepes (400-600 °C közötti) és nagy hőmérsékletű (600 °C feletti) folyamatokra. A folyamat általában atmoszférikus nyomáson megy végbe, de előfordulhat kisnyomású környezet is pl.: a gumi pirolizálásánál [18]. A 2. táblázat a pirolízis különböző termékeit foglalja össze.

2. táblázat. A pirolízis folyamat termékei, maradékai [19].

Kihozatal	**Halmazállapot**	**Jellemző felhasználás**
pirolízis koksz	szilárd	fűtőanyag, talajjavító
pirolízis gáz összetevői: CO, CO_2, H_2, szénhidrogének, vízgőz	gáz	hő- és villamosenergia, ill. üzemanyag-előállítás; vegyipari alkalmazások
pirolízis olaj	folyékony	üzemanyag előállítás; vegyipari alkalmazások
*egyéb újrahasznosítható anyagok, szilárd szeparációt követően	szilárd (pl.: üveg, fém stb.)	másodnyersanyagok

Műanyagok pirolízise során a kihozatal jelentős mértékben függ a műanyagok konkrét elemi összetételén és a technológiai paramétereken túl a nedvesség, illó, fix karbon és hamutartalmától (3. táblázat). A hamu- és illótartalom egymáshoz viszonyított aránya meghatározza az egyes műanyagtípusok pirolízisekor kapott folyékony termék mennyiségét [20]. Ennek megfelelően minél nagyobb az adott pirolizálandó anyag illótartalma annál több folyékony frakció keletkezik, hamutartalom esetében pedig éppen az ellenkezője érvényes, tehát a nagyobb hamutartalom kedvezőtlenül hat a folyadék kihozatalra [21].

3. táblázat. Egyes műanyagtípusok legfontosabb tulajdonságai [21].

Műanyagok típusai	**Műanyagok jelei**	**Nedvesség [wt%]**	**Fix karbon [wt%]**	**Illó [wt%]**	**Hamutartalom [wt%]**
Kis sűrűségű polietilén (LDPE)	4 LDPE	0,30 -	0,00 -	99,70 99,60	0,00 0,40
Nagy sűrűségű polietilén (HDPE)	2 HDPE	0,00 0,00	0,01 0,03	99,81 98,57	0,18 1,40
Polipropilén (PP)	5 PP	0,15 0,18	1,22 0,16	95,08 97,85	3,55 1,99
Polisztirol (PS)	6 PS	0,25 0,30	0,12 0,20	99,63 99,50	0.00 0,00

A következő fejezetekben a [21]-es forrást feldolgozva összefoglalom az általam felhasznált egyes műanyagtípusok pirolízisének tapasztalatait az irodalomban fellelhető tudományos cikkek alapján.

2.4.1 LDPE

A kis sűrűségű polietilén a nagy sűrűségű polietilénnel (HDPE) ellentétben több elágazást tartalmaz, ami gyengébb kötőerőt jelent az egyes molekulák között így kisebb húzófeszültséggel és keménységgel rendelkezik. Mindamellett az LDPE jobban alakítható, mint a HDPE, mivel az oldal-elágazások következtében a molekula kevésbé lesz kristályos szerkezetű. Nagyfokú vízzel szembeni ellenálló képessége miatt széles körben használható pl.: műanyag táskaként, csomagolóanyagként, szemeteszsákként stb. Ezek a háztartási kellékek a hétköznapi életünk részét képezik, ezért az LDPE hulladék mennyisége napról-napra egyre növekszik, amivel a második legnagyobb mennyiségben fordul már elő a polipropilént (PP) követően [22].

Egy kutatás során [23] az LDPE pirolízisét fixágyas reaktorban vizsgálták 500 °C-on 10 °C/perc fűtési sebesség mellett. A kísérlet alapján a legnagyobb folyadékhozam 95%-os volt kevés gázképződés és elenyésző hamu visszamaradása mellett. Egy másik tanulmányban a folyadékhozam hasonlóan nagy, 93,1%-os maximum értéket mutatott [24]. Egy másik tanulmányban [25] azt vizsgálták, hogy milyen hatással bír a nyomás megváltoztatása a folyadékhozamra nézve. Ebben az esetben alacsonyabb reaktorhőmérséklet mellett a folyadék kihozatal a nyomás növekedésél nőtt. A vizsgálat üstreaktorban zajlott 0,8-4,3 MPa nyomáson és 425 °C-on. 89,5%-os olajhozam, 10%-os gázképződés és 0,5%-nyi visszamaradt hamu volt jellemző.

2.4.2 HDPE

A nagysűrűségű polietilén hosszú lineáris lánccal rendelkező polimer, ami kedvező szilárdsági mutatókkal bír. Felhasználása nagy szilárdsága miatt történhet a vegyipar számos területén pl.: folyadéktartályként vagy élelmiszer tárolására alkalmas formában, mint pl.: tejtermékek palackozása. A HDPE hulladék mennyisége széleskörű felhasználása miatt folyamatosan nő, így környezetvédelmi okokból indokolt az újrahasznosítása, amire alternatív megoldást nyújt a magas hőmérsékleten történő bontása. Nagy illótartalma miatt pirolízise során jelentős mennyiségben termelődik folyadék, azon belül is olajfrakció a beállított technológiai paraméterek függvényében.

Az egyik tanulmány [26] során üstreaktorban végezve a pirolízist 79,08%-os folyadék és 24,75%-os gázhozamot tapasztaltak 550 °C-os hőmérsékleten miközben a viasz-tartalom egyre növekvő tendenciája volt tapasztalható 500-550 °C közötti hőmérséklet intervallumban. A pirolízis során kapott sötétbarna színű olajszerűen folyó anyag esetében nem volt fizikailag tapasztalható mennyiségű maradék, továbbá forráspontja 82 és 352 °C közé esett. A széles

forráspont-tartomány oka az, hogy több különböző komponensből áll a pirolízis olaj, mint pl.: gázolaj, kerozin vagy benzin. Ezek desztillációs eljárás útján szétválaszthatók egymástól, amivel a kereskedelemben is kapható üzemanyagokhoz hasonló összetételű és tulajdonságú frakciókat kapunk. Egy másik vizsgálat [27] során fluidágyas reaktorban végezték a HDPE pirolízist 650 °C-on, ahol az olajhozam 68,5%-nak, míg a gázhozam 31,5%-nak adódott. Ez arra enged következtetni, hogy az anyag a hőmérséklet növelésével egyre intenzívebben bomlik gáz halmazállapotúvá.

2.4.3 PP

A PP jó kémiai és hőállósággal rendelkező polimer, aminek lineáris szénhidrogénlánca telített. A HDPE-vel ellentétben a PP olvadási hőmérséklete 160 °C felett található. Alacsonyabb sűrűsége és a HDPE-hez képesti nagyobb keménysége és merevsége miatt preferált alapanyag a műanyaggyártás területén. Előszeretettel alkalmazzák pl.: irodai dossziék, tárolóedények vagy autók alkatrészeinek a gyártására is. A globális műanyaghulladék mennyiség tekintetében a legnagyobb arányban a PP fordul elő. Egy vizsgálat során [28] 250-400 °C közötti hőmérsékleten végezték a PP pirolízisét. A legnagyobb olaj-kihozatalt 300 °C-on mérték (69.82%). A hőmérsékletet 400 °C-ra növelve a teljes kihozatal 94,3%-ra csökkent, úgy hogy közben nőtt a visszamaradt szilárd hamu mennyisége 1,34%-ról 5,7%-ra. Ez azt jelenti hogy nagyobb hőmérsékleten fokozódik a hamuképződés intenzitása.

2.4.4 PS

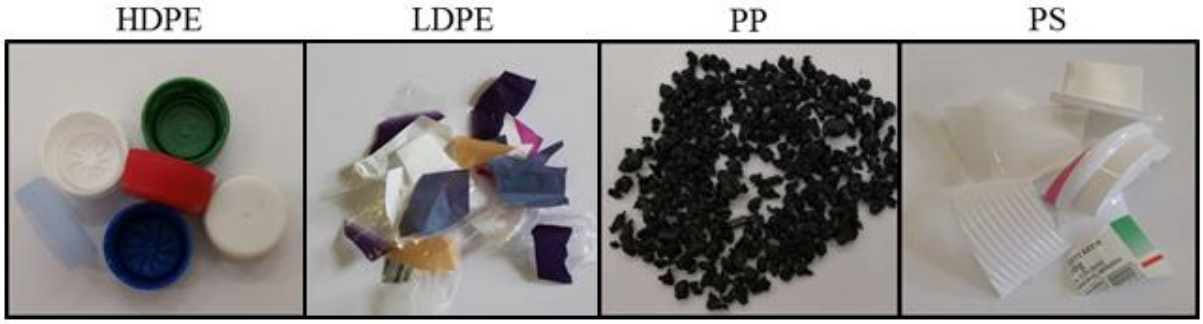
A polisztirol monomere a sztirol, amit petrolkémiai folyadékból nyernek ki. A szerkezete hosszú szénhidrogénláncból és fenil-csoporttól áll, ami minden második szénatomhoz kapcsolódik. A PS természetes körülmények között színtelen, de színezőanyag felhasználásával tetszőleges színű kivitelben kapható. Termoplasztikus műanyag és meglehetősen nagy tartóssággal rendelkezik. További jellemzője a nagy szilárdság, ill. a kis sűrűség, ami lehetővé teszi az élelmiszeripari csomagolóanyagtól egészen az elektronikai, egészségügyi és építési területeken történő felhasználását. Egy kutatásban [29] a PS pirolízise nyomás alatti autoklávban játszódott le 300-500 °C közötti hőmérsékleten. A fűtési sebesség 10 °C/perc volt, a nyomás pedig 0,31-1,6 MPa között változott. Végeredményként kiemelkedően magas olajhozam (97%) volt tapasztalható 425 °C-os optimális hőmérsékletet alkalmazva. A maximális gázhozam csak 2,5% volt. Több tudományos kutatás alapján kijelenthető, hogy a keletkező olajmennyiség optimalizálása céljából nem ajánlatos 500 °C feletti hőmérsékleten végezni a polisztirol pirolízisét.

