

# Valorizacija višeslojnoga plastičnog otpada pirolizom

---

**Kremer, Irma**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2024**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:497436>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-04**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Irma Kremer

**VALORIZACIJA VIŠESLOJNOGA  
PLASTIČNOG OTPADA PIROLIZOM**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2024.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Irma Kremer

# **VALORIZACIJA VIŠESLOJNOGA PLASTIČNOG OTPADA PIROLIZOM**

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Daniel Rolph Schneider

Zagreb, 2024.



University of Zagreb

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND NAVAL  
ARCHITECTURE

Irma Kremer

# **VALORISATION OF MULTI-LAYERED PLASTIC WASTE VIA PYROLYSIS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: Daniel Rolph Schneider, PhD, full professor

Zagreb, 2024

## **PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU**

Ključne riječi: višeslojni plastični otpad, karakterizacija sastava otpada, termokemijska uporaba, piroliza, katalizator, kinetička analiza

Znanstveno područje: TEHNIČKE ZNANOSTI

Znanstveno polje: Strojarsvo

Institucija u kojoj je rad izrađen: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

Mentor rada: Prof. dr. sc. Daniel Rolph Schneider

Broj stranica: 165

Broj slika: 70

Broj tablica: 21

Broj korištenih bibliografskih jedinica: 247

Datum obrane: 01.03.2024.

Povjerenstvo: Prof. dr. sc. Davor Ljubas, predsjednik povjerenstva

Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić, član

Prof. dr. sc. Matko Erceg, član

Institucije u kojima je rad pohranjen:

Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

Nacionalna i sveučilišna knjižnica u Zagrebu

## ZAHVALA

*Istraživanja doktorskog rada provedena su u okviru projekta „Napredni nositelji energije u uporabi plastičnog otpada“ (Projekt NEOPLAST, IP-2018-3200, voditelj projekta: prof. dr. sc. Daniel Rolph Schneider) i projekta „Projekt razvoja karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti (DOK-01-2018)“ financiranog od strane Hrvatske zaklade za znanost.*

*Zahvaljujem Odboru za poslijediplomske studije Fakulteta strojarstva i brodogradnje na dodijeljenoj financijskoj potpori iz Kompetitivnog fonda doktorskog studija za mobilnost i eksperimentalna istraživanja.*

*Izražavam iskrenu zahvalnost mentoru, prof. dr. sc. Danielu Rolphu Schneideru, na ukazanom povjerenju i potpori tijekom cijelog doktorskog studija.*

*Zahvaljujem predsjedniku Povjerenstva za ocjenu i obranu doktorskog rada, prof. dr. sc. Davoru Ljubasu na komentarima i sugestijama koji su doprinijeli kvaliteti doktorskog rada, kao i na podršci u laboratorijskim ispitivanjima. Ovim putem zahvaljujem i Marku Skorzitu na provođenju mjerenja ogrjevnih vrijednosti.*

*Hvala prof. dr. sc. Zlati Hrnjak Murgić i doc. dr. sc. Zvonimiru Katančiću na neizostavnoj pomoći i korisnim savjetima tijekom eksperimentalnog dijela istraživanja.*

*Izražavam veliku zahvalnost prof. dr. sc. Matku Ercegu na podršci i suradnji u provedbi kinetičke analize toplinske razgradnje plastičnog otpada.*

*Hvala izv. prof. dr. sc. Saši Papugi na suradnji i pomoći u provedbi pirolitičkih eksperimenata u laboratorijskom reaktoru.*

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Tatjani Haramini i Mireli Petranović na pomoći s pripremom uzoraka za ispitivanje mikroskopijom.*

*Srdačna zahvala izv. prof. dr. sc. Sanji Perinović Jozić, prof. dr. sc. Dražanu Joziću i izv. prof. dr. sc. Zvonimiru Marjanoviću na podršci i pomoći prilikom ispitivanja eksperimentalnih uzoraka.*

*Hvala dr. sc. Jeleni Parlov Vuković i Ivi Sanji Beer Romac na pomoći i provedenim analizama pirolitičkih uzoraka u okviru suradnje s Centralnim ispitnim laboratorijem (INA d.d.).*

*Zahvaljujem kolegama sa Zavoda za energetska postrojenja, energetiku i okoliš na pruženoj podršci tijekom ovog doktorskog studija. Posebice zahvaljujem dr. sc. Tihomiru Tomiću na pomoći i savjetima tijekom rada na projektu i istraživanjima.*

*Zahvaljujem svojoj obitelji na pruženoj potpori tijekom cijelog dosadašnjeg studija.*

*Najiskrenije hvala prijateljima, a posebno Dariji i Jasmini, na neizmjernej moralnoj podršci.*

*I na kraju, veliko hvala Marku, koji je uvijek bio tu za mene u najvažnijim trenucima i uz kojeg je vrijeme provedeno na doktorskome studiju bilo ljepše.*

## SAŽETAK

Višeslojna plastična ambalaža sastoji se od dva ili više tipova polimera. Pruža dobra mehanička svojstva uz barijeru protiv vlage, svjetla i kisika kako bi se osigurala duža trajnost proizvoda. Međutim, zbog raznolikosti sastava ambalaže, izazovno je provesti mehaničku ili kemijsku uporabu tih materijala, što rezultira ili njihovim odlaganjem na odlagališta otpada ili zbrinjavanje u postrojenjima za spaljivanje otpada. Piroлиза je prepoznata kao alternativna termokemijska tehnologija za uporabu mješovitog plastičnog otpada i polimernih materijala koji su izazovni za proces mehaničkog recikliranja. Stoga se piroliza pojavljuje kao obećavajuća, ekološki prihvatljiva metoda obrade višeslojnoga plastičnog otpada. Glavni produkti pirolize su ulje, plin i ugljenizirani ostatak.

Karakterizacija sastava uzorkovanog višeslojnoga plastičnog otpada (VSPO) provedena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) u sprezi s mikroskopijom. Fizikalno-kemijska svojstva VSPO ispitana su neposrednom (sadržaj vlage, hlapivih tvari i pepela) i posrednom (elementnom analizom te kalorimetrijom). Neizotermna termogravimetrijska analiza je korištena za istraživanje kinetike i mehanizma toplinske razgradnje VSPO. Rezultati dobiveni ovom analizom korišteni su za planiranje radnih uvjeta (temperatura, vrijeme zadržavanja, omjer katalizatora i polimera) u reaktoru za pirolizu u laboratorijskom mjerilu. Provedena je eksperimentalna valorizacija VSPO u pirolitičkom laboratorijskom reaktoru s upotrebom i bez upotrebe katalizatora te je napravljena analiza dobivenih produkata. Analitičke metode korištene za analizu produkata su infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, nuklearna magnetska rezonancija (NMR), plinska kromatografija sa spektrometrom masa (GC-MS) i kalorimetrija. Rezultati NMR analize su pokazali kako svi uzorci u većinskom udjelu sadrže alifatske ugljikovodike (alkane i alkene), zatim aromatske ugljikovodike te u manjem udjelu aldehide, vinil i -OH skupine što se slaže s rezultatima FTIR analize. GC-MS analizom je potvrđeno uklanjanje spojeva s kisikom koji nisu poželjni u gorivima u uzorcima dobivenim s katalizatorom. Kalorimetrijska analiza je pokazala da pirolitički produkti imaju relativno visoku gornju ogrjevnu vrijednost, od 45,2 MJ kg<sup>-1</sup> do 46,8 MJ kg<sup>-1</sup>. Provedena je tehno-ekonomska analiza idejnog rješenja pirolitičkog postrojenja te se investicija pokazala isplativom, što je vidljivo iz dobivene vrijednosti interne stope povrata koja je iznosila 15,54% nakon provedene analize.

Ključne riječi: višeslojni plastični otpad, karakterizacija sastava otpada, termokemijska uporaba, piroliza, katalizator, kinetička analiza

## SUMMARY

Multi-layered plastic packaging consists of two or more types of polymers. It provides good mechanical properties with barriers against humidity, light and oxygen to ensure a longer shelf life of the products. However, due to a variety in packaging composition, it is challenging to perform mechanical or chemical recycling of these materials, which leads to landfill or incineration plant. Pyrolysis has been found as an alternative thermochemical recovery technology for mixed plastic waste and polymer materials that are challenging for recycling. Therefore, pyrolysis arises as a promising, environmentally friendly method of multi-layered plastic waste (MPW) treatment. Main products of pyrolysis are oil, gas and char, which can be further used to produce fuels, energy and chemicals.

The composition characterization of sampled MPW was conducted using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) coupled with microscopy. The physicochemical properties of MPW were examined through proximate (moisture content, volatile matter, and ash content) and ultimate (elemental) analysis, as well as calorimetry. Non-isothermal thermogravimetric analysis was used to investigate the kinetics and mechanism of thermal degradation of MPW. The results obtained from this analysis were used to plan operational conditions (temperature, residence time, catalyst-to-polymer ratio) in a pilot-scale pyrolysis reactor. Experimental valorization of MPW was carried out in a pyrolytic laboratory reactor, both with and without catalyst usage, followed by analysis of the obtained products. Analytical methods employed for product analysis included Fourier-transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and calorimetry. NMR analysis results indicated that the majority of the samples consisted of aliphatic hydrocarbons (alkanes and alkenes), followed by aromatic hydrocarbons, and in smaller proportions, aldehydes, vinyl groups, and -OH groups, consistent with FTIR results. GC-MS analysis of catalyst-treated samples confirmed the removal of oxygenated compounds that are undesirable in fuels. Calorimetric analysis demonstrated that pyrolytic products possessed relatively high higher heating values, ranging from 45.2 MJ kg<sup>-1</sup> to 46.8 MJ kg<sup>-1</sup>. A techno-economic analysis of the conceptual pyrolysis plant solution for the selected real-world case study revealed the investment to be cost-effective, as evidenced by the obtained internal rate of return value, which was 15.54% after the analysis.

Key words: multi-layered plastic waste, characterization of waste composition, thermochemical recycling, pyrolysis, catalyst, kinetic analysis



## **EXTENDED SUMMARY**

The main purpose of this research is to investigate the pyrolysis process of multilayer plastic waste with the aim of obtaining high-quality pyrolytic products. During the sampling of residual plastic waste (mechanically non-recyclable fractions), significant amounts of multilayer plastic waste were found during sorting. Due to its diverse composition, multilayer plastic waste often ends up in landfills or incinerators. According to the EU waste management hierarchy, disposal is considered as the last option, and some studies show that pyrolysis can, in certain cases, be considered as a more environmentally friendly option than incineration. Since the composition of multilayer plastic waste is not well investigated, there has been no investigation into the pyrolysis process of this waste stream.

In this doctoral dissertation, the composition of the multilayer plastic waste stream was determined. Preliminary investigations of the pyrolysis process on a smaller scale were conducted to determine the conditions for the implementation of the process (temperature, polymer-to-catalyst ratio, polymer waste composition, process duration) on a larger scale. The obtained pyrolytic products were then analyzed using various analytical techniques to determine their properties. Based on the results obtained, a techno-economic assessment of a conceptual pyrolytic plant for processing multilayer plastic waste was conducted.

The hypothesis of this research is that the application of the pyrolysis process to multilayer plastic waste can increase economic profitability compared to current methods of processing such waste while adhering to the goals of the circular economy.

The scientific research in this doctoral dissertation is presented in five chapters.

### Chapter 1

In the introduction, the reasons and inspiration for conducting the research are provided. The main research objectives are described, and hypotheses tested during the research are formulated. A detailed description of the methodology in the research, as well as the research implementation plan is presented.