3. MÉRŐRENDSZER BEMUTATÁSA

Az alábbi fejezet célja bemutatni a kutatásom során használt eszközpark egyes részeit. A pirolízis reaktor részein túl a desztilláláshoz és benzinmotoros mérés kivitelezéséhez alkalmazott berendezéseket is részletezem az egyes vizsgálatok mérési menetével együtt. A fejezetben bemutatásra kerülnek továbbá az alkalmazott alapanyagok és azok jellemzői.

3.1 Alkalmazott alapanyagok és jellemzőik

A mérés során felhasznált különböző műanyagtípusok (LDPE, HDPE, PS és PP) a 10. ábrán láthatók. Továbbá a vizsgálathoz felhasznált műanyagtípusok forrásairól a 4. táblázat ad bővebb információt. A táblázat tartalmazza a különböző műanyagok mért égéshő értékeit és elemi összetételüket is. Az égéshő egy Parr 6200 típusú bombakaloriméterrel, míg az elemi összetétel egy Carlo Erba EA1108 típusú elemanalizátorral került meghatározásra. Az 5. táblázat a vizsgálat során felhasznált polimerek építőegységeit (monomerjeit), illetve molekulaszerkezetét tartalmazza.

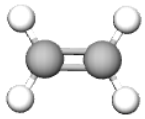
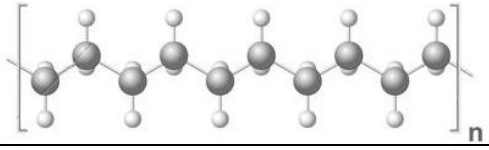
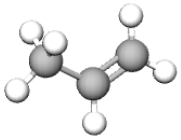
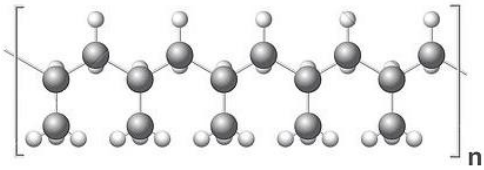
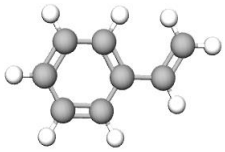
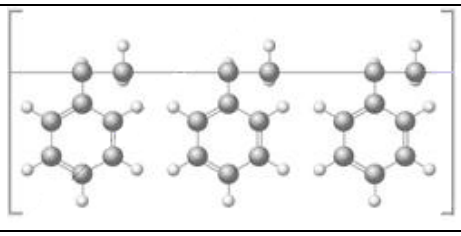


10. ábra. A felhasznált műanyagtípusok.

4. táblázat. A pirolízis méréseimhez használt műanyagfajták forrásai és előkészítései.

Műanyag típus	LDPE	HDPE	PP	PS
Forrás	különböző csomagoló-anyagok, zacskók	műanyag kupakok	pellet formában érkezett egy hazai cég jóvoltából	műanyag evőeszközök, poharak (kanál, kés, villa)
Előkészítés	aprítás	aprítás	nincs	aprítás
Égéshő [MJ/kg]	43,2	46,3	44,8	41,0
C, [m/m%]	80,55	84,89	85,56	89,72
H, [m/m%]	13,21	13,95	13,66	8,26
N, [m/m%]	0,07	0,08	0,06	0,07
S, [m/m%]	0,02	0,02	0,03	<0,01

5. táblázat. Felhasznált műanyagok molekulaszerkezete [30-32].

Név	monomer	molekula láncrészlet
LDPE/HDPE		
PP		
PS		

Az 6. táblázat az általam összeállított HDPE, LDPE, PP és PS keverékek arányait foglalja össze, amely arányok a világ, az EU és a hazai műanyag hulladék jellemző összetételén alapulnak.

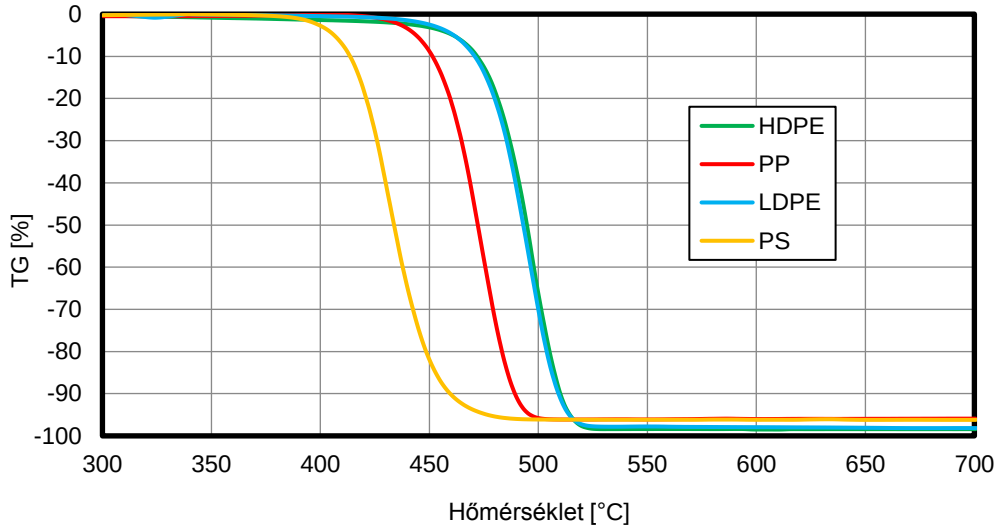
6. táblázat. A méréseim során alkalmazott műanyag keverékek százalékos összetétele és a keverékek számolt égéshője.

	LDPE	HDPE	PP	PS	Keverék égéshője, MJ/kg
Globális	32,5	24,5	32	11	44.2
EU	31,5	21,5	35	12	44.2
Magyarország	22	15	49	14	39.1

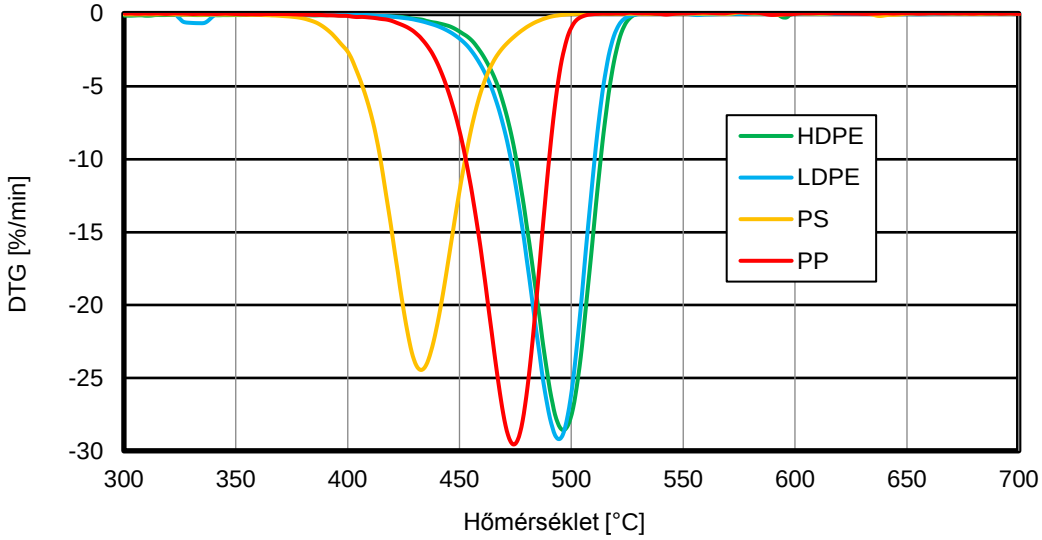
A 4. táblázat jól mutatja, hogy a legnagyobb égéshővel az HDPE rendelkezik, amit a PP, LDPE és végül a PS követ. A keverékek esetében (6. táblázat) a globális műanyag és az EU-s felhasználáson alapuló rendelkezik a legnagyobb égéshővel, amit a magyarországi összetételű követ. Ha az egyes keveréken belüli műanyag összetételt megfigyeljük, akkor látható, hogy a hazai esetben kisebb a HDPE aránya, ami súlyozottan növelné, illetve nagyobb a PS százalékos összetétele, ami viszont súlyozottan csökkenti az átlagos égéshő értékét.

Az egyes műanyagtípusok termogravimetriás vizsgálata egy MOM DERIVATOGRAPH C/PC komplex termoanalitikai berendezés segítségével valósult meg. A vizsgálat során a felfűtési sebesség 10 °C/min volt, illetve a konkrét mérések 8 l/h térfogatáramú nitrogén közegben történtek. A mérés során beállított 700 °C-os reaktor köpenyhőmérséklet az egyes műanyagok hőmérséklet szerinti tömegcsökkenésének függvényében került meghatározásra, ami a reaktor belső hőmérsékletét tekintve kb. 550 °C-ot jelentett. Ezen a belső hőmérsékleten pedig a TG és DTG görbék értelmében már biztosan lezajlik mindegyik műanyagtípus

esetében a termikus bomlásuk jelentős része (11. és 12. ábra), melyeken jól megfigyelhető, hogy a PS jelentős hányada kisebb hőmérsékleten bomlik el, mint az LDPE, HDPE műanyagoké. Az intenzív tömegcsökkenés PS esetében 379 °C-on kezdődik el és egészen 485 °C-ig tart. A PP esetében ez 410 °C és 510 °C közötti intervallumra tehető. Az LDPE és HDPE értékei gyakorlatilag megegyeznek. Ez 420 °C-525 °C hőmérséklet intervallum közötti intenzív tömegcsökkenést mutat. A diagram horizontálisan 300 °C és 700 °C között változik, aminek oka, hogy ez alatti és feletti hőmérsékleten jelentősebb tömeg-átalakulás már nem volt tapasztalható.