### Chapter 2

This chapter provides an overview and discussion of various aspects related to multilayer plastic packaging, including materials, methods for processing plastic waste, with a particular focus on depolymerization, delamination, selective dissolution, compatibilization, thermochemical

recycling, and pyrolysis. It also examines the typical pyrolytic facility, the environmental impact of pyrolysis in comparison to other recycling and recovery methods, and the kinetics of thermal degradation of polymeric materials.

### Chapter 3

This chapter outlines the experimental procedures and equipment used in the research, including the materials, sample preparation, and various analytical methods such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy coupled with microscopy, proximate and ultimate analysis, thermogravimetry, nuclear magnetic resonance, gas chromatography-mass spectrometry, and calorimetry. Additionally, it describes the experimental setup for pyrolysis.

### Chapter 4

This section presents the results of preliminary pyrolysis experiments conducted in a laboratory reactor, including findings from Fourier Transform Infrared Spectroscopy coupled with microscopy, indirect and direct analysis, catalyst characterization, thermogravimetry, and the kinetics of thermal degradation of multilayer plastic waste.

This part presents the outcomes of pyrolysis experiments conducted in a laboratory reactor and discusses the analysis of pyrolytic products, including results from Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance, Gas Chromatography-Mass Spectrometry, and Calorimetry. In this section, the study provides a techno-economic assessment of the research findings.

### Chapter 5

The last chapter provides final conclusions of this research. The research aimed to assess the composition of multilayer plastic waste (MLPW), model its pyrolysis kinetics, and propose a pyrolysis setup. Characterization via Fourier Transform Infrared Spectroscopy with microscopy revealed MLPW containing PE (71.2%), EVOH (0.4%), PP (9.7%), PET (11.6%), PA (3.4%), cellulose (0.5%), and aluminum (3.3%), with favorable physical-chemical properties. Non-isothermal thermogravimetric analysis unveiled a two-stage thermal decomposition process. The results guided operational conditions for a pyrolysis reactor. MLPW was experimentally valorized with and without a catalyst, with product analysis through FTIR, NMR, GC-MS, and calorimetry. NMR and GC-MS confirmed product suitability for fuels. The research's significant contribution lies in assessing MLPW's composition and kinetics, a previously unexplored area. The study verified that pyrolysis can enhance economic viability in line with

circular economy goals, with profitability achieved after ten years of MLPW valorization investment.

The scientific research in this doctoral dissertation yielded the subsequent scientific contributions:

- The composition of the multilayer plastic waste stream was determined.
- An assessment of kinetic parameters was conducted by combining mathematical modeling and experimental data, determining the influence of the composition of multilayer plastic waste and other operational variables on the pyrolysis process.
- Operational parameter conditions were identified to achieve the production of economically viable pyrolytic products.

## POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA

### Latinične oznake

Oznaka	Korištena mjerna jedinica	Opis
$A$	$s^{-1}$	predeksponencijalni faktor
$c$	$J K^{-1}$	toplinski kapacitet sustava
$C_{A,izgr}$	€	trošak izgradnje za postojeće postrojenje
$C_{A,pr}$	€	trošak pripreme i praćenja projekta za postojeće postrojenje
$C_{B,izgr}$	€	trošak izgradnje za za novo postrojenje
$C_{B,pr}$	€	trošak pripreme i praćenja projekta za novo postrojenje
$E$	$kJ mol^{-1}$	aktivacijska energija
$E_{FR}$	$kJ mol^{-1}$	aktivacijska energija izračunata Friedmanovom metodom
$f(\alpha)$	/	kinetički model
$H_{d,sn}$	$MJ kg^{-1}$	donja ogrjevna vrijednost sirove nafte
$H_{d,vspo}$	$MJ kg^{-1}$	donja ogrjevna vrijednost višeslojnoga plastičnog otpada
$H_r$	$J g^{-1}$	ogrjevna vrijednost referentne tvari
$H_{uz}$	$J g^{-1}$	ukupna ogrjevna vrijednost ispitivanog uzorka
$I_o$	€	početna investicija
$k$	%	diskontna stopa
$k(T)$	$s^{-1}$	konstanta brzine reakcije
$m$	g	masa pri određenoj temperaturi razgradnje
$m_0$	g	početna masa
$m_f$	g	ostatna masa
$m_r$	g	masa referentne tvari (benzojeva kiselina)
$m_{uz}$	g	masa ispitivanog uzorka
$m_{vspo}$	$kg god^{-1}$	godišnja količina višeslojnoga plastičnog otpada
$Q$	J	zbroj svih količina vanjske energije (žica i konac)
$r$	$s^{-1}$	brzina kemijske reakcije
$R$	$J K^{-1} mol^{-1}$	opća plinska konstanta
$R_{max}$	$\% min^{-1}$	maksimalna brzina gubitka mase/razgradnje
$t$	s	vrijeme
$T$	°C	temperatura
$T_f$	°C	temperatura kraja razgradnje
$T_g$	°C	temperatura staklastog prijelaza
$t_{god}$	god	trenutna godina
$T_m$	°C	temperatura taljenja
$T_{max}$	°C	temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje
$T_{on}$	°C	temperatura početka razgradnje, toplinska stabilnost

$T_p$	god	životni vijek projekta
$T_r$	°C	izmjerena temperatura u reaktoru
$T_z$	°C	zadana temperatura postavljena putem računala
$V_A$	t d <sup>-1</sup>	kapacitet postojećeg postrojenja
$V_B$	t d <sup>-1</sup>	kapacitet novog postrojenja
$V_{pk}$	l god <sup>-1</sup>	godišnji prinos pirolitičkog kondenzata
$V_t$	€	godišnja ušteda/prihod
$X_{pir}$	%	stupanj konverzije otpada u gorivo

### Grčke oznake

Oznaka	Korištena mjerna jedinica	Opis
$\alpha$	/	konverzija plastičnog otpada u pirolitičke produkte
$\beta$	°C min <sup>-1</sup>	brzina zagrijavanja
$\Delta T$	°C	mjereni temperaturni porast (razlika između konačne i početne očitane temperature na kalorimetru)
$\eta_{uk,pir}$	%	ukupna iskoristivost postrojenja
$\rho_{sn}$	kg l <sup>-1</sup>	gustoća sirove nafte
$\tau$	%	godišnja raspoloživost postrojenja

## POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA

Oznaka	Opis
$\text{Al}_2\text{O}_3$	aluminijev(III) oksid
$\text{AlCl}_3$	aluminijev(III) klorid
$\text{AlCl}_4$	aluminijev(IV) klorid
$\text{AlO}_x$	oksidi aluminijska
$\text{BaCO}_3$	barijev(II) karbonat
C	atom ugljika
Cl	atom klora
CO	ugljikov(I) oksid
$\text{CO}_2$	ugljikov(II) oksid
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	željezov(III) oksid
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	željezov(III) nitrat nonahidrat
H	atom vodika
MgO	magnezijev(II) oksid
N	atom dušika
$\text{Na}_2\text{O}$	natrijev(I) oksid
$\text{NO}_2$	dušikov(II) oksid
$\text{O}_3$	ozon
$\text{P}_4\text{O}_{10}$	fosforov(IV) oksid
$\text{RE}_2\text{O}_3$	oksid rijetkih metala
S	atom sumpora
$\text{SiO}_2$	silicijev(IV) oksid
$\text{SiO}_x$	oksidi silicija
$\text{SO}_2$	sumporov(IV) oksid
$\text{SO}_4^{2-}$	sulfatni ion

## POPIS KRATICA

Oznaka	Opis
A2	dvodimenzijaska statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)
A3	trodimenzijaska statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)
ABS	akrilonitril butadien stiren
An	n-dimenzijaska statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)
aPP	amorfni/ataktni polipropilen
ATR	prigušena totalna refleksija, eng. <i>Attenuated Total Reflectance</i>
B1	Prout–Tompkinsova jednadžba
BI	indeks grananja, eng. <i>Branching Index</i>
Bna	proširena Prout–Tompkinsova jednadžba (na)
BOPP	biaksijalno orijentirani polipropilen
C1-X	reakcija prvog reda s autokatalizom, X = p
CAP	kritični onečišćivači zraka, eng. <i>Criteria Air Pollutants</i>
Cn-X	reakcija n-tog reda s autokatalizom, X = p
cPP	lijevani (eng. <i>cast</i> ) neorijentirani polipropilen
D1	jednodimenzijaska difuzija
D2	dvodimenzijaska difuzija
D3	trodimenzijaska difuzija (Jander)
D4	trodimenzijaska difuzija (Ginstling–Brounstein)
DTG	derivirana termogravimetrijska krivulja
EPA	američka agencija za zaštitu okoliša, eng. <i>Environmental Protection Agency</i>
EVA	etilen/vinil-acetat
EVOH	etilen/vinil-alkohol
F1	reakcija prvog reda
F2	reakcija drugog reda
FCC	fluidizirano katalitičko krekiranje, eng. <i>Fluid Catalytic Cracking</i>
Fn	reakcija n-tog reda
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, eng. <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>
GC-MS	plinska kromatografija sa spektrometrom masa, eng. <i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i>
HAP	opasni onečišćivači zraka, eng. <i>Hazardous Air Pollutants</i>
HHV	gornja ogrjevna vrijednost, eng. <i>Higher Heating Value</i>
ICP	induktivno spregnuta plazma, eng. <i>Inductively Coupled Plasma</i>
ICTAC	Međunarodno udruženje za toplinsku analizu i kalorimetriju, eng. <i>International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry</i>
iPP	izotaktni polipropilen
IRR	interna stopa povrata, eng. <i>Internal Rate of Return</i>

LCA	procjena životnog ciklusa, eng. <i>Life Cycle Assessment</i>
MPO	miješani plastični otpad
MPW	eng. <i>Multi-layered Plastic Waste</i>
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
NMVOC	nemetanski hlapljivi organski spojevi, eng. <i>Non Methane Volatile Organic Compounds</i>
NPV	neto sadašnja vrijednost, eng. <i>Net Present Value</i>
ON	oktanski broj
OPA	orijentirani poliamid
PA	poliamid
PE-HD	polietilen visoke gustoće
PE-LD	polietilen niske gustoće
PE-LLD	linearni polietilen niske gustoće
PET	poli(etilen-tereftalat)
PM10	čestice ispod 10 mikrona, eng. <i>Particulate Matter</i>
PP	polipropilen
PS	polistiren,
PTFP	postrojenje za konverziju plastike u gorivo i petrokemiju, eng. <i>Plastics-to-Fuel and Petrochemistry</i>
PUR	poliuretan
PVC	poli(vinil-klorid)
PVdC	poli(vinildilen klorid)
PVOH	poli(vinil-alkohol)
R2	reakcija na granici faza (cilindrična simetrija)
R3	reakcija na granici faza (sferična simetrija)
RDF	gorivo od predobrađenog otpada, eng. <i>Refuse-Derived Fuel</i>
RIC	identifikacijski kod plastičnih materijala, eng. <i>Resin Identification Code</i>
RON	istraživački oktanski broj, eng. <i>Research Octane Number</i>
sPP	sindiotakni polipropilen
TG	termogravimetrija
TGA	termogravimetrijska analiza
VOC	hlapljivi organski spojevi, eng. <i>Volatile Organic Compounds</i>
VSPA	višeslojna plastična ambalaža
VSPO	višeslojni plastični otpad
ZSM-5	zeolitni katalizator, eng. <i>Zeolite Socony Mobil</i>



# SADRŽAJ

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU .....	I
ZAHVALA.....	II
SAŽETAK.....	III
SUMMARY .....	IV
EXTENDED SUMMARY .....	V
POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA .....	VIII
POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA .....	X
POPIS KRATICA .....	XI
SADRŽAJ .....	XIII
POPIS SLIKA .....	XVI
POPIS TABLICA.....	XX
1. UVOD .....	1
1.1. Obrazloženje i motivacija istraživanja .....	1
1.2. Cilj i hipoteza istraživanja.....	3
1.3. Metodologija i plan istraživanja.....	4
1.4. Znanstveni doprinos .....	6
2. OPĆI DIO.....	7
2.1. Višeslojna plastična pakiranja .....	7
2.2. Materijali u višeslojnim plastičnim pakiranjima .....	13
2.2.1. Polietilen.....	13
2.2.2. Etilen/vinil-alkohol.....	14
2.2.3. Polipropilen .....	15
2.2.4. Poli(etilen-tereftalat) .....	16
2.2.5. Poliamid .....	17
2.3. Metode obrade višeslojnoga plastičnog otpada.....	19
2.3.1. Delaminacija.....	21
2.3.2. Selektivno otapanje .....	21
2.3.3. Kompatibilizacija .....	21
2.3.4. Depolimerizacija .....	22
2.3.5. Termokemijska uporaba .....	22

2.4. Piroliza .....	23
2.4.1. Termička piroliza .....	24
2.4.2. Katalitička piroliza .....	25
2.4.3. Razlika između termičke i katalitičke pirolize .....	26
2.4.4. Katalizatori u pirolizi .....	28
2.4.4.1. Homogeni katalizatori .....	28
2.4.4.2. Heterogeni katalizatori .....	29
2.4.5. Utjecaj operativnih varijabli na proces pirolize .....	31
2.4.5.1. Temperatura .....	31
2.4.5.2. Omjer polimera i katalizatora.....	34
2.4.5.3. Sastav polimernog otpada .....	37
2.4.5.4. Vrijeme trajanja procesa.....	41
2.4.6. Tipično pirolitičko postrojenje .....	43
2.4.7. Utjecaj pirolize na okoliš u usporedbi s mehaničkim recikliranjem i energetskom oporabom.....	52
2.4.8. Kinetika toplinske razgradnje polimernih materijala .....	57
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	66
3.1. Materijali .....	66
3.2. Priprema uzoraka za ispitivanja .....	69
3.3. Analitičke metode .....	74
3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom u sprezi s mikroskopijom .....	74
3.3.2. Posredna i neposredna analiza sastava uzorka .....	78
3.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija .....	79
3.3.4. Termogravimetrija.....	79
3.3.5. Nuklearna magnetska rezonancija.....	81
3.3.6. Plinska kromatografija sa spektrometrom masa.....	81
3.3.7. Kalorimetrija .....	84
3.4. Eksperimentalni postav za pirolizu .....	87
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	90
4.1. Rezultati preliminarnih ispitivanja za pirolizu u laboratorijskom reaktoru .....	90
4.1.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom u sprezi s mikroskopijom .....	90
4.1.2. Posredna i neposredna analiza sastava uzorka .....	94

4.1.3. Karakterizacija katalizatora .....	95
4.1.4. Termogravimetrija.....	97
4.1.5. Kinetika toplinske razgradnje višeslojnoga plastičnog otpada .....	102
4.2. Rezultati eskperimenata pirolize u laboratorijskom reaktoru.....	107
4.3. Rezultati analize pirolitičkih produkata .....	114
4.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom .....	114
4.3.2. Nuklearna magnetska rezonancija.....	116
4.3.3. Plinska kromatografija sa spektrometrom masa.....	119
4.3.4. Kalorimetrija .....	124
4.4. Tehno-ekonomska procjena .....	125
4.4.1. Opis procesa .....	126
4.4.2. Tehničke informacije o postrojenju.....	129
4.4.3. Tehničke informacije o procesu .....	130
4.4.4. Energetski produkti procesa .....	130
4.4.5. Iskoristivost postrojenja .....	131
4.4.6. Investicijski troškovi postrojenja .....	132
4.4.7. Operativni troškovi postrojenja.....	133
4.4.8. Prihodi .....	134
4.4.9. Uvjeti financiranja.....	135
4.4.10. Pokazatelji isplativosti ulaganja .....	135
4.4.11. Analiza osjetljivosti.....	137
5. ZAKLJUČAK .....	141
5.1. Mogući smjerovi nastavka istraživačkog rada .....	142
6. POPIS LITERATURE .....	144
7. ŽIVOTOPIS .....	163
8. BIOGRAPHY.....	164
9. POPIS PUBLIKACIJA .....	165

## POPIS SLIKA

Slika 2.1 Tijek proizvodnje višeslojne plastične ambalaže i mogući načini obrade takvog otpada[84].....	20
Slika 2.2 Generalizirani dijagram procesa pirolize - prikaz izvora i vrsta emisija [164].....	44
Slika 2.3 Kombinirane emisije opasnih onečišćivača zraka (HAP) [164] .....	46
Slika 2.4 Usporedba emisija hlapljivih organskih spojeva iz prehrambene industrije i tipičnog PTFP postrojenja [164] .....	47
Slika 2.5 Usporedba emisija PM10 čestica iz prehrambene industrije i tipičnog PTFP postrojenja [164] .....	48
Slika 2.6 Usporedba emisija sumporovog dioksida iz institucija (bolnice, sveučilišta, zatvori) i tipičnog PTFP postrojenja [164] .....	49
Slika 2.7 Usporedba emisija dušikovog dioksida iz institucija (bolnice, sveučilišta, zatvori) i tipičnog PTFP postrojenja [164] .....	50
Slika 2.8 Usporedba emisija ugljikovog monoksida iz automobilske industrije i tipičnog PTFP postrojenja [164] .....	51
Slika 2.9 Perspektiva otpada: utjecaj na klimatske promjene kemijske uporabe pirolizom u usporedbi s energetsom uporabom miješanog plastičnog otpada u cementnim pećima [165] .....	54
Slika 2.10 Perspektiva proizvoda: utjecaj energetskog miksa na klimatske promjene proizvodnjom čistog polietilena niske gustoće (PE-LD) kemijskom uporabom u usporedbi s čistim PE-LD-om iz naftnih izvora [165] .....	55
Slika 2.11 Perspektiva proizvoda i otpada: utjecaji na okoliš proizvodnje mješovite plastike i obrade na kraju životnog vijeka kemijskom i energetsom uporabom te mehaničkim recikliranjem [165].....	56
Slika 2.12 Dva tipa ograničenja rasta nukleusa: crne točke su nukleacijski centri; zasjenjene površine su područja rasta nukleusa [173] .....	62
Slika 2.13 Algoritam određivanja reakcijskog mehanizma usporedbom s eksperimentalnim podacima[15][179].....	65
Slika 3.1 Gospodarenje plastičnim otpadom u Hrvatskoj .....	66
Slika 3.2 Mehanički nerekiclabilna otpadna plastika preuzeta od tvrtke za gospodarenje otpadom.....	67
Slika 3.3 Simboli za označavanje najvažnijih polimernih materijala i njihova primjena .....	67

Slika 3.4 Odvojeno sakupljeni komunalni otpad u 2019. godini u Hrvatskoj, po vrstama [26]	70
Slika 3.5 Odvojeno sakupljeni komunalni otpad u 2019. godini u Gradu Zagrebu i Zagrebačkoj županiji, po vrstama [26]	70
Slika 3.6 Ostatak nakon sekundarnog odvajanja odvojeno prikupljenog plastičnog otpada u Gradu Zagrebu i Zagrebačkoj županiji	71
Slika 3.7 Struers Labopol-5 uređaj za brušenje	72
Slika 3.8 Ispolirani uzorak višeslojnoga plastičnog otpada u epoksidnoj smoli	72
Slika 3.9 Retsch Cryomill uređaj za kriomljevenje uzoraka	73
Slika 3.10 Usitnjeni višeslojni plastični otpad	74
Slika 3.11 PerkinElmer Spectrum Two spektrofotometar s mikroskopom	75
Slika 3.12 ATR snimanje uzorka PerkinElmer Spectrum Two spektrofotometrom s mikroskopom	75
Slika 3.13 Poprečni presjek odabranog troslojnog uzorka otpadne plastike i otisci ATR kristala na površini uzorka napravljeni prilikom snimanja spektrograma	76
Slika 3.14 BK-POL polarizacijski mikroskop	77
Slika 3.15 Poprečni presjek odabranog troslojnog uzorka otpadne plastike pri povećanju od 20x	77
Slika 3.16 Termogravimetrijski analizator Q500	80
Slika 3.17 Određivanje termogravimetrijskih parametara	80
Slika 3.18 Aparatura za mikroekstrakciju vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME)	82
Slika 3.19 Vlakno s ovojnica DVB/CAR/PDMS (sivo vlakno)	82
Slika 3.20 Vezani sustav plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS)	83
Slika 3.21 Adijabatski kalorimetar IKA C 4000 A	85
Slika 3.22 Pirolitički postav s katalitičkom komorom	89
Slika 4.1 FTIR spektrogrami poprečnog presjeka odabranog troslojnog uzorka otpadne plastike	90
Slika 4.2 FTIR spektrogrami materijala VSP otpada	92
Slika 4.3 Usporedba VSPO tokova otpada u Belgiji, Hrvatskoj i VSPA proizvodnje u Hrvatskoj	94
Slika 4.4 Katalizator pri povećanju od 1000x	96
Slika 4.5 TG krivulje za VSPO pri 5, 10, 15 i 20 °C min <sup>-1</sup>	98
Slika 4.6 DTG krivulje za VSPO pri 5, 10, 15 i 20 °C min <sup>-1</sup>	98

Slika 4.7 TG krivulje za pojedinačne uzorke i VSPO mješavinu uspoređene su pri 10 °C min <sup>-1</sup> .....	99
Slika 4.8 DTG krivulje za pojedinačne uzorke i VSPO mješavinu uspoređene su pri 10 °C min <sup>-1</sup> .....	100
Slika 4.9 TG krivulje VSPO mješavinu i mješavinu s katalizatorom uspoređene su pri 10 °C min <sup>-1</sup> .....	101
Slika 4.10 DTG krivulje VSPO mješavinu i mješavinu s katalizatorom uspoređene su pri 10 °C min <sup>-1</sup> .....	101
Slika 4.11 Ovisnost energije aktivacije izračunate Friedmanovom metodom ( $E_{FR}$ ) o konverziji ( $\alpha$ ) za VSP smjesu i smjesu s katalizatorom .....	103
Slika 4.12 Friedmanovi dijagrami neizotermne razgradnje za VSPO mješavinu .....	104
Slika 4.13 Friedmanovi dijagrami neizotermne razgradnje za VSPO mješavinu s katalizatorom .....	104
Slika 4.14 Usporedba eksperimentalnih podataka (točke) i najbolje odgovarajućih kinetičkih modela (linije) izračunatih nelinearnom regresijskom metodom za VSPO mješavinu .....	106
Slika 4.15 Usporedba eksperimentalnih podataka (točke) i najbolje odgovarajućih kinetičkih modela (linije) izračunatih nelinearnom regresijskom metodom za VSPO mješavinu s katalizatorom .....	107
Slika 4.16 Masena bilanca produkata dobivenih termičkom i katalitičkom pirolizom.....	108
Slika 4.17 Pirolitički kondenzati .....	108
Slika 4.18 Profil praznog reaktora.....	109
Slika 4.19 Profil reaktora pri uvjetima termičke pirolize.....	110
Slika 4.20 Profil praznog reaktora i katalitičke komore (400 °C).....	110
Slika 4.21 Profil reaktora pri uvjetima katalitičke pirolize (400 °C, 10% katalizatora) .....	111
Slika 4.22 Temperaturni profili dna reaktora pri različitim uvjetima .....	112
Slika 4.23 Temperaturni profili katalitičke komore pri različitim uvjetima .....	112
Slika 4.24 Utjecaj operativnih parametara na prinos pirolitičkog kondenzata.....	113
Slika 4.25 Utjecaj operativnih parametara na prinos pirolitičkog plina.....	114
Slika 4.26 FTIR spektrogrami pirolitičkih kondenzata .....	115
Slika 4.27 Tipični <sup>1</sup> H NMR spektar pirolitičkog kondenzata .....	116
Slika 4.28 Tipični <sup>13</sup> C NMR spektar pirolitičkog kondenzata .....	117
Slika 4.29 Reprezentativni kromatogram ukupne ionske struje pirolitičkog kondenzata bez katalizatora .....	119