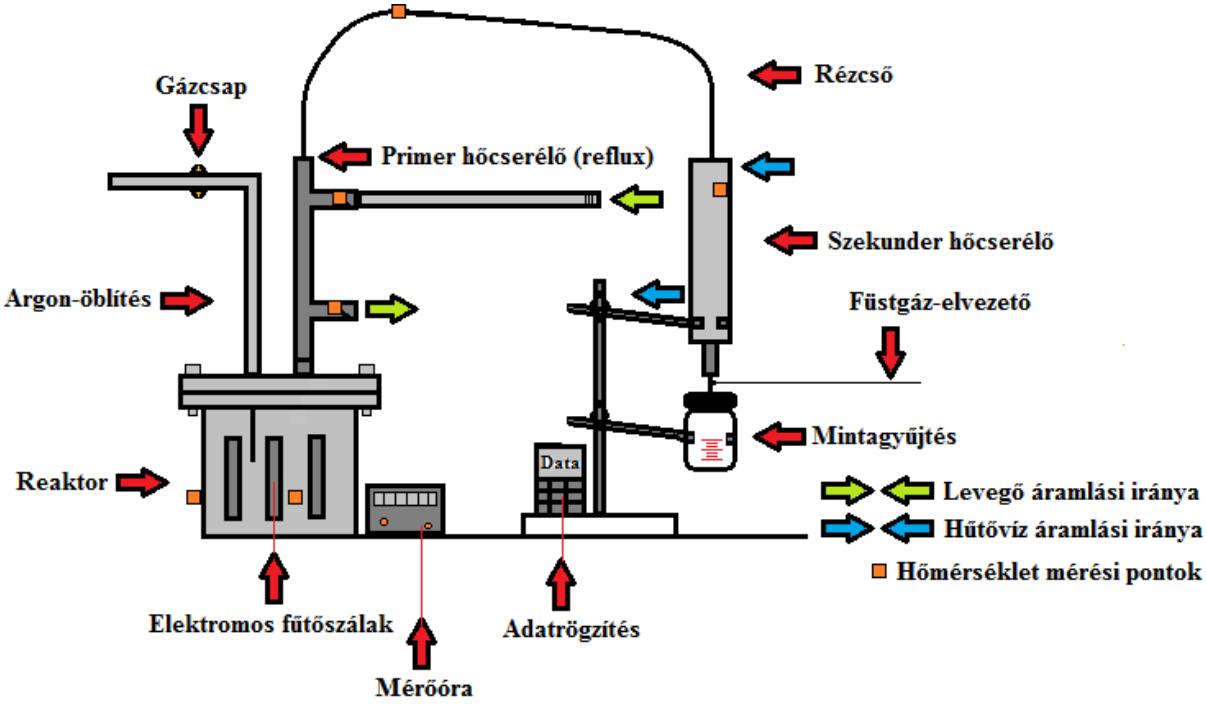
11. ábra. Műanyagtípusok tömegcsökkenése a hőmérséklet függvényében.



12. ábra. Műanyagok tömegcsökkenésének elsőfokú deriváltja.

3.2 Pirolízis reaktor

A pirolízis során egy laboratóriumi méretű, szakaszos üzemű, 2,25 dm^3 befogadóképességű üstreaktort alkalmaztam. A reaktor anyaga hőálló acél, amely szabályozott külső elektromos fűtéssel rendelkezik. A fűtőteljesítmény megközelítőleg 1 kW. A rendszer specifikuma a két lépcsős hőcserélő rendszer, ami a pirolízis folyamatok során keletkező gázhalmazállapotú termékek hűtéséért felelt. Az első hőcserélő (primer hőcserélő vagy reflux) hűtése szabályozható térfogatáramú és hőmérsékletű levegővel valósult meg, ami a nagyobb forrásponttal rendelkező anyagoknak a reaktorba történő visszafolyását, további hőbontását tette lehetővé. A primer hőcserélőből kilépő pirolízis gázok hőmérséklete jellemzően 200 °C alatti volt mindegyik mérésem alkalmával. A kisebb forrásponttal rendelkező különböző szénhidrogéneket (aromás, telített, telítetlen) tartalmazó gőzök a rézből készült csővezetéken keresztül a rendszerben uralkodó környezetitől nagyobb nyomás miatt eljutnak egy vízhűtésű hőcserélőhöz (szekunder hőcserélő), aminek a hűtőközegeként szolgáló víz hőmérséklete 25 °C alatt volt tartva. Itt a szénhidrogén gőz kikondenzálódik, ami folyadék formájában jut el egy erre a célra szolgáló skálázott gyűjtőedénybe. A környezeti hőmérsékleten és nyomáson gáz halmazállapotú termékek egy mintagyűjtő zsákban kerültek összegyűjtésre. A 13. ábra a pirolízis rendszer vázlatos összeállítási rajzát tartalmazza.



13. ábra. Pirolízis reaktor összeszerelési rajza.

Az elvégzett pirolízis méréseim egyes lépései az alábbiakban kerültek összefoglalásra:

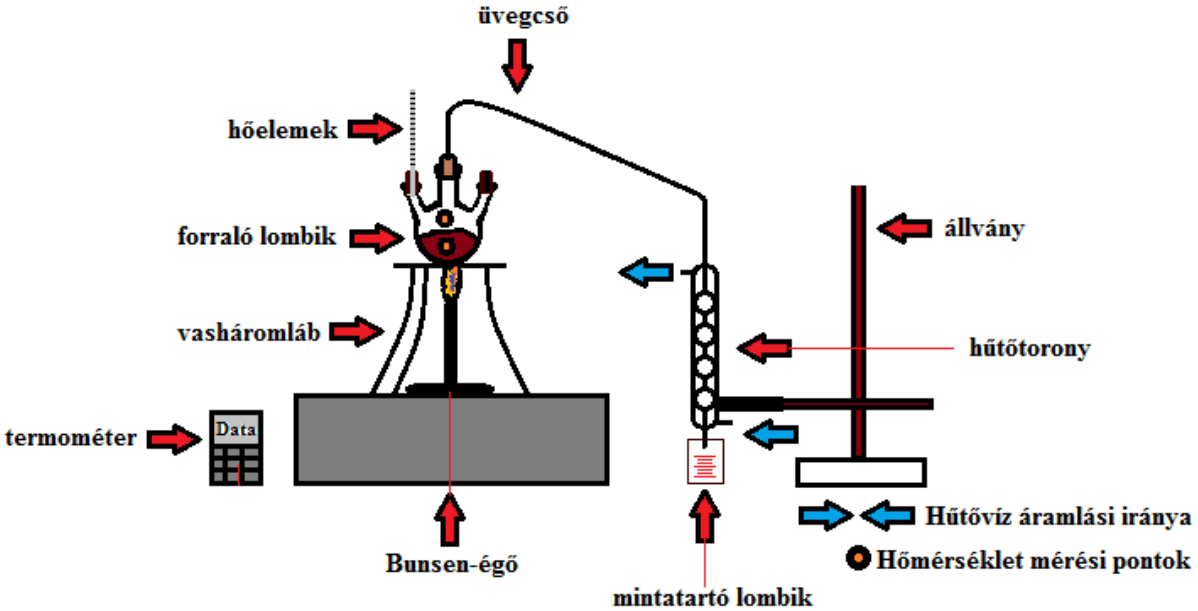
1. Műanyaghulladék feldolgozása, előkészítése (aprítás, őrlés), összekeverése;
2. Az előkészített hulladék betáplálása a reaktorba;
3. A mérőrendszer összeállítása;

4. A mérőrendszer átöblítése Ar gázzal 10 percen keresztül;
5. Reaktor köpenyhőmérsékletének felfűtése 700 °C-ra;
6. Adatok folyamatos rögzítése a pirolízis folyamatának végéig.

A pirolízis végeztével, miután a reaktor belső hőmérséklete visszahűlt a környezeti levegő hőmérsékletére, sor került a rendszer szétszerelésére és a reaktorban maradt szilárd maradékok összegyűjtésére, ami a folyamat anyagmérlegének összeállításához volt szükséges. Ezen kívül az összegyűjtött pirolízis gázok összetétele is rendszerint a mérések után, gázkromatográf segítségével került meghatározásra (típusa: Dani Master GC).

3.3 Desztilláló berendezés

A desztilláció egy folyadékelegy egyes részleteinek (frakcióinak) különböző forráspont értékek szerinti elválasztásán alapuló eljárás. A dolgozatomban a pirolízis során kapott folyadékot annak atmoszferikus desztillációjával alapvetően 3 részre osztottam. A 25-200 °C frakció benzinszerű, a 200-350 °C pedig dízelszerű termékeket eredményezett. A maradék 350 °C-tól nagyobb forrásponttal rendelkező komponenseket tartalmaz.



14. ábra. Desztilláló berendezés összeszerelési rajz.

A desztilláció lépéseit az alábbiakban foglalom össze:

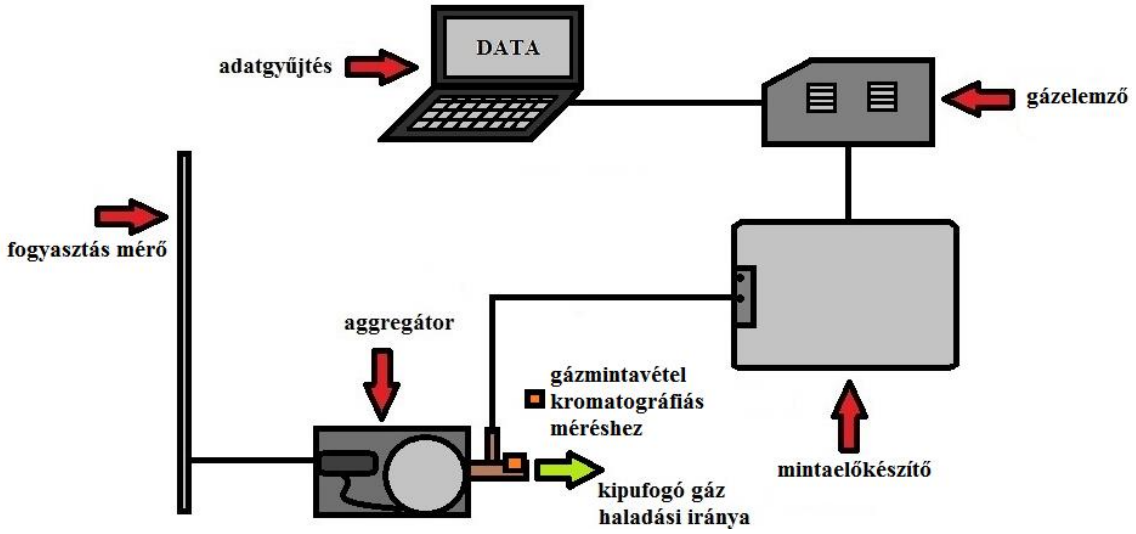
1. Desztillálandó folyadék kimérése, betöltése a forraló lombikba;
2. Desztilláló rendszer összeállítása (14. ábra), hőelemek elhelyezése, majd a desztilláló lombik hőszigetelő anyaggal történő beborítása;
3. A hűtőközegként szolgáló víz térfogatáramának beállítása;
4. A Bunsen-égő működéséhez szükséges földgáz-csapok megnyitása, majd az égőfej meggyújtása, a kialakuló láng szabályozása;

5. A hőmérséklet növekedésének periodikus ellenőrzése;
6. A különböző forráspont-tartományú párlatok leválasztása, lemérése.