Slika 4.30 Reprezentativni kromatogram ukupne ionske struje pirolitičkog kodenzata s 10% katalizatora pri temperaturi katalitičke komore od 400 °C .....	120
Slika 4.31 Reprezentativni kromatogram ukupne ionske struje u pirolitičkim nekondenziranim plinovima bez katalizatora.....	122
Slika 4.32 Reprezentativni kromatogram ukupne ionske struje u pirolitičkim nekondenziranim plinovima s 10% katalizatora pri temperaturi katalitičke komore od 400 °C .....	123
Slika 4.33 Proces P2O (JBI Inc) [207] .....	129
Slika 4.34 Tok novca sadašnje vrijednosti pirolitičkog postrojenja.....	137
Slika 4.35 Utjecaj promjene investicijskog troška i promjene prihoda od prodaje pirolitičkog kondenzata na isplativost postrojenja.....	139

## POPIS TABLICA

Tablica 2.1 Materijali korišteni u proizvodnji višeslojne plastične ambalaže [35].....	7
Tablica 2.2 Kinetički modeli i pripadajuće jednadžbe : $de/dt = -A \exp(E/RT) f(e,p)$ , gdje je $e = (1 - \alpha)$ i $p = \alpha$ kako ih koristi program Netzsch Thermokinetic .....	60
Tablica 3.1 Primjer izračuna sastava troslojnog uzorka otpadne plastike.....	78
Tablica 3.2 Plan eksperimenata u laboratorijskom reaktoru .....	88
Tablica 4.1 Karakterizacija sastava višeslojnog plastičnog otpada.....	91
Tablica 4.2 Identifikacija FTIR spektrograma karakterističnih funkcionalnih skupina materijala VSP otpada.....	92
Tablica 4.3 Neposredna i posredna analiza VSPO uzorka.....	95
Tablica 4.4 Kemijska i fizikalna karakterizacija nemodificiranog komercijalnog ZSM-5 zeolita dobivenog od proizvođača (Grace) .....	95
Tablica 4.5 Termogravimetrijski parametri ispitivanih uzoraka pri $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .....	97
Tablica 4.6 Kinetički parametri za VSPO mješavinu i mješavinu s katalizatorom – statistička analiza i Friedman metoda .....	105
Tablica 4.7 Identifikacija FTIR spektrograma karakterističnih funkcionalnih skupina pirolitičkih kondenzata.....	115
Tablica 4.8 Karakteristična područja NMR spektra vodikovih i ugljikovih atoma .....	117
Tablica 4.9 Spojevi detektirani u pirolitičkim kodenzatima pomoću GC-MS.....	121
Tablica 4.10 Spojevi detektirani u pirolitičkim nekondenziranim plinovima pomoću GC-MS .....	124
Tablica 4.11 HHV vrijednosti izvorne mješavine višeslojnog plastičnog otpada i njezinih pirolitičkih kondenzata.....	124
Tablica 4.12 Pregled tehnologije pirolize - sastav ulazne sirovine .....	125
Tablica 4.13 Svojstva pirolitičkog kondenzata [221].....	130
Tablica 4.14 Prinosi produkata pirolize po toni ulaznog višeslojnoga plastičnog otpada .....	131
Tablica 4.15 Investicijski troškovi pirolitičkog postrojenja.....	133
Tablica 4.16 Operativni troškovi pirolitičkog postrojenja .....	134
Tablica 4.17 Amortizacija .....	135



# 1. UVOD

## 1.1. Obrazloženje i motivacija istraživanja

Proizvodnja plastike u svijetu je porasla s 1,5 milijuna tona na 359 milijuna tona od 1950. do 2018. godine [1]. Čak 40% ukupne potražnje za plastičnim sirovinama u Europi se može pripisati ambalažnoj industriji. U 2018. godini, proizvedeno je oko 62 milijuna tona plastičnih proizvoda. Iste godine, prikupljeno je oko 29 milijuna tona plastičnog otpada od krajnjih potrošača (udio ambalažnog otpada je bio 60%), od čega je 32% mehanički reciklirano (81% unutar EU, 19% izvan EU), 43% energetski oporabljeno, a 25% je bilo odloženo [2]. Odlaganje iskoristivog plastičnog otpada se nastoji izbjeći jer se njegovom kemijskom uporabom mogu dobiti vrijedni produkti poput goriva, kemikalija ili energije. Glavni produkti termokemijskog procesa pirolize su ulje, plin i ugljenizirani ostatak. Budući da se plastika proizvodi iz petrokemijskih izvora, također ju karakterizira visoka ogrjevna vrijednost [3]. Upravo iz tog razloga piroliza, kao tehnologija termokemijske uporabe, pobuđuje sve veći interes. Međutim, europske odredbe nalažu mehaničko recikliranje kao prioritet [4]. Nedostatak mehaničkog recikliranja je taj što se samo 15–20% vrsta plastičnog otpada može uporabiti na taj način [5]. Osim toga, plastični otpad je često kontaminiran prljavštinom, hranom i papirnatim etiketama [6] što predstavlja problem za mehaničko recikliranje. S druge strane, piroliza kontaminiranog plastičnog otpada je moguća [7]. Nadalje, smatra se ekološki prihvatljivom tehnologijom ukoliko je postrojenje za pirolizu projektirano na način da su emisije u okoliš minimizirane [8].

Prilikom procesa pirolize razmatran je utjecaj različitih operativnih varijabli, kao što su temperatura, omjer polimera i katalizatora, sastav polimernog otpada i trajanje procesa. Osim toga, na proces utječe odabir reaktora koji se mogu podijeliti na šaržne ili kontinuirane, reaktore s fiksnim ili fluidiziranim slojem, s raspršujućim slojem, mikrovalne i plazma reaktore [9]. Kako bi se postigli odgovarajući uvjeti u procesu pirolize, potrebno je ispitati kako procesni parametri utječu na prinos i kvalitetu produkta. Pritom je potrebno istražiti i kemijsku kinetiku reakcija u procesu.

U procesu pirolize često su korištene sljedeće vrste plastičnog otpada: polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(etilen-tereftalat) (PET) i poli(vinil-klorid) (PVC). Prilikom termičke pirolize miješanog plastičnog otpada udio PET-a bi trebao biti između 5% i

10% jer visoki udio istog može izazvati oštećenje procesne opreme i smanjenje kvalitete konačnog produkta što je posljedica formacije oksigeniranih aromatskih ugljikovodika [10]. Udio PVC-a bi također trebao biti nizak budući da nastaje klorovodična kiselina koja je korozivna za procesnu opremu [11]. U jednom istraživanju je provedena piroliza mješavine koja je sadržavala sve spomenute polimere, ali su navedene poteškoće izbjegnute korištenjem niskih udjela PVC-a (3%) i PET-a (2%) [12]. U drugoj studiji je analizirana piroliza ručno sortiranog komunalnog plastičnog otpada koji se sastojao od polietilena visoke gustoće (PE-HD), PP, PS i PET-a [13]. Istraživanje je potvrdilo formaciju oksigeniranih aromatskih ugljikovodika koji su smanjili kvalitetu produkta. U drugoj sličnoj studiji su korišteni isti polimeri, s tim da je u mješavinu dodan polietilen niske gustoće (PE-LD). Udio PET-a je bio ograničen na 5% što nije utjecalo na kvalitetu produkta [14]. Navedene studije su bile fokusirane na produkte procesa pirolize, no ne i na kemijsku kinetiku procesa.

Termogravimetrijska analiza je uobičajeno korištena za određivanje kinetičkih parametara toplinske razgradnje polimera. Jedno istraživanje je bilo fokusirano na čiste polimere (PE-LD, PE-HD i PP) [15] te su uspoređene različite izokonverzijske metode za računanje kinetičkih parametara; Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose, Ozawa-Flynn and Wall i Starink. Izokonverzijske metode su prepoznate kao najpouzdanije za računanje kinetičkih parametara [16]. Provedba kinetičke analize mješavina polimera zahtjeva složenije izračune zbog kompleksnijeg mehanizma razgradnje. Zato se kinetička analiza višekomponentne mješavine (PE, PP i PS) smatra napretkom [17].

Na osnovu podataka dobivenih termogravimetrijskom analizom, provode se eksperimenti u laboratorijskim pirolitičkim reaktorima. Rezultat takvih eksperimenata su različiti produkti; kapljevita frakcija, tj. pirolitičko ulje, plinovita frakcija i ugljenizirani ostatak.

Razvrstavanjem odvojeno prikupljenog komunalnog plastičnog otpada nakon sekundarne separacije preuzetog od tvrtke za gospodarenje otpadom (Zagreb, Hrvatska) uočeno je kako se višeslojni plastični otpad nalazi u udjelu od čak 22% [18], [19]. Višeslojna plastična ambalaža se koristi kako bi se očuvala kvaliteta proizvoda (npr. hrane). Sastoji se od tvrde plastike (npr. poliesteri, poliamidi), plastike koja služi kao barijera vlazi, svjetlu i kisiku (npr. PE, PP, PET, etilen/vinil-glikol, poli(vinil-alkohol), poli(vinildilen-klorid) i aluminijska folija), adhezivi (npr. PE, PP, etilen vinil acetat kopolimer) [20] i površina za printanje kao što je orijentirani

PET [21]. Ambalažna svojstva se mogu dodatno modificirati dodavanjem kemijskih aditiva kao što su omekšavala, punila, stabilizatori, usporivači gorenja, bojila i antistatični agensi [22]. Zbog takvog različitog sastava višeslojne plastične ambalaže teško ju je reciklirati mehaničkim metodama te se najčešće odlaže [23]. Višeslojna plastična ambalaža uobičajeno sadrži više od 10% PET-a [24], [25] što predstavlja poteškoću zbog već spomenute formacije oksigeniranih aromatskih ugljikovodika. No, pojedine studije su dokazale kako se oksigenirani aromatski ugljikovodici mogu razgraditi korištenjem katalizatora na povišenim (do 900 °C) [26], ali i nižim temperaturama (do 400 °C) [27]. Također, produkti termičke pirolize zahtjevaju daljnju obradu, dok se produkti katalitičke pirolize karakteriziraju kao visokokvalitetni [28].