A desztilláció során két ponton hőelemmel mértem a hőmérsékletet: a folyadék belsejében, illetve a folyadék feletti gőztérben. A keletkező párlatok tömegét folyamatosan rögzítettem egy digitális mérleg segítségével.

3.4 Üzemanyagok vizsgálata

A desztilláció során keletkező 25-200 °C közötti párlatok motorhajtóanyagként történő vizsgálatát egy az Energia- és Minőségügyi Intézetben található aggregátoron végeztem el, ahol a megfelelő előkészítéseket követően skálázott műanyagcső alkalmazásával mértem a fogyasztás alakulását, egy Horiba PG250 típusú füstgáz elemzővel a kipufogógázok NO_x koncentrációját, valamint gázkromatográf alkalmazásával meghatározásra került a füstgáz CO koncentrációja is. Ezt összehasonlítottam két különböző piaci forgalomban is kapható benzin (egy 95-ös és egy 100-as oktánszámú) fogyasztás és emisszió értékeivel referenciaként, amely mérésekhez ugyanazt az aggregátort alkalmaztam. A méréseket terhelésmentes állapotban, illetve egy 500 W-os reflektorlámpa, mint fogyasztó terhelése mellett is elvégeztem. A motor fordulatszáma mindkét esetben 3000 rpm volt, melyet az aggregátor fordulatszám szabályozója automatikusan beállított. A mérés vázlatos felépítését a 15. ábra szemlélteti.



15. ábra. Benzinmotoros mérés vázlatrajza.

A vertikálisan elhelyezett műanyagcső 15 cm-ként megjelölésre került. Az egész műanyagcső összesen 4 db főosztással rendelkezett, így a méréseim során 2 főosztásnyi üzemanyag mennyiséget terheletlenül, míg 2 főosztásnyit terhelt állapotban mértem. A fix térfogatú üzemanyag elfogyasztására szükséges időt mérve a benzinmotor fogyasztása számolható.

A vizsgálat során használt aggregátor legfontosabb műszaki jellemzőit a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat. A méréseimhez használt aggregátor legfontosabb paraméterei.

Típus:	Honda TR-1,6 C
Kimeneti feszültség	230 V
Hengerűrtartalom	135 cm^3
Motorteljesítmény	4 LE
Maximális elektromos teljesítmény	1,6 kVA

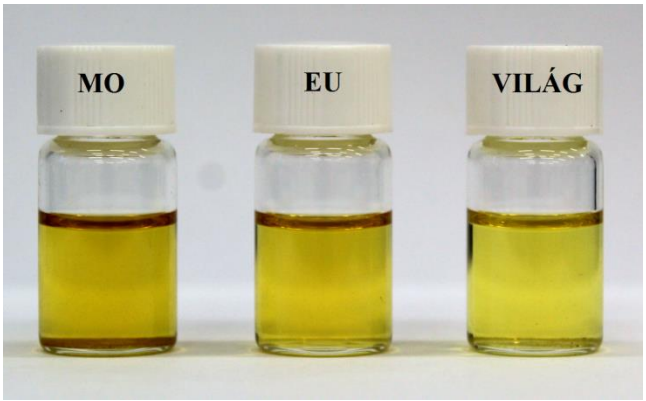
A 25-200 °C párlatok, valamint a két különböző minőségű kereskedelmi forgalomban kapható benzinek a benzinmotoros teszteken túlmenően összetétel vizsgálatnak is alá volt vetve. A minőségi és mennyiségi analízis a Miskolci Egyetem Kémiai Intézetében található GC-MS alkalmazásával történt (típus: Agilent 7890A GC, detektor: Agilent 5975C MSD).

4. MÉRÉSI EREDMÉNYEK

Ebben a fejezetben részletes bemutatásra kerülnek a kutatásom során elvégzett mérések eredményei. Először a különböző műanyaghulladék keverékek pirolízise során mért adatokat mutatom be, majd az atmoszferikus desztilláció során kapott eredményeket szemléltetem. Végül a folyamat végén kinyert üzemanyag kromatográfiás eredményeit és az alkalmazott benzinmotor fogyasztásának és károsanyag kibocsátásának alakulását részletezem.

4.1 A pirolízis mérések eredményei

A mérés során a 3.1 fejezetben bemutatott összetételnek megfelelően készítettem el az LDPE, HDPE, PP, PS műanyaghulladékok felhasználásával a három különböző heterogén keveréket, amit a megfelelő aprítási, darabolási és összekeverési előkészítéseket követően egységnyi tömegben (200 g) az üstreaktorba adagoltam. A pirolizáló berendezés összeszerelése után 10 perces öblítés következett argon gáz segítségével, ami a rendszerben lévő levegőt (oxigént) távolította el. A reaktor külső köpenyhőmérséklete 700 °C volt beállítva. A pirolízis gázok primer hőcserélőből kilépő hőmérséklete 200 °C alatt volt tartva.



16. ábra. Pirolízis során kapott folyadékokról készült fénykép.

A pirolízis során kapott pirolízis olaj mindhárom esetben áttetsző sárgásbarna színű volt. A 16. ábra erről mutat egy-egy képet. A reaktorban visszamaradt hamuszerű finom szemcseméretttel rendelkező anyag fekete színű por formában maradt fenn. A 8. táblázatból kiolvasható, hogy az egységnyi beadagolt tömegből (200 g) mindegyik esetben több mint 60%-os kihozatal volt tapasztalható a vizsgálat szempontjából releváns folyadék fázis tekintetében, sőt a Magyarországra jellemző összetételű műanyagkeverék esetében ez majdnem elérte a 73%-ot is.

8. táblázat. Pirolízis mérések eredményei.

Név	**Keverék típusok**		
	Globális	**EU-s**	**MO-i**
Beadagolt szilárd hulladék [g]	200	200	200
Pirolízis folyadék [g]	127,4	129,5	145,7
Szilárd maradék [g]	6,4	6,8	10,1
Gáz* [g]	66,2	63,7	44,2
Pirolízis folyadék [%]	63,7	64,75	72,85
Szilárd maradék [%]	3,2	3,4	5,05
Gáz* [%]	33,1	31,85	22,1

*számolt érték (különbség alapján)

A pirolízis során keletkező gázok és gőzök hűtése két fázisban történt a folyamatban. Egyrészt a primer hőcserélőn (refluxon) keresztül egy ventilátor segítségével áramoltattam levegőt, amely hőmérsékletének és térfogatáramának szabályozásával a hőcserélőből kilépő gázok/gőzök hőmérséklete állítható. A nagyobb forrásponttal rendelkező molekulák itt kikondenzálódnak és visszafolynak a reaktorba további hőbontásra, a kisebb forrásponttal rendelkező molekulák pedig tovább haladnak. A szekunder hőcserélőn keresztül így a relatíve kisebb forráspontú gőzfázisok kondenzációja következett be, a hőcserélőben keringtetett víz hőmérséklete jellemzően 25 °C alatti volt. A víz a primer hőcserélőhöz képest intenzívebb hűtést tett lehetővé. A szekunder hőcserélő alján elhelyezett edényben gyűlt össze a pirolízis folyadék.

A 9. táblázat a szekunder hőcserélőt elhagyó pirolízis gázok összetételét tartalmazza, amely összetétel egy Dani Master típusú gázkromatográf segítségével került meghatározásra. Megfigyelhető, hogy mindegyik pirolízis gáz a legnagyobb mennyiségben C_1-C_3 szénatomszámú telített és telítetlen szénhidrogéneket tartalmazott, melyek felsorolásszerűen az alábbiak: metán; etán, etén; propán, és propén. Kis mennyiségben (1 Vol% alatt) keletkezett CO_2 és CO, ami azt jelenti, hogy a rendszerben relatíve kis mennyiségben volt jelen az oxigén, ami a pirolízis előtti Ar-gázzal történő átöblítés minőségére utal.

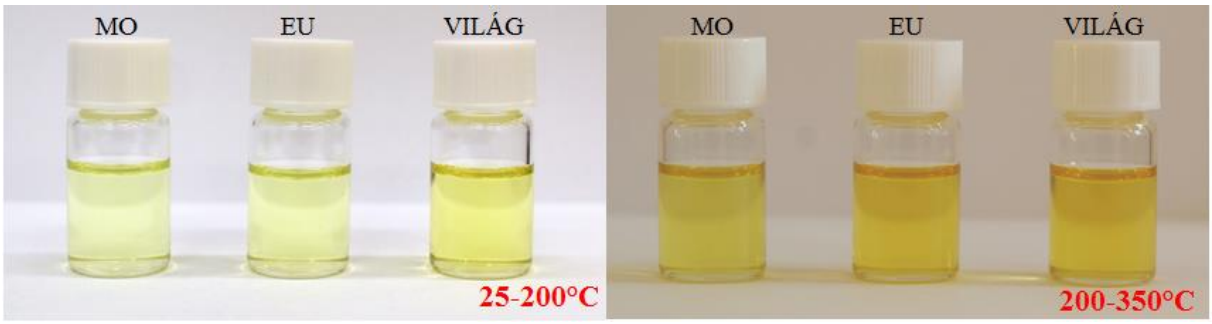
9. táblázat. Pirolízis során keletkező gázok összetételei.