Na temelju detaljnog pregleda literature, dosad nije provedena provedena karakterizacija sastava višeslojnoga plastičnog otpadnog toka u kombinaciji s procjenom kinetičkih parametara s matematičkim modeliranjem procesa pirolize. Cilj ovog doktorskog istraživanja je proučavanje utjecaja različitih operativnih varijabli (temperatura, omjer polimera i katalizatora, sastav polimernog otpada, trajanje procesa) na proces pirolize višeslojnog plastičnog otpada sa svrhom dobivanja kvalitetnih produkata te procjena ekonomske isplativosti takvog procesa.

## **1.2. Cilj i hipoteza istraživanja**

Postavljeni ciljevi istraživanja su:

- Na temelju višebrojnih uzorkovanja procijeniti sastav višeslojnoga plastičnog otpada prema udjelu pojedinih polimernih materijala.
- Procijeniti kinetičke parametre procesa pirolize višeslojne otpadne plastike kombinirajući matematičko modeliranje i eksperimentalne podatke kako bi se utvrdio utjecaj sastava višeslojnog plastičnog otpada i ostalih operativnih varijabli na proces te detektirala eventualna ograničenja u procesu.
- Predložiti idejno rješenje pirolitičkog postava za obradu višeslojnoga plastičnog otpada.

Hipoteza ovog istraživanja je da je primjenom procesa pirolize na višeslojnom plastičnom otpadu moguće povećati ekonomsku profitabilnost u usporedbi s aktualnim metodama obrade takvog otpada poštujući ciljeve kružnog gospodarstva.

### 1.3. Metodologija i plan istraživanja

Pregledom javno dostupnih podataka prikupljene su informacije o količinama i načinima postupanja s plastičnim otpadom u Hrvatskoj [29], [30]. S odabranih lokacija u Zagrebu i Zagrebačkoj županiji od tvrtki za gospodarenje otpadom prikupljeni su stvarni uzorci plastičnog otpada u više navrata s ciljem provedbe karakterizacije po vrstama polimera i laboratorijske analize koja uključuje određivanje svojstava (ogrjevna vrijednost, elementni sastav) i kinetiku termokemijskih reakcija. Prikupljeni uzorci su ručno razvrstavani i usitnjavani.

Karakterizacija sastava višeslojnoga plastičnog otpada provedena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) u sprezi s mikroskopijom. Laboratorijske analize kojima se određuju svojstva takvog otpada provedene su u vanjskim certificiranim institucijama.

Neizotermna termogravimetrijska analiza je korištena za istraživanje kinetike i mehanizma toplinske razgradnje polimera. Provedena su kontinuirana mjerenja promjene mase uzorka u funkciji vremena ili temperature. Toplinska razgradnja polimera i polimernih mješavina spada u heterogene procese. Tijekom toplinske razgradnje odvija se niz kemijskih reakcija i fizikalnih procesa s nekom ukupnom brzinom koja ovisi o brzini pojedinačnih procesa. Za određivanje kinetičkih parametara iz termogravimetrijskih podataka korištene su izokonverzijske metode te linearna i nelinearna metoda prilagodbe (eng. *linear model-fitting / non-linear model fitting methods*). Metode prilagodbe koriste linearnu (za jednostavne procese) ili nelinearnu regresijsku analizu (za složene, kompleksne procese) za definiranje kinetičkih modela istraživnog procesa. Metode su primjenjive za izotermne i neizotermne uvjete. Nekoliko različitih kinetičkih modela može opisivati jednu te istu termogravimetrijsku krivulju pa stoga pouzdana analiza podataka dobivenih termogravimetrijom zahtijeva niz termogravimetrijskih krivulja snimljenih pri različitim temperaturama ili različitim brzinama zagrijavanja. Za početno izračunavanje aktivacijske energije procesa toplinske razgradnje i definiranje složenosti procesa toplinske razgradnje, primjenjena je diferencijalna bezmodelna (eng. *model-free*) izokonverzijska metoda, koja omogućava izračunavanje prividne aktivacijske energije bez poznavanja oblika funkcije (kinetičkog modela). Mehanizmi (kinetički modeli) toplinske razgradnje višeslojnoga plastičnog otpada određeni su primjenom viševarijantne nelinearne regresijske analize, budući da je toplinska razgradnja polimera kinetički složen, višestupanjski

proces te naprednom statističkom analizom. Viševarijantna nelinearna regresijska analiza temelji se na metodama prilagodbe velikog broja reakcijskih modela na eksperimentalne termogravimetrijske podatke. Najboljim statističkim modelom smatra se onaj koji daje najmanju razliku između izmjerenih i izračunatih vrijednosti, što se procjenjuje statističkim metodama, metodom najmanjih kvadrata i F-testom. Kada statistički najbolji model ima i najbolje slaganje s aktivacijskom energijom izračunatom izokonverzijskom metodom, tada se takav model može prihvatiti kao kinetički model istraživog procesa.

Provedena je eksperimentalna valorizacija višeslojnoga plastičnog otpada u pirolitičkom laboratorijskom reaktoru s upotrebom i bez upotrebe katalizatora. Uvjeti eksperimenata podešeni su na temelju podataka o toplinskoj razgradnji uzorka dobivenih termogravimetrijskom analizom. Provedbom eksperimenata u pirolitičkom reaktoru dobivaju se podaci o masenom udjelu različitih produkata: pirolitičkog ulja, plinovite frakcije i ugljeniziranog ostatka. Pristupom u kojem su udjeli produkata promatrani kao cjeline dobiva se uvid u mehanizam formacije istih te je moguće raditi na povećanju udjela željenih produkata. Dobiveni produkti također su analizirani kako bi se procijenio sastav, njihova kvaliteta i primijenjivost u industriji. Analitičke metode korištene za analizu produkata su infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, nuklearna magnetska rezonancija, plinska kromatografija sa spektrometrom masa i kalorimetrija.

Isplativost predloženog idejnog rješenja za odabranu realnu studiju slučaja procijenjena je tehno-ekonomskom analizom. Vezano uz sami proces pirolize, određena je iskoristivost postrojenja i stupanj konverzije višeslojnoga plastičnog otpada u produkte, s time da se u obzir uzela godišnja raspoloživost postrojenja. Prilikom procjene ekonomske isplativosti razmotreni su investicijski i operativni troškovi te prihodi. Prihodi postrojenja ostvareni su od prodaje pirolitičkog kondenzata i proizvoda od ugljeniziranog ostatka.

## 1.4. Znanstveni doprinos

Znanstvena istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji rezultirala su sljedećim znanstvenim doprinosima:

- Utvrđen je sastav toka višeslojnoga plastičnog otpada.
- Provedena je procjena kinetičkih parametara kombiniranjem matematičkog modeliranja i eksperimentalnih podataka, pri čemu je određen utjecaj sastava višeslojnog plastičnog otpada i drugih operativnih varijabli (temperatura, omjer polimera i katalizatora, trajanje procesa) na proces pirolize. Dobiveni rezultati iskorišteni su planiranje najpogodnijih radnih uvjeta u laboratorijskom pirolitičkom reaktoru.
- Identificirani su uvjeti operativnih parametara (temperatura, omjer polimera i katalizatora, trajanje procesa) u laboratorijskom reaktoru pri kojima se postiže proizvodnja isplativih pirolitičkih produkata od višeslojnoga plastičnog otpada.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Višeslojna plastična pakiranja

Ambalaža ima različite funkcije, uključujući zatvaranje i zaštitu proizvoda, te marketing [31]. Razvojem industrije plastike omogućena je proizvodnja ambalaže koja se sastoji od više slojeva različitih materijala [32]. Višeslojna plastična ambalaža (VSPA) igra ključnu ulogu u svijetu pakiranja jer nudi brojne prednosti. Postala je osnovni izbor proizvođača, omogućujući im stvaranje ambalažnih rješenja koja su praktična i vizualno privlačna. Kombiniranjem različitih slojeva materijala, VSPA pruža svestran i prilagodljiv pristup dizajnu pakiranja. Sastoji se od više slojeva različitih materijala od kojih se proizvodi fleksibilna ambalaža (vrećice, prijanjajuće folije i drugi fleksibilni proizvodi) ili kruta ambalaža (plitice, čaše, posude i drugi kruti proizvodi) [33]. Ova vrsta pakiranja naširoko se koristi za proizvode niskih cijena i kratkog roka trajanja, poput pića, hrane i toaletnih potrepština [34]. Procjenjuje se da VSPA čini 26% masenog udjela tržišta fleksibilne ambalaže [35]. Četiri do sedam slojeva različitih materijala mogu činiti ambalažu za svježije prehrambene proizvode [20]. Višeslojna plastična pakiranja sastoje se od velikog broja materijala s različitim fizikalnim i kemijskim svojstvima [36]. Koriste se različiti polimeri, kao što su poliolefini i njihove kemijske varijante, kao i poliesteri [37]. Filmovi i ploče koji su sastavljeni od više materijala proizvode se koekstruzijom ili laminacijom [33]. Naveden je sažetak glavnih materijala, njihovih funkcija i primjena (tablica 2.1).

Tablica 2.1 Materijali korišteni u proizvodnji višeslojne plastične ambalaže [36]

<b>Materijal</b>	<b>Funkcija</b>	<b>Primjena</b>
Polietilen	- termički zatvorivi sloj za kontakt s hranom - barijera vlazi - može se kombinirati s barijerama za plinove/mirise (npr. PA, EVOH)	- prozračno pakiranje za svježije namirnice (PE-LD, PE-HD) - unutarja obloga kartona (PE-LLD)
Etilen/vinil-alkohol	- barijera kisiku - treba biti zaštićen od vlage; često uklopljen (koekstrudiran) između PE ili PP slojeva, u nekim primjenama također između PET, PA ili PS slojeva	- pakiranje s modificiranom atmosferom - pakiranje hrane osjetljive na kisik
Polipropilen	- barijera vlazi - pružanje mehaničke čvrstoće	- pakiranje s modificiranom atmosferom - termooblikovane posude - pogodne za zagrijavanje u