	Keverék típusok			Égéshő [kJ/m^3]
	Világ	**EU**	**MO**	
CO_2	0.67	0.59	0.59	-
H_2	1.6	1	1.3	12109
CO	0.3	0.2	0.4	12035
CH_4	14.6	13.5	16.8	37669
C_2H_6	12.57	12.54	13.14	66433
C_2H_4	12.64	14.34	17.21	60769
C_3H_8	13.63	13.96	10.23	95830
C_3H_6	25.95	20.17	13.96	86888
C_4H_{10}	0.32	1.92	0.87	120160
C_4H_8	1.6	3.95	0	114646
Össz.	83.9	82.2	74.5	-
Gázkeverék számolt égéshője [kJ/m^3]	59589	60014	48700	-

A 9. táblázat jól mutatja, hogy a legnagyobb mennyiségben előforduló gázkomponensek égéshői jelentősen meghaladják a földgáz égéshőjét, amiből következik, hogy a pirolízis során keletkező gázok energetikai célú hasznosítása is reális alternatívaként merülhet fel a kísérletek további folytatása során. A gázok elégetésével nyert hőenergia a pirolízis reaktor és a desztilláció hőigényét biztosíthatja, amely által a teljes technológiai folyamat önfenntartóvá tehető, és segédenergiára csupán a rendszer indításánál vagy leállításánál lehet szükség.

4.2 Desztillálás eredményei

A különböző összetételű műanyagkeverékekből pirolízis során előállított ún. pirolízis olaj desztillációja két lépcsőből állt. Egyrészt a szobahőmérsékletű folyadékot 200 °C-ig melegítettem, ami alatt egy áttetszőbb sárgás színű, kisebb sűrűséggel rendelkező párlatot kaptam. A desztilláció második szakaszában, ami a hőmérséklet szempontjából 200-350 °C közé esett, színre kissé opálos, sárgásvörös folyadéktermékeket kaptam, aminek a sűrűsége látszólag nagyobb volt, mint a 200 °C-ig lejött desztillátumoknak. A 17. ábra a desztillációk során kapott különböző párlatokról készült fényképeket mutatja. Az ábrán jól látható, hogy a nagyobb forrásponttal rendelkező párlat színe sötétebb, mint a kisebb forráspont tartományú frakciónak, aminek az elsődleges oka a benne található nagyobb szénatomszámú és orientációjú molekulák fény-fotonok hatására történő gerjeszthetőségének különbözőségéből adódik.



17. ábra. Desztilláció során kapott párlatok fényképei.

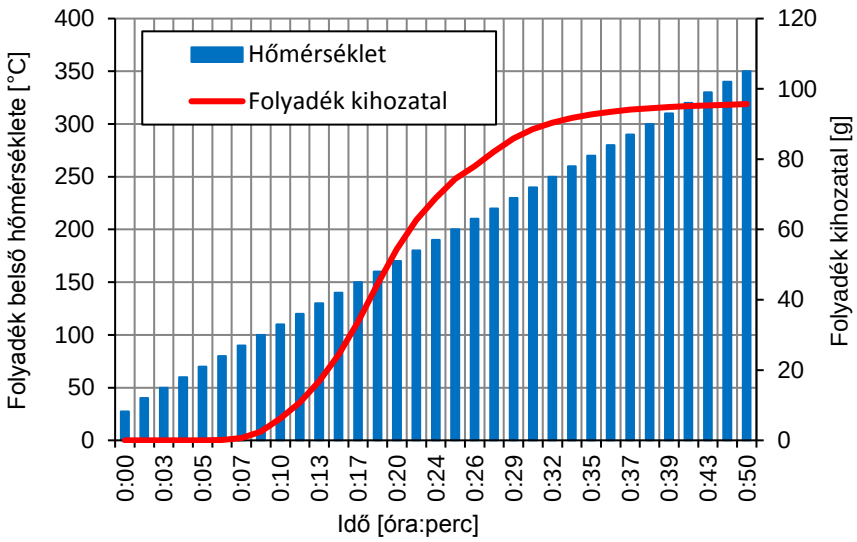
10. táblázat. A pirolízis során kapott folyadék desztillációjának eredménye.

Keverék	Minta tömege [g]	Párlatok tömege [g]			Párlatok összetétele [%]		
		25-200 °C	200-350 °C	maradék	25-200 °C	200-350 °C	maradék
VILÁG	102,2	75,8	20	6,4	74,2	19,6	6,2
EU	91,4	68,5	17,2	5,7	74,9	18,8	6,3
MO	105,3	74	22,9	8,4	70,3	21,7	8,0

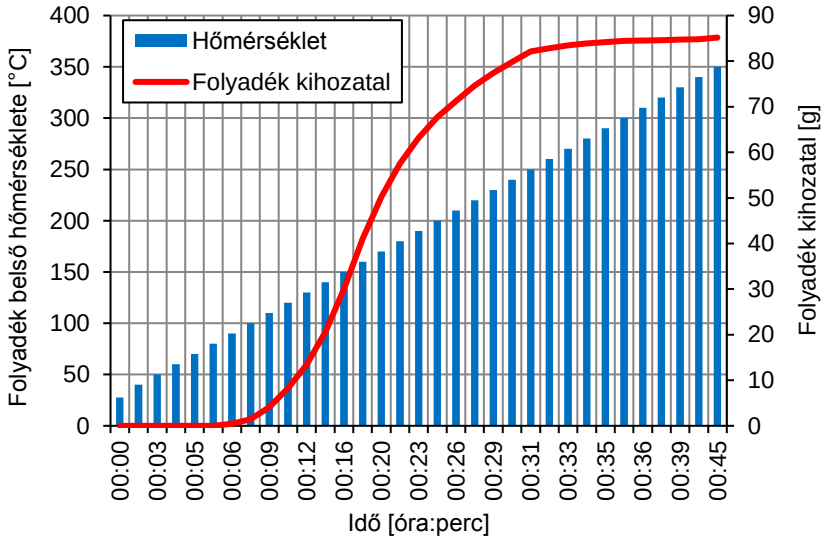
A 10. táblázat a desztilláció során bemért különböző pirolízis olajok mennyiségét tartalmazza az egyes hőmérséklet intervallumok között ledesztillált párlatok tömegével együtt. A mérések alapján mindhárom keverék esetében egyértelműen a 25-200 °C közötti benzinszerű párlatok mennyisége volt a nagyobb a 200-350 °C között termelődő dieselszerű párlatokhoz képest. A magyarországi összetételű pirolízis folyadék desztillációja kevesebb 25-200 °C közötti párlatot eredményezett %-osan a másik két (EU, globális) mintához képest. Mindhárom esetben megfigyelhető, hogy a két hőmérséklet intervallum alatt keletkező párlatok tömegeinek összege nem adja ki a desztilláció előtt beadagolt pirolízis olajok mennyiségét. Ennek oka a desztilláció során keletkező nagy szénatomszámú olajszerűen folyó maradék. A maradék mennyiségét a reaktor további fejlesztésével lehetne csökkenteni, amivel a jelenlegi desztillációs hőmérsékleten még le nem választható hosszú szénláncú molekulák is „kinyerhetővé válnának”. Ehhez a pirolízis rendszer továbbfejlesztésére lenne szükség.

A 18-20. ábrákon a desztilláció hőmérsékletének és a kapott folyadék mennyiségének időbeli alakulásai láthatók. A folyadék belső hőmérsékletét a szobahőmérséklettől kezdődően 10 °C-ként rögzítettem a folyadék feletti gőztér hőmérsékletével együtt. Az ábrákon látható, hogy a folyadék kihozatal mennyisége egy ponton túl kezd el jelentős mértékben növekedni, ami a 18. ábra esetben a kiindulástól számított 7. perctől datálható.

A 19. ábra az EU-s mérés desztillációs eredményeit tartalmazza. Az EU-s desztilláció során hasonló eredményeket kaptam, mint a globális desztillációnál. A folyadék kihozatal 200 °C-ig 74,9% volt.



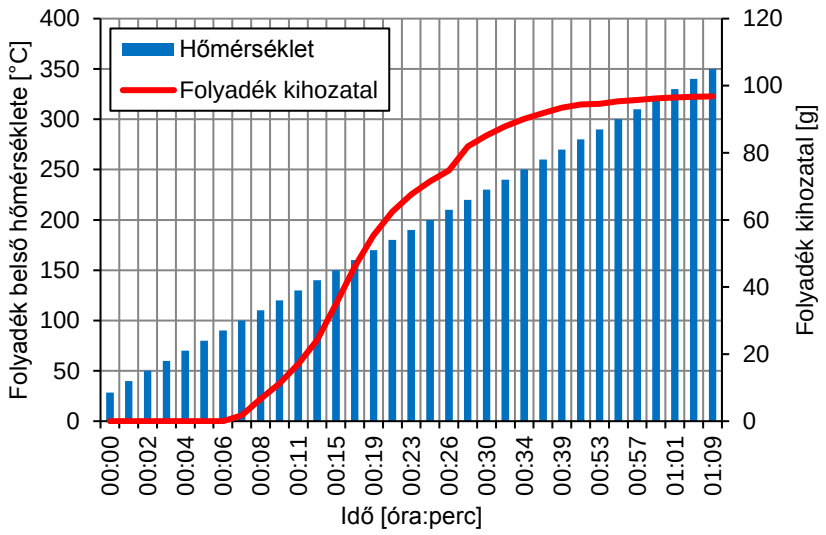
18. ábra. Globális összetételű pirolízis olaj desztillációjának eredménye.



19. ábra. EU-s összetételű pirolízis olaj desztillációjának eredménye.