	<ul style="list-style-type: none"> <li>- može se premazati termički zatvorivim premazima (PVDC, akrilat)</li> <li>- može se kombinirati s barijerama za plinove/mirise (npr. premazi od PVDC-a, PA, EVOH)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>mikrovalnoj pećnici i vruće punjenje</li> </ul>
Poli(etilen-tereftalat)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- barijera plinovima/mirisima</li> <li>- barijera vlazi</li> <li>- pružanje mehaničke čvrstoće</li> <li>- otpornost na toplinu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pakiranje mesa i sira</li> <li>- omot za grickalice</li> <li>- vrećice za kuhanje u vodi, vrećice koje se mogu sterilizirati</li> <li>- posude za pećnicu</li> </ul>
Poliamid	<ul style="list-style-type: none"> <li>- barijera plinovima/mirisima</li> <li>- pružanje mehaničke čvrstoće</li> <li>- otpornost na toplinu</li> </ul> <p>može se koristiti kao vanjski sloj termički zatvorivog filma → film se neće zalijepiti za površinu brtvene trake</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- vrećice za kuhanje u vodi</li> <li>- termooblikovano pakiranje</li> </ul>
Polistiren	<ul style="list-style-type: none"> <li>- propusnost za plinove</li> <li>- mogućnost printanja</li> <li>- može se kombinirati s barijerama za plinove/mirise (koekstrudirano ili laminirano)</li> <li>- komercijalno dostupne strukture: npr. PS/PVDC/PS, PS/PVDC/PE, PS/EVOH/PE, PS/EVOH/PP</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- prozračno pakiranje za svježe namirnice (npr. pakiranje svježeg mesa)</li> <li>- vanjski slojevi pogodni za printanje</li> </ul>
Poli(vinildilen-klorid)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- barijera za plinove/mirise i/ili vlagu</li> <li>- zaštita površine od ogrebotina i abrazije</li> <li>- termički zatvorivi sloj za kontakt s hranom</li> <li>- često kopolimeri viniliden klorida i ester monomera (npr. etil akrilat)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pakiranje s modificiranom atmosferom</li> <li>- nanesen kao premaz ili koekstrudirani film</li> </ul>
Etilen/vinil-acetat	<ul style="list-style-type: none"> <li>- barijera vlazi</li> <li>- adhezivni (vezivi) sloj za koekstruziju polarnih (npr. PA, PET-G) i nepolarnih (npr. PE) polimera</li> <li>- termički zatvorivi sloj za kontakt s hranom; termički zatvorivi ekstruzijski premazi na PET ili BOPP filmovima</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pakiranje s modificiranom atmosferom</li> <li>- nanesen kao premaz ili koekstrudirani film</li> </ul>
Polikarbonat	<ul style="list-style-type: none"> <li>- otpornost na toplinu</li> <li>- mehanička čvrstoća</li> <li>- barijera vlazi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pakiranje pogodno za zagrijavanje u mikrovalnoj pećnici i za vruće punjenje</li> <li>- pakiranje s modificiranom atmosferom</li> </ul>
Poli(vinil-klorid)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- barijera plinovima/mirisima</li> <li>- mehanička čvrstoća</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pakiranje svježe hrane (npr. PVC/PE folije)</li> </ul>



		- pakiranje s modificiranom atmosferom (npr. PVC/EVOH/PE folije)
Aluminijska folija	- učinkovita barijera protiv vlage, zraka, mirisa i UV svjetlosti	- posebno za visokovrijednu hranu (npr. juhe, bilje, začini, kava)

Jedna od osnovnih funkcija VSPA u pakiranju je osigurati siguran transport proizvoda. Ambalaža mora biti odgovarajuće čvrstoće kako bi proizvod ostao zatvoren, a pakiranje neoštećeno udarcima pri transportu [38]. Sekundarno i tercijarno pakiranje posebno su dizajnirani da izdrže napore rukovanja i prijevoza, a da pritom ne uzrokuju mehanička oštećenja. Međutim, treba napomenuti da čak i primarno pakiranje treba omogućiti transport i olakšati rukovanje proizvodom. VSPA se ističe u tom pogledu pružajući izvrsna zaštitna svojstva pri niskoj težini i volumenu. Njihova mala masa smanjuje potrošnju energije tijekom prijevoza i optimizira potreban prostor za skladištenje i dostavu.

Osim svojih transportnih karakteristika, VSPA također služi kao snažan alat za komunikaciju i marketing. Pakiranje više nije samo sredstvo za očuvanje proizvoda; postalo je ključni element u branding i marketinškoj strategiji tvrtki. Privlačni dizajni koji uvjerljivo potiču potrošače na kupnju samo su jedan aspekt komunikacijske funkcije pakiranja. Odabir VSPA ima ključnu ulogu u dizajnu i komunikaciji, budući da se cijela površina može tiskati u ranim bojama. To omogućuje tvrtkama stvaranje vizualno atraktivnog pakiranja koje učinkovito komunicira vrstu proizvoda, količinu, nutritivnu vrijednost, sastojke i identitet marke. Iskorištavanjem prednosti VSPA, tvrtke mogu poboljšati cjelokupnu vizualnu privlačnost i tržišnu vrijednost svojih proizvoda [39], [40].

Najvažnija funkcija VSPA u pakiranju je zaštita unutrašnjeg proizvoda, što u konačnici pomaže smanjiti otpad hrane. Pakiranje služi kao barijera protiv različitih vanjskih čimbenika koji mogu utjecati na kvalitetu i sigurnost prehrambenih proizvoda. Fleksibilna i kruta VSPA pruža različite razine mehaničke zaštite. Krutost, savitljivost i otpornost na toplinu važne su značajke u proizvodnji ambalaže [41]. Čvrstoća oblikovanja, odnosno sposobnost zadržavanja željenog oblika unatoč vanjskim silama, ovisi o svojstvima ambalaže i samom proizvodu. Strukture s više slojeva koje sadrže PE-LD jezgru i PE-HD vanjske slojeve mogu pružiti veću čvrstoću u usporedbi s mješovitom ili dvoslojnom PE-LD-PE-HD višeslojnom plastičnom ambalažom [42]. Druga opcija je korištenje slojeva čvršćeg filma poput aluminijskog ili PET-a u kombinaciji

s fleksibilnim materijalom poput PE-LD-a [43]. Otpornost na probijanje potrebna je kako bi se pakiranje održalo netaknutim pri udarcima ili izravnim kontaktima s oštrim predmetima. Ta otpornost na probijanje poboljšava se korištenjem materijala koji su elastični, a ne lomljivi. Važno je da pakiranje ne bude oštećeno ako se proizvod ispusti. Elastičnost i struktura pakiranja, poput korištenja "eng. *buffer zona*", određuju njegovu otpornost na udarce. Kod fleksibilnih VSPA pakiranja, sekundarno i tercijarno pakiranje ključni su čimbenici koji omogućuju optimalno slaganje proizvoda na proizvod [39].

Fizikalna svojstva VSPA također igraju važnu ulogu u očuvanju kvalitete hrane. Vidljiva svjetlost i UV zračenje mogu narušiti kvalitetu raznih prehrambenih proizvoda poput piva, sušenih mesnih proizvoda i mliječnih proizvoda. Primarno pakiranje može zaštititi prehrambene proizvode apsorbirajući štetno zračenje. Vodena para može negativno utjecati na teksturu hrane, dok kisik ubrzava oksidativnu degradaciju namirnica. Ovisno o mehanizmu razgradnje koji je ključan za određeni prehrambeni proizvod, potrebno je smanjiti prodor vlage i/ili kisika [39][40]. Dok metali i staklo gotovo u potpunosti blokiraju difuziju svih tvari, propusnost molekula kroz polimere varira ovisno o supstanci i materijalu. Polarnost materijala i slobodni volumen između polimernih lanaca, u kombinaciji s (kinetičkim) promjerom molekula koji prolaze kroz njih, određuje brzinu difuzije [44][45]. Budući da su molekule kisika, ugljikovog dioksida i vodene pare manje od molekula arome, potonje će obično sporije prolaziti kroz materijal [46]. Nepolarni ili hidrofobni materijali poput PE-a pružaju učinkovitu barijeru protiv vodene pare. S druge strane, polarni materijali poput škroba i poli(vinil-alkohola) (PVOH) imaju povećanu propusnost za vodenu paru. Što se tiče plinova poput kisika i ugljikovog dioksida, situacija je obrnuta; ti plinovi prolaze u malim količinama kroz polarne polimere pri niskim razinama vlage, dok kroz nepolarne polimere prolaze u mnogo većim količinama. Materijali veće gustoće poput PE-HD-a pružaju bolju barijeru u usporedbi s materijalima manje gustoće poput PE-LD-a zbog manjeg slobodnog volumena [44]. VSPA omogućuje kombiniranje različitih materijala s različitim barijernim svojstvima, čime se produljuje vijek trajanja proizvoda. Aluminijski slojevi u laminatima pružaju izvrsnu barijeru protiv (UV) svjetla, vodene pare, kisika, ugljikovog dioksida, molekula arome i temperaturnih fluktuacija, te se stoga često koriste u VSPA. Slojevi etilen/vinil-alkohola (EVOH), poli(vinildilen-klorida) (PVdC), aluminijevog oksida (AlOx) i silicijevog oksida (SiOx) također pružaju izvrsnu barijeru protiv plinova, ali svaki od njih ima svoj niz nedostataka.

EVOH je osjetljiv na vlagu, a učinkovita barijera protiv plinova ovisi o vlažnosti. PVdC ometa recikliranje proizvoda, a primjena AlOx-a i SiOx-a u fleksibilnom pakiranju zahtijeva posebne mjere opreza tijekom proizvodnje i uporabe kako bi se spriječilo pucanje krhke folije [47]. Osim same folije, kod barijernog pakiranja postoji i poseban zahtjev za kvalitetom brtvljenja. Učinkovito brtvljenje je bitno za očuvanje proizvoda i sprječavanje kvarljivosti [48]. PE i lijevani (eng. *cast*) neorijentirani polipropilen, cPP, pružaju najbolju kvalitetu brtvljenja, a cPP je pogodan za pakiranje koje se mora sterilizirati.

Biološki zahtjevi također igraju važnu ulogu u pakiranju hrane. Prisutnost kisika može potaknuti rast aerobnih mikroorganizama, što može dovesti do kvarenja proizvoda. Jedna od poznatih tehnika pakiranja koja pomaže u održavanju kvalitete prehrambenih proizvoda je pakiranje u modificiranoj atmosferi. To podrazumijeva pakiranje proizvoda u atmosferi koja se razlikuje od atmosferskog zraka, smanjujući prisutnost kisika i/ili povećavajući prisutnost drugih plinova poput dušika ili ugljikovog dioksida. VSPA sadrži idealne materijale za ovu tehniku pakiranja, budući da mogu pružiti potrebnu barijeru i pomoći u održavanju modificirane atmosfere unutar pakiranja [39].

Upotreba VSPA u pakiranju pruža brojne ekološke prednosti, čineći ju održivim izborom za različite industrije. Jedna značajna prednost je smanjenje otpada hrane, što je postalo važno globalno pitanje. VSPA, sa svojim iznimnim svojstvima barijere, štiti zapakirane proizvode od mikroorganizama, svjetla, kisika, ugljikovog dioksida i vodene pare - elementa koji su poznati da degradiraju hranu tijekom vremena [49], [50]. Produljenjem vijeka trajanja proizvoda, VSPA igra ključnu ulogu u smanjenju otpada hrane. Važno je uzeti u obzir ukupan ekološki utjecaj pakiranja u odnosu na sadržani proizvod. Iznenađujuće, ukupni utjecaj pakiranja može biti značajno manji od samog utjecaja hrane koju sadrži [51], [52]. U maloprodajnom sektoru, VSPA se pokazala posebno učinkovitom u smanjenju otpada hrane. Produljenjem vijeka trajanja lako kvarljivih proizvoda, poput svježeg voća i povrća, VSPA pomaže maloprodajnim trgovinama minimizirati gubitke zbog propadanja [53], [54], [55]. Međutim, treba napomenuti da je veza između višeslojnih fleksibilnih pakiranja i otpada hrane složena, jer ovisi o različitim čimbenicima, uključujući vrstu pakiranja i konkretan proizvod koji se pakira [56][57]. Dok dulji vijek trajanja općenito rezultira smanjenjem otpada hrane u supermarketima, otpad hrane u domaćinstvima je pod utjecajem ponašanja potrošača. Čimbenici poput zbunjenosti oko roka trajanja i veličine obroka mogu doprinijeti propadanju hrane, čak i kada pakiranje produljuje

vijek trajanja proizvoda [56][58]. Stoga, iako VSPA nedvojbeno pridonosi produljenju vijeka trajanja prehrambenih proizvoda, ne uklanja potpuno mogućnost otpada hrane.