A 20. ábra a magyarországi pirolízis olaj desztillációjáról ad bővebb információt. A magyarországi desztillációs mérés során is a globális és EU-s mérési eredményekkel összehasonlítható eredményeket kaptam. 200 °C-ig a lejött desztillációs párlat mennyisége 70,3% volt.

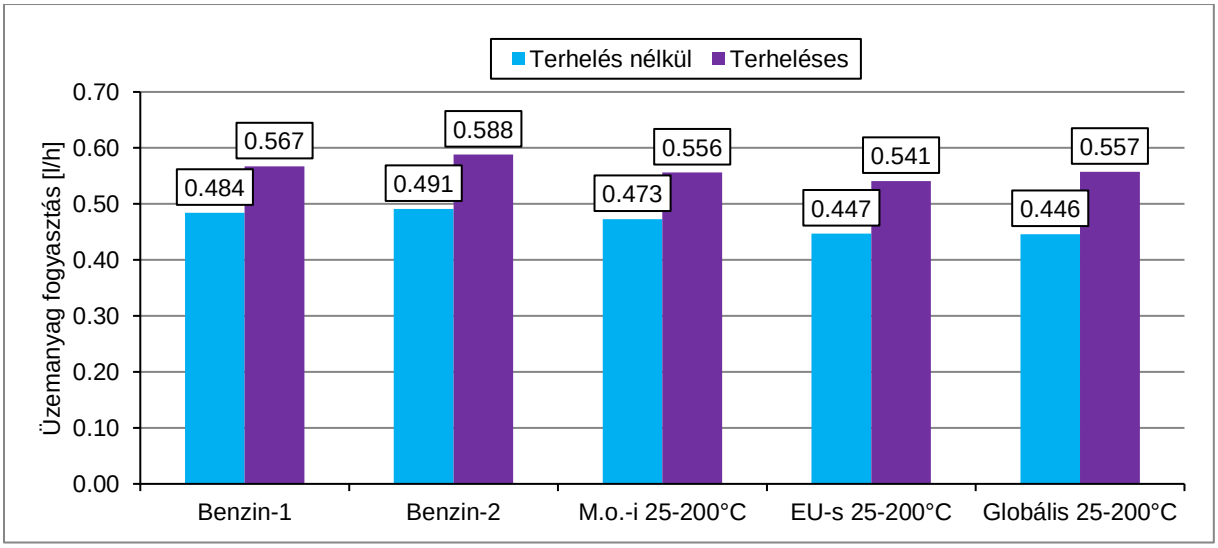
A pirolízis és a desztilláció eredményei alapján számoltam a különböző frakciók szilárd hulladékra vonatkoztatott kihozatalát. A globális trendeknek megfelelő összetételű hulladékok esetében 473 $g/kg_{hulladék}$ benzinszerű és 125 $g/kg_{hulladék}$ dízelszerű folyadék keletkezett. Az EU-s összetétel esetében ugyanez 485 és 122 $g/kg_{hulladék}$, a magyarországi összetétel esetében pedig 512 és 158 $g/kg_{hulladék}$ volt.



20. ábra. MO-i összetételű pirolízis olaj desztillációjának eredménye.

4.3 Az üzemanyag vizsgálatának eredményei

A 21. ábra az aggregátorban található benzinmotor fogyasztásának alakulását szemlélteti a hulladékokból előállított 25-200 °C párlatokat felhasználva, továbbá az ábra tartalmaz egy piaci forgalomban kapható 95-ös oktánszámú (Benzin-95) és egy 100-as oktánszámú (Benzin-100) eredményeit is referenciaként. A méréseket villamos terhelés nélkül és 500 W-os elektromos terhelés mellett is elvégeztem.

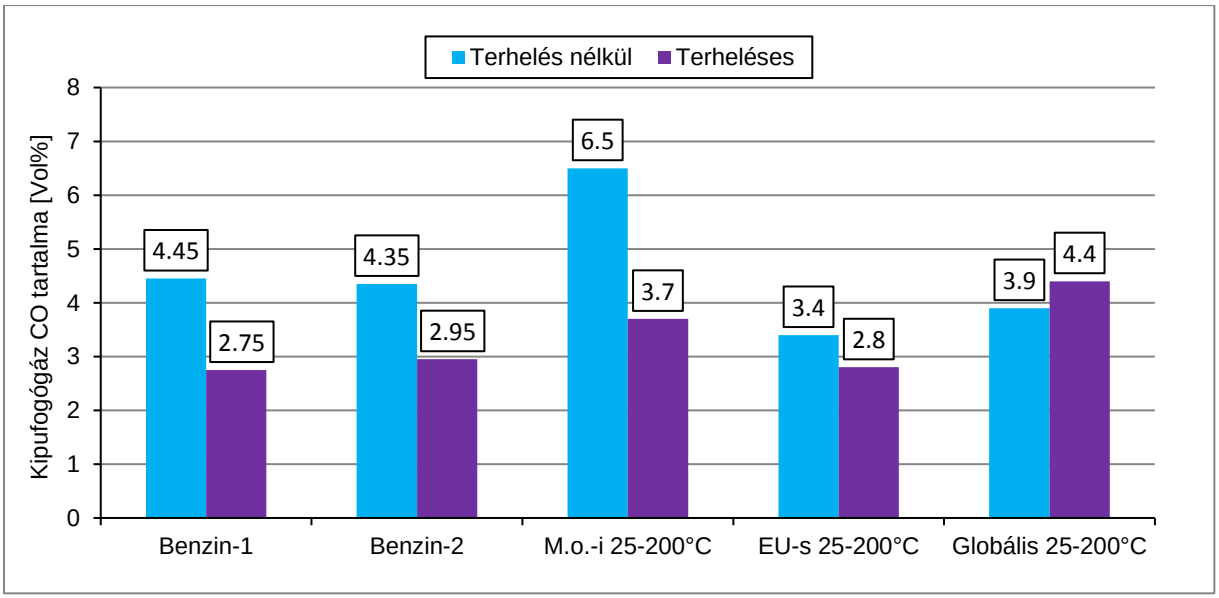


21. ábra. Benzinmotoros mérés fogyasztás eredményei.

A 21. ábra alapján kijelenthető, hogy mind terheletlen-terhelt állapotban egyaránt a globális, EU-s és a hazai műanyag felhasználáson alapuló keverékekből előállított 25-200 °C párlatok kedvezőbb fogyasztási eredményeket mutatnak, mint a piaci forgalomban kapható társaik. Ez természetesen nem feltétlenül jelenti azt, hogy motorhajtóanyagként ezek a párlatok jobb

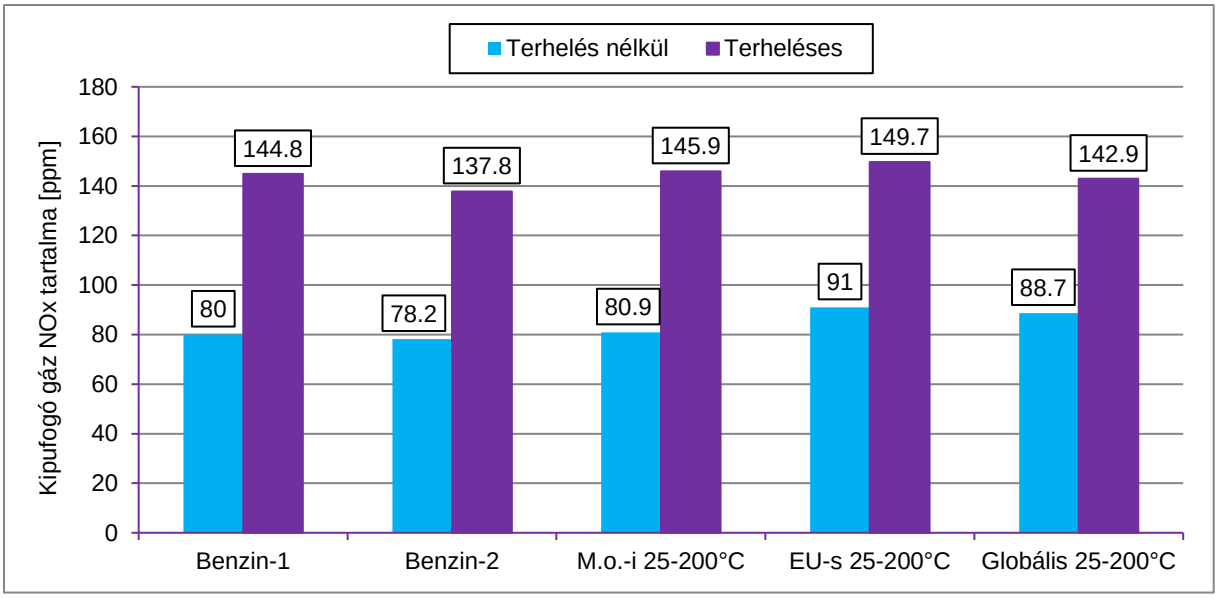
tulajdonságokkal bírnának, hiszen egy üzemanyagnak számos a fogyasztáson túli kritériumnak is meg kell felelnie pl.: sűrűség, viszkozitás (kenési tulajdonságok) továbbá a keletkező füstgáz káros anyag kibocsátásai, melyre EU-s és hazai szinten egyaránt komoly szabályozások vannak érvényben. A legjobb fogyasztás értékeket a globális és EU-s mérési eredmények mutatják, ahol terheletlen állapotban a Benzin-100 referenciához képest kb. 10%-os, míg terhelt állapotban kb. 8-9%-os fogyasztáscsökkenés volt tapasztalható.

A 22. ábrán a referenciaként alkalmazott két különböző üzemanyag és az általam előállított üzemanyag párlatok szén-monoxid kibocsátása látható terheletlen és terhelt állapotban. Egyértelműen látszik, hogy a műanyaghulladékokból előállított üzemanyagok esetében a magyarországi keverék kivételével terhelés nélküli állapotban csökkent a környezetbe kibocsátott CO mennyisége. Terhelt állapotban ehhez képest többségében nőtt a kibocsátás a piaci forgalomban is kapható benzinekhez képest. Érdemes azonban megfigyelni az EU-s üzemanyagpárlat eredményeit. Itt ugyanis mind a terhelt, mind a terheletlen állapotban kapott eredmény a Benzin-100 nevű referencia mérési eredményeihez képest kedvezőbb képet mutat a CO kibocsátásra nézve.