Druga značajna prednost VSPA je značajno smanjenje korištenja materijala u dizajnu pakiranja. Uvođenje VSPA 1970-ih revolucioniralo je industriju pakiranja omogućavajući razvojnim timovima da drastično smanje količinu korištenog materijala po jedinici proizvoda, čime se smanjuje ukupni ekološki utjecaj [49]. Ova promjena u dizajnu pakiranja donijela je priznanje i nagrade za održivost proizvođačima koji su prešli s teških jednomaterijalnih posuda, teglica i limenki na lakše plastične višeslojne materijale [59]. Posebno su popularne "*stand-up*" vrećice zahvaljujući svojoj ekonomičnosti, visokim brzinama proizvodnje, izdržljivosti i privlačnom izgledu na polici [50][60]. Korištenjem VSPA, ove vrećice nude marketinšku prednost izbjegavanjem upotrebe aluminija koji se često doživljava kao štetan prema okolišu od strane potrošača [61][62]. Kombinacija različitih materijala u strukturi vrećice osigurava potrebne barijere i krutost kako bi se vrećica održala uspravnom, uz istovremeno održavanje lagane konstrukcije [50]. Analize životnog ciklusa pokazale su da, kada se uspoređuje ekološki utjecaj djelomično recikliranih limenki, PE-HD posuda i premazanog kartona (koji svi sadrže reciklabilne komponente) s utjecajem nereciklabilnog višeslojnog pakiranja s usporedivom funkcionalnošću, utjecaj potonjeg je i dalje značajno manji, od 3 do 8 puta [63]. Zaključno, VSPA nudi niz ekoloških prednosti u industriji pakiranja. Pridonosi smanjenju otpada hrane produljenjem vijeka trajanja proizvoda i zaštite od vanjskih utjecaja. Osim toga, omogućuje značajno smanjenje korištenja materijala, što rezultira lakšim i održivijim dizajnom pakiranja [36].

Uz sve prednosti VSPA u pakiranju, važno je napomenuti i izazove koje predstavlja u pogledu održivosti i recikliranja. VSPA sadrži slojeve različitih materijala, što otežava njihovo razdvajanje i recikliranje. Heterogenost VSP ambalaže se pokazala kao prepreka recikliranju [32]. Karakterizacija otpada ključna je za učinkovitost mehaničkog recikliranja kako bi se dobili krajnji proizvodi visoke kvalitete [64], a konvencionalni sustavi gospodarenja otpadom nisu opremljeni za identifikaciju, sortiranje i recikliranje višeslojnih materijala [37]. Stoga je VSPA postala materijal koji se teško reciklira, a to predstavlja izazov za kružno gospodarstvo [65].

Drugu vrstu višeslojnog plastičnog pakiranja čini mono-materijalna višeslojna ambalaža. Proizvedena je kemijskom modifikacijom različitih slojeva istog polimera kako bi se dobila

drugačija primjena [66]. Izmjena molekularnih karakteristika omogućava podešavanje fizikalnih, mehaničkih i barijernih svojstava. Međutim, ova vrsta pakiranja većinom ima ograničena svojstva poput smanjene funkcionalnosti barijere ili brtvljenja, te zbog toga ne ispunjava zahtjeve učinkovitog pakiranja [67]. S druge strane, budući da su mono-materijalna pakiranja homogenija od višeslojnih plastičnih pakiranja koja se sastoje od više materijala, konvencionalni sustavi mehaničkog recikliranja ih lakše mogu procesuirati [48]. Zbog toga se povećava pritisak na ambalažnu industriju u cilju eliminacije ili smanjenja višeslojnih plastičnih pakiranja koja se sastoje od više materijala [68]. Konzorcij CEFLEX (*Circular Economic for Flexible Packaging*) i više od stotinu dionika ambalažne industrije su fokusirani na proizvodnju mono-materijalnih pakiranja, osobito u Europi. Organizacija je objavila set dobrovoljnih smjernica naziva "*Designing for a Circular Economy (D4ACE)*" s namjerom da se konvencionalnim reciklažerima omogući recikliranje fleksibilne ambalaže [69]. Dizajn pogodan za recikliranje podrazumijeva povećanje reciklabilnih komponenti u višeslojnoj ambalaži, izbjegavanje korištenja opasnih ili nereciklabilnih materijala te smanjenje složenosti pakiranja [70]. Postoje i drugi poticaji za dizajn reciklabilnijih ambalažnih materijala, kao što je "*Recycless*", alat koji procjenjuje sastav ambalaže i predlaže najbolje načine recikliranja [71].

## **2.2. Materijali u višeslojnim plastičnim pakiranjima**

### **2.2.1. Polietilen**

Opće karakteristike PE-a uključuju izvrsnu kemijsku otpornost, dobru otpornost na abraziju i udarce, vrlo nisku apsorpciju vlage, dobru obradivost i čvrstoću, ali srednju čvrstoću pri rastezanju. Također, zbog nepolarosti makromolekule, izvrsni je električni izolator [72]. Temperatura taljenja ( $T_m$ ) PE-a ovisi o molekularnoj strukturi i metodi polimerizacije. Za komercijalne stupnjeve polimera  $T_m$  je oko 108–130 °C [73]. Temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ) PE-a varira između -130 °C i -20 °C, pri čemu su vrijednosti blizu -20 °C vjerojatnije [74].

PE je čvrst materijal i nema otapala pri sobnoj temperaturi, ali se otapa u različitim ugljikovodicima sa sličnim parametrima otapanja pri povišenim temperaturama. Tipovi PE-a s većom gustoćom zahtijevaju još više povišene temperature. PE je otporan na lužine, neoksidirajuće kiseline i razne vodene otopine. Dušična kiselina uzrokuje oksidaciju koja narušava mehanička svojstva i uzrokuje strukturne promjene [75].

Tipovi PE-a se razlikuju uglavnom prema njihovoj gustoći, molekulskoj težini i vrsti razgranatosti polimernih lanaca. Općenito, povećanje gustoće dovodi do smanjenja otpornosti na niske temperature i na pukotine pod naprezanjem, ali povećava kemijsku otpornost, krutost, točku taljenja i čvrstoću pri rastezanju. Veći stupanj kristaliniteta povećava modul i gustoću PE-a.  $T_m$  PE-a linearno raste s gustoćom [76]. Povećana razgranatost smanjuje kristalinitet i posljedično utječe na mnoga svojstva PE-a [72]. Veći kristalinitet uzrokuje više skupljanje tijekom obrade [75]

PE-LD je fleksibilan, čvrst, lako se obrađuje; otporan na koroziju, kemikalije i vremenske utjecaje te ima nisku apsorpciju vode. Negativne karakteristike uključuju nisku čvrstoću pri rastezanju, krutost i propusnost za plinove, podložnost pucanju pod utjecajem okolišnih naprezanja, lošu UV otpornost i ograničenu upotrebu pri visokim temperaturama. PE-LD ima veću prozirnost i nižu temperaturu taljenja u usporedbi s PE-LLD-om. PE-LLD ima znatno veću rastezljivost u usporedbi s PE-LD-om, što se može iskoristiti za smanjenje troškova materijala uz zadržavanje dobre čvrstoće. Svojstva PE-LLD-a uključuju dobru čvrstoću, otpornost na probijanje i kidanje [77].

### **2.2.2. Etilen/vinil-alkohol**

EVOH je termoplastični kristalni kopolimer koji se proizvodi s različitim razinama etilena i vinilnog alkohola, što zauzvrat određuje svojstva barijere za kisik EVOH-a. Udio etilena varira između 27–48 %. Može se koekstrudirati sa svim vrstama poliolefina, PA, PS, poliestera i PVC-a. EVOH pokazuje antistatičko ponašanje, a gotovi proizvodi imaju visok sjaj i nisku mutnoću. Također ima dobru sposobnost otiskivanja zbog alkoholne skupine u molekularnom lancu i dobru otpornost na ulja i organske otapala, uz izvrsnu otpornost na vremenske uvjete. EVOH je također izvrsni barijerni materijal protiv plinova [77]. EVOH je krut, ali osjetljiv na toplinsku izloženost i pucanje pri savijanju [33].

Povećanje sadržaja etilena u EVOH-u proizvodi smole koje su rastezljivije za postupak orijentacije kako bi se povećala svojstva barijere. Međutim, prekomjerno povećanje sadržaja etilena također značajno smanjuje svojstva barijere. Sadržaj etilena od 33% i niže proizvodi dobru barijeru za kisik unutar tankog (2  $\mu\text{m}$ ) sloja [33]. Smanjenje sadržaja etilena dovodi do povećanja čvrstoće pri rastezanju, modula pri rastezanju i temperaturnog raspona kristalizacije

EVOH ima raspon  $T_m$  od 155–193 °C, raspon  $T_g$  od 44–72 °C i temperaturu razgradnje veću od 245 °C [78].

EVOH se može miješati s PE-HD, PA i PP. Među polimerima koji se koriste za višeslojne strukture, EVOH ima izuzetno nizak koeficijent propusnosti kisika, što ga čini idealnim kao barijernim materijalom protiv oksidacije. Iako je to istina, ima visoku stopu propusnosti vodene pare u usporedbi s mnogim polimerima [79]. Također se koristi kao sloj za zaštitu okusa/mirisa i zahtijeva spojne slojeve osim kada se koristi s PA-ovima. Neki primjeri višeslojnih struktura koje uključuju EVOH uključuju PS/EVOH/PS za pakiranje kave i vrhnja te PE-HD/EVOH/EVA kao barijernu foliju za pakiranje žitarica [80].

### 2.2.3. Polipropilen

PP je kristalni termoplastični poliolefin koji se sastoji od linearnog lanca ugljikovodika i izmjenjujuće metilne skupine [74]. PP se može podijeliti u tri tipa temeljem taktičnosti (položaja metilnih skupina): amorfni/ataktni (aPP), izotaktni (iPP) i sindiotaktni (sPP). Sindiotaktni PP ima značajno veći modul pri rastezanju i čvrstoću udara u usporedbi s izotaktnim PP-om. PP trpi lomljivost pri niskim temperaturama. Navedena svojstva među ostalima mogu se poboljšati miješanjem. Elastomeri se često koriste za poboljšanje obradivosti i mehaničkih svojstava [76].

Kristalinitet izotaktnog PP-a obično iznosi između 40–70 %, što rezultira većom gustoćom, čvrstoćom i temperaturom taljenja u usporedbi s sPP-om i aPP-om. Zbog kristaliniteta iPP ima visoku otpornost na kemikalije, uz nisku propusnost pare i otapala. Izotaktni PP obično ima neprozirnu boju [81]. Aataktni PP je amorfni i ljepljiv zbog svoje nepravilne strukture, a glavne primjene su u krovopokrivačkim katranima i ljepilima, no također se može koristiti zajedno s drugim tipovima PP-a kako bi se modificirala svojstva kao što su udarna čvrstoća i rastezljivost [82].

Komercijalni iPP ima raspon temperature taljenja ( $T_m$ ) od 151–166 °C,  $T_g$  od -10 °C i raspon temperature kristalizacije od 138–144 °C, dok sPP ima raspon  $T_m$  od 117–156 °C i raspon  $T_g$  od -15 do 3 °C. Temperature razgradnje za iPP i sPP su 240, odnosno 260 °C [78].

Široka raspodjela molekularne mase dovodi do veće udarne čvrstoće i viskoznosti tijekom taljenja, ali smanjuje tvrdoću, čvrstoću pri prinosu, krutost i točku omekšavanja PP-a [74]. PP

ima izvrsnu kemijsku otpornost, ali je osjetljiv na vrlo jake oksidirajuće tvari. Osim toga, iznimno je otporan na većinu organskih otapala. PP je učinkovit električni izolator zahvaljujući svojoj visokoj dielektričnoj čvrstoći, niskom faktoru disipacije i niskoj dielektričnoj konstanti. Ima veću krutost u usporedbi s drugim poliolefinima te bolje podnosi toplinu od drugih jeftinih termoplastika. PP također pokazuje dobru otpornost na zamor, obradivost, prozirnost i često otpornost na lomljenje pod okolišnim naprežanjem[82].