22. ábra. CO koncentráció az egyes üzemanyagok által kibocsátott füstgázban.

A 23. ábra a NO_x kibocsátást mutatja be az egyes benzinek és párlatok elégetése esetén. Az eredmények alapján a NO_x kibocsátás ppm-ben kifejezett értéke igen közel áll egymáshoz a motor terhelt és terheletlen állapotában egyaránt. Ez bíztató a kutatás további szakaszait tekintve, mivel ezen kibocsátási értékek figyelembevétele mellett a kísérleti úton előállított üzemanyagok akár megfeleltethetők is lehetnek az EU-s és hazai károsanyag kibocsátásra vonatkozó környezetvédelmi előírásoknak.



23. ábra. NO_x kibocsátás alakulása az egyes üzemanyagok elégetése során.

4.3.1 GC-MS mérési eredmények

A TDK kutatásom utolsó szakaszában szabványosított folyadék standardok felhasználásával mérésre kerültek a 25-200 °C párlatok összetételei a piaci forgalomból beszerzett benzinekkel együtt. Ez az információ a kutatás további szakaszaiba beépítve betekintést enged majd az üzemanyagok tulajdonságainak pontosabb vizsgálataira pl.: oktánszám, sűrűség, viszkozitás, károsanyag emisszió stb., melyek kémiai-anyagszerkezeti okai is feltérképezhetővé válnak így a pontos molekuláris szintű összetétel ismeretében. A mérés eredményei felsorolásszerűen a jelen dolgozathoz annak nagy terjedelme miatt melléklet formájában kerül feltüntetésre. Az eddigi tapasztalatok alapján elmondható, hogy az alkánok és alkének a polietilénből, az elágazó láncú szénhidrogének a polipropilénből, míg az aromás szénhidrogének leginkább a polisztirolból származnak. A kapott koncentráció értékek részletekbe menő feldolgozása a TDK kutatás egyik irányát jelenti, melynek egyik célja a szabványokban előírt üzemanyagokkal kapcsolatos tulajdonság kritériumok vizsgálata lenne. Fontos továbbá, hogy ha a kapott üzemanyag valamilyen tekintetben nem felel meg a szabvány követelményeinek, akkor arra olyan rendszer tervezési és üzemeltetési javaslatok kerüljenek megfogalmazásra, amelynek megvalósításával a szabványos megfelelőséghez közelebb kerülünk. Kiragadva egy példát a megfelelőségi kritériumokból, a benzinekre vonatkozó szabvány előírja, hogy a benzin benzol tartalmának 1% alatt kell lennie. Ez a műanyag hulladékokból előállított benzinszerű párlatok és a benzin-100 esetében teljesül, ugyanakkor érdekes, hogy a benzin-95 esetében már nem, miközben ez a benzin a kereskedelmi forgalomban kapható.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A TDK dolgozatom keretein belül a globális, EU-s és a magyarországi műanyag-felhasználás trendjeit figyelembe véve alakítottam ki három különböző összetételű, de főbb tendenciáit tekintve hasonló arányú hulladékkeveréket. Ennek összeállítása a négy legnagyobb mennyiségben felhasznált műanyagtípusra épült, melyek a kis-és nagysűrűségű polietilén (LDPE; HDPE), polipropilén (PP) és a polisztirol (PS). A műanyagtípusok megfelelő kiválasztásával célom a hulladékgazdálkodás globális szinten megoldatlan problémáira egy alternatív, a hétköznapi élet során is alkalmazható megoldást nyújtani.

Első lépésben a fent említett három különböző összetételű keveréket pirolizáltam egy villamos fűtésű üstreaktor segítségével, ahol a reaktor külső hőmérséklete az alapanyagok termogravimetriás mérési eredményeiből következően kerültek beállításra, 700 °C-ra. A folyadék kihozatal a globális, EU, és MO összetételek esetében rendre: 63,7 – 64,8 – 72,9 m/m% volt. A keletkező pirolízis gázok a földgáztól jelentősen nagyobb égéshővel rendelkeztek, amelyet a reaktor hőigényének biztosítására lehet alkalmazni.

A keletkezett pirolízis olajokat atmoszférikus desztilláció során választottam szét 25-200 °C, 200-350 °C és afeletti (maradék) frakciókra. Közben két hőelem segítségével folyamatosan mértem a folyadék belső, valamint a gőztér hőmérsékletét, továbbá a keletkezett desztillációs párlat kihozatalának térfogatát és tömegét. A desztilláció során kapott 25-200 °C közötti benzinszerű párlatok mennyisége a szilárd kiindulási hulladék keverékekhez viszonyítva rendre: 47,3 – 48,5 – 51,2 m/m%. A dízelszerű párlatok esetében ugyanez már csak 12,5 – 12,2 – 15,8 m/m%.

A keletkezett áttetsző színű 25-200 °C közötti benzinszerű párlatokat benzinmotoros mérés során teszteltem egy Honda TR-1,6 C típusú 4 LE-s aggregátor segítségével. A vizsgálat során terheletlen és terhelt (500 W-os reflektor csatlakoztatás) állapotban mértem a fogyasztás értékét [l/h]-ban a három benzinszerű párlat és a két piaci forgalomban kapható üzemanyag esetén, melyek referenciaként szolgáltak a fogyasztás és a motorhajtóanyagok elégetése során keletkező kipufogógáz összetételére vonatkozóan. A fogyasztás mindhárom keverék esetében csökkenést mutatott terheletlen és terhelt állapotban egyaránt a két referencia piaci üzemanyaghoz viszonyítva. Az emisszió mérésének eredményei alapján a NO_x kibocsátás alapvetően mindhárom esetben hasonló értékeket mutatott a szabványos benzinekhez képest.

A GC-MS vizsgálat segítségével pontos molekuláris szintű összetételt tudtunk meghatározni, amivel az egyes műanyaghulladékokból előállított üzemanyagok fontosabb tulajdonságainak kémia-anyagszerkezeti okaira lehet majd nagypontossággal következtetéseket levonni, összehasonlítva azokat a piaci forgalomban is kapható üzemanyagokéval. Erre jelen dolgozatot követően fog sor kerülni párhuzamosan a laboratóriumi körülmények között használt üstreaktor további fejlesztésével, amivel már az üzemanyaggyártás gazdasági aspektusai is feltérképezhetővé válhatnak.

6. KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném megköszönni Dr. Dobó Zsoltnak, az Energia-és Minőségügyi Intézet tudományos munkatársának a kutatáshoz szükséges elméleti és gyakorlati útmutatásait, a dolgozat tartalmi felépítésében nyújtott segítségét-revideálását.

Köszönettel tartozom Dr. Nagy Gábornak, aki a gázkromatográfiás mérések elvégzésével, értékes információkhoz juttatott a vizsgálat különböző szakaszaiban, valamint Dr. Szemmelveisz Katalin Tanárnőnek, aki a téma iránt felkeltette az érdeklődésemet.

Külön köszönet illeti Dr. Muránszky Gábort, a Kémia Intézet egyetemi docensét, aki a GC-MS vizsgálatokat végezte el a kutatásomhoz.

Szeretném végsősoron megköszönni az Energia-és Minőségügyi Intézet valamennyi dolgozójának, akik támogató magatartásukkal segítették a kutatásom sikeres megvalósítását.

7. IRODALOMJEGYZÉK

[1] Hannah Ritchie, Max Roser. Plastic Pollution. 2018.szeptember https://ourworldindata.org/plastic-pollution (Utolsó megtekintés: 2019.11.16)

[2] Czvikovszky Tibor, Nagy Péter, Gaál János. A polimertechnika alapjai. Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2006.

[3] Pukánszky Béla, Móczó János. Műanyagok, egyetemi tananyag. Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2011.

[4] Bauernhuber Andor. Műanyagok I. rész: Polimer anyagismeret. (ppt. előadás), Budapest, 2016. http://www.gjt.bme.hu/sites/default/files/10_korsz_anyagok_muanyagok_1.pdf (Utolsó megtekintés: 2019.11.16)

[5] Dr. Német Béla. Ipari technológiák; 8. Műanyag előállítás technológiák, PTE, 2012.

[6] Dr. Nagy Béla. Ipari Technológiák. Pécsi Tudományegyetem, 2013.

[7] European Commission. A european strategy for plastic in a circular economy. 2015 https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/pdf/plastics-strategy-brochure.pdf (Utolsó megtekintés: 2019.11.16)

[8] Eric Beckman. The world of plastics, in numbers. The Conversation. University of Pittsburgh. 2018. https://theconversation.com/the-world-of-plastics-in-numbers-100291 (Utolsó megtekintés: 2019.11.16)

[9] Buzási Lajosné. Magyarország műanyagipara 2018-ban. Polimerek, műanyagipari szaklap. 2019. november 16. http://polimerek.hu/2019/08/09/magyarorszag-muanyagipara-2018-ban/ (Utolsó megtekintés: 2019.11.16)

[10] PlasticsEurope (PEMRG); Consultic. Production of plastics worldwide from 1950 to 2017 (in million metric tons)*. Plastics - The facts 2018, page 18. 2018.

[11] Cosmos. Global plastic waste totals 4.9 billion tonnes. News, society, 2017. https://cosmosmagazine.com/society/global-plastic-waste-totals-4-9-billion-tonnes (Utolsó megtekintés: 2019.11.19)

[12] PlasticsEurope- Association of Plastics manufacturers. Plastic- the facts 2012-2018. https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data (Utolsó megtekintés: 2019.11.16)

[13] Dr. Barótfi István. Környezettechnika. Mezőgazda Kiadó, Budapest, 2000.

[14] Bodnár István. Hulladékok energetikai célú hasznosításának vizsgálata energiahatékonyság, költség-haszon és életciklus-elemzési módszerekkel. Doktori (PHD) értekezés. Miskolci Egyetem. Gépészmérnöki és Informatikai Kar. Energetikai és vegyipari gépészeti Intézet. Vegyipari gépészeti intézeti Tanszék. Miskolc. 2016.

[15] Vannessa Goodship. Plastic recycling. Science Progress, 90(4), 245–268. 2017.

[16] Országos Hulladékgazdálkodási Közszolgáltatási Terv 2017 (Cselekvési Terv). https://www.kormany.hu/download/a/86/11000/OHKT_felulvizsgalat_2017.pdf (Utolsó megtekintés: 2019.11.16)

[17] PlasticsEurope (PEMRG). Distribution of plastics converter demand in the European Union (EU-28)* from 2016 to 2017, by polymer type**. Plastics - The Facts 2018, page 26. 2018.

[18] J. Scheirs and W. Kaminsky. Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. ISBN: 9780470021521, 2006.

[19] Rákóczi Attila, Duray Balázs. A pirolitikus hulladékhasznosítás zöld-gazdaság fejlesztési lehetőségei. A hulladékgazdálkodás legújabb fejlesztési lehetőségei. Alapkutatás. Szent István Egyetem. 2014.

[20] Frank Kreith. The CRC handbook of mechanical engineering. Second Edition. CRC Press, 2004.

[21] Shafferina Dayana Anuar Sharuddin, Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud. A review on pyrolysis of plastic wastes. Energy Conversion and Management, 2016, 115, 308-326.

[22] Michael PA. Plastic waste total in MSW. Society of the Plastic Industry; 2010.

[23] Bagri R, Williams PT. Catalytic pyrolysis of polyethylene. J Anal Appl Pyrol 2001;63:29–41.

[24] Marcilla A, Beltrán MI, Navarro R. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. Appl Catal B Environ 2009;86:78–86.

[25] Onwudili JA, Insura N, Williams PT. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: effects of temperature and residence time. J Anal Appl Pyrol 2009;86:293–303.

[26] Kumar S, Singh RK. Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density

polyethylene by thermal pyrolysis. Braz J Chem Eng 2011;28:659–67.
[27] Mastral FJ, Esperanza E, Garcia P, Juste M. Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidized bed reactor. Influence of the temperature and residence time. J Anal Appl Pyrol 2001;63:1–15.
[28] Ahmad I, Khan MI, Khan H, Ishaq M, Tariq R, Gul K, et al. Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. Int J Green Energy 2014;12:663–71.
[29] Onwudili JA, Insura N, Williams PT. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: effects of temperature and residence time. J Anal Appl Pyrol 2009;86:293–303.
[30] Polisztirol molekulaszerkezete (Utolsó megtekintések: 2019.11.16) https://www.canstockphoto.com/polystyrene-polymer-chemical-structure-31713600.html
[31] Polipropilén molekulaszerkezete (Utolsó megtekintések: 2019.11.16) https://www.canstockphoto.com/polypropylene-molecule-30308950.html
[32] Polietilén molekulaszerkezete (Utolsó megtekintések: 2019.11.16) https://www.canstockphoto.com/polyethylene-molecule-30308949.html

8. MELLÉKLET

Különböző összetételű műanyaghulladékból előállított motorhajtóanyagok és a két referenciaként használt piaci forgalomban kapható benzin GC-MS vizsgálatának eredménye.

Komponens	Koncentráció mg/kg				
	EU	Mo	Wd	Shell V-power racing 100	ENVI 95
1,1,2-trimetilciklohexán	44227	40255	41714		719
1,1,4-trimetilciklohexán	15827	13050	12710		966
1,2,4,5-tetrametilbenzol	1400	1169		4386	5824
1,2,4-trietilbenzol					
1,2,4-trimetilbenzol	632	677	629	66280	69279
1,2-dimetil-3-etilbenzol	1020	8791	995	20304	20991
1,2-dimetil-4-etilbenzol					12278
1,3,5-trietilbenzol					
1,3,5-trimetilbenzol	3395	120	167	1310	1516
1,3-dimetil-2-etilbenzol	3347	3268	2509	412	826
1,3-dimetil-5-etilbenzol				6732	8477
1,4-dimetil-2-etilbenzol				4928	7198
1-decén	39642	20991	38198		310
1-etil-1-metilciklopentán					

1-heptén	48068	28898	49392	67740	13878
1-hexén	94020	99594	88574		
1-metil-2-etilbenzol				15631	17455
1-metil-2-izopropilbenzol					373
1-metil-2-n-propilbenzol				2905	4705
1-metil-3-etilbenzol	1265	730	1037	39523	40943
1-metil-3-izopropilbenzol				2176	3119
1-metil-3-n-propilbenzol	3265	3187	2440	6291	9962
1-metil-4-etilbenzol				15659	16057
1-metil-4-izopropilbenzol				524	1046
1-metil-4-n-propilbenzol	961	639	776	3397	5820
1-nonén	50643	22628	43087		
1-oktén	53490	31285	53698		1193
1-pentén	28305	13658	18370	168	2463
2,2,3-trimetilbután				335	1203
2,2,3-trimetilpentán	1298	1645	1017	2430	1222
2,2-dimetilhexán				773	617
2,2-dimetiloktán	2218				566
2,2-dimetilpentán	523	489	512		1764
2,3-dimetilbután	1862	1553	2004	12535	14808
2,3-dimetilheptán		30478	26885		1239
2,3-dimetilpentán		1260	1453	6730	7576
2,4-dimetilhexán	513	650	402	7939	6398
2,4-dimetilpentán	345	378	319	5139	4763
2,5-dimetilheptán	1312	1368			556
2,5-dimetilhexán					
2-metil-1,3-butadién	2749	3421	2460	355	3661
2-metil-1-butén					
2-metil-1-nonén	3740	2234	2992		
2-metil-2-pentén	4777	5788	4402	347	3161
2-metilbutilbenzol					168
2-metilheptán	1053	1125	941	2531	2740
2-metilhexán	816	515	770	4179	7817
2-metilnonán	651	410	589		1243
2-metiloktán				778	5702
2-metilpentán	7898	11264	7317	44419	43310
3,3-dietilpentán		39817	32269		711
3,3-dimetilheptán					
3,3-dimetiloktán			711		217
3,3-dimetilpentán		5332	4275	334	1542
3,4-dimetilheptán					
3,5-dimetilheptán					
3-etilhexán				630	2339
3-etiloktán	885		776		193

3-etilpentán					
3-metil-1-butén		339		242	700
3-metilheptán	632	440	613	2952	8984
3-metilhexán	1193	1389	1125	4906	7987
3-metilnonán	1277	1117	1161	102	1146
3-metiloktán		537	604	504	3946
3-metilpentán	524	619	481	19671	33019
4-metil-1-pentén	1303	1532	1206		
4-metilheptán	20187	26321	19770	1213	5199
benzol	3490	2866	3322	3459	12065
ccc-1,2,3-trimetilciklopentán					
ccc-1,3,5-trimetilciklohexán		1643	665	90	670
ciklohexán	2229				17275
ciklopentán				10211	11426
cis-2-hexén					1773
cis-2-pentén	1630	2081	1401	1062	1625
cisz-1,2-dimetilciklohexán	7602	9186	7403	227	1840
cisz-1,3-dimetilciklopentán					
cisz-2-heptén	2428	1866	2443	293	1939
cisz-2-nonén		1297			
cisz-2-oktén	4061	3495	300		
cisz-3-heptén	5342	1835	2091	474	
cisz-4-nonén		918			
ctc-1,2,3-trimetilciklohexán		2646			
ctc-1,2,3-trimetilciklopentán	571			31181	13634
ctc-1,2,4-trimetilciklohexán					
ctt-1,2,4-trimetilciklohexán	623				
etilbenzol	17406	18273	18546	29864	19417
etilciklopentán	1654	1004	1521	219	1728
hexilbenzol	330	698	266		281
izobutilbenzol				706	1502
izobutilciklohexán	1378				
izobutilciklopentán					
izopentán	1079	371	902	175385	123323
izopropilbenzol	4206	2570	3225	3841	3997
izopropilciklopentán	5523				
m,p-xilol	12351	9090	15409	46578	28912
metilciklohexán	8963	5744	9180	404	9798
metilciklopentán	3101	2141	3361		
n-butilbenzol	12921	15022	10706	5488	8496
n-dekán	13772	706	13649		1254
n-dodekán	3950	1820	4417		220
n-heptán	18920	11553	18467	4612	760
n-hexán	10779	6953	11402	2409	12436

n-nonán	24414	10826	20675	1024	4014
n-oktán	16878	13817	16622	2250	7173
n-pentadekán	62	46	72		
n-pentán	39053	46783	44176	59097	39844
n-propilbenzol	1767	1190	1575	14353	14253
n-propilciklopentán					
n-tetradekán	178	145	277		
n-tridekán	954	609	1213		
n-undekán	8215	4659	8139	1751	3143
o-xilol	1284	997	1347	44043	26932
pentilbenzol	673	421	463	78	
sec-butilbenzol		1334	1216	688	1489
sztirol	105296	137203	110967		
t-1-metil-2(4-metilfenil)ciklopentán					
t-1-metil-2-n-propilciklohexán					
tert-1-butil-2-metilbenzol	404		373		
tert-1-butil-3,4,5-trimetilbenzol					
tert-1-butil-4-etilbenzol					
tert-butilbenzol					
tetraklóretén	3656	5509	3996		
toluol	47282	49530	49808	102630	64258
trans-1,2-dimetilciklohexán	1459	6836	1397		
trans-1,2-dimetilciklopentán	4996	4353	4324	336	3228
trans-1,3-dimetilciklopentán	3991	2891	4052		3289
trans-1,4-dimetilciklohexán					757
trans-2-heptén			1696		
trans-2-hexén	1299	953	1280	256	2854
trans-2-nonén	1708		1592		
trans-2-oktén	5290	4623	4888		1610
trans-2-pentén	2865	3375	2553		8265
trans-3-heptén	736	650	669		4229
trans-3-nonén					
2,4-dimetil-heptén (becsült érték)	127242	167442	126274		
Összesen	**989274**	**996929**	**1007668**	**920415**	**879602**