Obradeni PP općenito je prozirniji od PE-a, a transparentnost polimera može biti pogođena upotrebom nukleacijskih agenasa. Orijehtacija se može koristiti za modifikaciju svojstava PP-a, rezultirajući biaksijalno orijentiranim PP folijama (BOPP) ili OPP. BOPP folije mogu se proizvoditi dvostrukim puhanjem ili ravnim strukturalnim istežanjem. Ovi procesi se također mogu koristiti u koekstruziji višeslojnih struktura [77]. Orijehtacija PP-a povećava kristalinitet, što čini orijentirane folije krutijima. Čvrstoća se također povećava u smjeru orijentacije, dok se istovremeno smanjuje u smjeru okomitom na orijentaciju. Povećani kristalinitet također smanjuje propusnost za plinove i vlagu, povećava otpornost na masnoće i ulja te dielektričnu čvrstoću. Biaksijalna orijentacija također povećava prozirnost folije. Orijehtirane folije pokazuju veći stupanj skupljanja od neverziranih folija [82].

PP se koristi kao masivni sloj u mnogim primjenama kako bi pružio strukturu čvrstoću. Funkcionalne primjene uključuju sloj za zaštitu od vlage u pekarskim proizvodima i upotrebu kopolimera PP-a s etilenom ili butilenom kao vanjskog sloja u pakiranjima. PP je također čest materijal za sloj brtvljenja ili vezni sloj [79].

#### **2.2.4. Poli(etilen-tereftalat)**

PET je termoplastični poliester proizveden reakcijom polikondenzacije između diola i dioksičnih kiselina. PET postoji u kristaliničnom i amorfnom obliku, a svojstva polimera uvelike ovise o kristalinitetu i morfologiji polimera. PET se široko koristi u proizvodnji vlakana, folija i drugih proizvoda visoke čvrstoće zbog visokog kristaliniteta i orijentacije [74].

Zbog krutog polimernog lanca, PET ima vrlo dobra mehanička i kemijska svojstva: otpornost na abraziju, tvrdoću, čvrstoću, otpornost na zamor, otpornost na pucanje pod naprežanjem i vrlo nisku apsorpciju vlage. Također pokazuje dobra svojstva taljenja, otpornost na visoke temperature i nizak koeficijent trenja. PET općenito ima dobru kvalitetu površine. Amorfni PET postaje lomljiv na sobnoj temperaturi i ima temperaturu staklastog prijelaza ( $T_g$ ) od 67 °C [77].



PET ima raspon  $T_m$  od 245–265 °C, raspon  $T_g$  od 60–85 °C i raspon toplinske razgradnje od 285–329 °C [78].

Unatoč tome što je polarni polimer, PET pokazuje dobra svojstva električnog izoliranja pri sobnoj temperaturi. PET ima higroskopsku prirodu i zbog toga se preporučuje temeljito sušenje prije postupka topljenja. Dodaci koji se koriste za sprečavanje hidrolize tijekom obrade uključuju epoksid i fosforusne kiseline. Obično se dodaju tijekom compoundiranja [81].

U višeslojnim strukturama, PET se može koristiti kao površina za tisak koja također pruža otpornost na oštećenja tijekom korištenja i distribucije te toplinsku otpornost tijekom brtvljenja. PET također pruža neke prednosti kao materijal za zaštitu okusa/mirisa i kemijsku barijeru [80].

### 2.2.5. Poliamid

PA (poliamidi) su termoplasti koji se pripremaju polikondenzacijom između diamina i dioksičnih kiselina. Proces polikondenzacije može se provoditi putem topljenja ili otopine [74]. Često su skraćeni kao PA-X,Y; gdje X označava broj atoma ugljika u diamidu, a Y broj atoma ugljika u dioksičnoj kiselini [76]. Različite vrste PA uključuju PA-6, PA-66, PA-6,6; PA-6,66; PA-6,10; PA-6,12; PA-11 i PA-12 [77].

PA pokazuju dobru čvrstoću pri rastezanju, čvrstoću udara i savijanja u širokom rasponu temperatura, od ispod nule do 300 °C. Dobar su električni izolator u uvjetima niske vlažnosti i temperature. Također imaju izvrsna svojstva niskog trenja. Ponašanje viskoznosti PA je nelinejsko (nije Newtonsko) pri dovoljnom naponu smicanja. Viskozitet tijekom taljenja povećava se s višim vrijednostima raspodjele molekulske mase. Prosječni raspon  $T_m$  se kreće od 220–260 °C. Cikličke skupine u aromatskim PA-ima povećavaju  $T_m$ . Polarnost amidske skupine i duljina ugljikovodičnog lanca utječu na svojstva PA-ova. Alifatski PA-ovi su dobri električni izolatori pri sobnoj temperaturi, niskim frekvencijama i suhim uvjetima. Električna izolacija visoke frekvencije ne smatra se prednošću PA-ova zbog polariziranosti polimera [74].

Stupanj kristaliniteta snažno utječe na svojstva PA-ova. Zbog linearne strukture alifatskih PA-ova, lako se kristaliziraju do 50–60 % kristaliničnog sadržaja pri sporom hlađenju, dok se pri brzom hlađenju kristaliziraju samo do 10 % kristaliničnog sadržaja. Morfologija rezultirajućeg polimera ovisi o postupku obrade – fine agregate tvore brzim hlađenjem, a sferulite sporim hlađenjem [75].

PA-ovi su higroskopski i stoga se moraju sušiti prije obrade, slično kao i PET. Razina vlage trebala bi se održavati između 0,05–0,2 % kako bi se izbjegle nepoželjne viskoznosti i hidroliza [74]. Zbog higroskopskog ponašanja, PA-ovi se često kombiniraju s drugim materijalima kako bi se postigla potrebna svojstva barijere za plinove i vodenu paru [77].

Visoki parametri topljivosti PA-ova čine ih topljivima samo u nekoliko tekućina s jednako visokim parametrima topljivosti, poput mravlje kiseline, ledenog octa, fenola i kreozola. Pokazuju dobru otpornost na ugljikovodike i ne reagiraju s alkil halogenidima, glikolima i esterima. Osjetljivi su na mineralne kiseline i skloni oticanju u kontaktu s alkoholom. PA-ovi također imaju izvrsnu otpornost na lužine pri sobnoj temperature [75].

Smanjenje volumena može se primijetiti nakon oblikovanja zbog oslobađanja naprezanja tijekom oblikovanja. Apsorpcija vlage odgovorna je za dodatne dimenzijske promjene. Starenje se može koristiti za povećanje kristaliniteta u primjenama gdje su dimenzije važne. Mehanička svojstva oblikovanih PA-ova ovise o raspodjeli molekulske mase, kristalinitetu, sadržaju vlage i uvjetima. Prije uvjetovanja uzorci su tvrdi i lomljivi, ali nakon toga postaju izdržljivi i otporni na habanje [74]. PA-ovi imaju posebno dobru otpornost na abraziju, koja se može dodatno poboljšati upotrebom vanjskih maziva i uvjeta obrade koji podržavaju razvoj visokokristalne tvrde površine [75].

PA-6 pokazuje ograničena svojstva barijere za vodu, ali je otporan na ulja, masti i većinu okusa i plinova. Teško se obrađuje, ali se koristi u višeslojnim pakiranjima za medicinske, prehrambene i vrećaste aplikacije. PA-6 se može koristiti zajedno s poliolefinima ili folijama kako bi se povećala barijera za vlagu. Može se koristiti i pri niskim i visokim temperaturama zadržavajući 90 % čvrstoće pri rastezanju i sva svojstva rastezljivosti [77].

PA-6,6 je jedan od najčešće korištenih PA-ova i može se orijentirati jednosmjerno u strojnom ili poprečnom smjeru. Otpornost i propusnost za plinove mogu se poboljšati orijentacijom. Primjene uključuju prehrambenu ambalažu za masne proizvode poput sira i mesa. Može se tretirati za tiskanje ili poboljšanje prijemčivosti za premaz [77].

PA-6,66 kombinira svojstva PA-6 i PA-6,6 pružajući dobru izdržljivost i čvrstoću u kombinaciji s izvrsnom otpornošću na kemikalije, toplinu i abraziju. Koristi se u višeslojnim folijama kako bi pružio svojstva barijere za plinove [77].

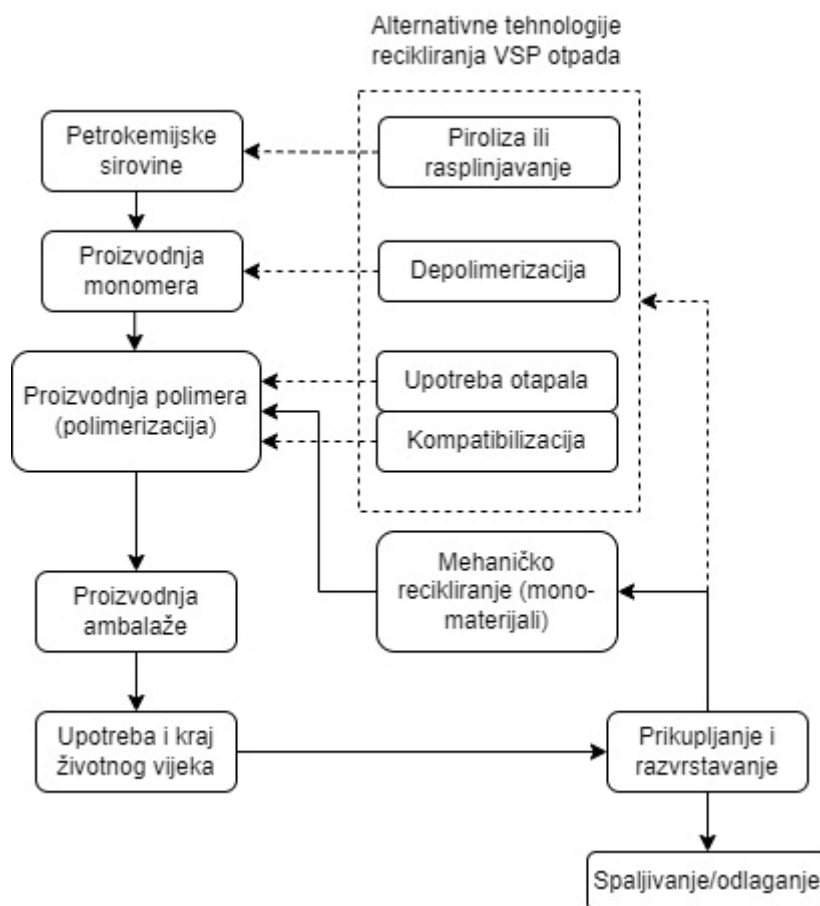
Dodaci za PA-ove imaju cilj suzbijati hidrolizu, termalnu i termo-oksidacijsku degradaciju. Karboksilna kiselina umjesto primarnih aaminskih krajeva povećava termalnu i termo-oksidacijsku degradaciju, dok uvođenje maziva smanjuje te procese. Žučkanje se može kontrolirati uvođenjem optičkih pojačivača ili fosfita. Aromatski amini, bakrene soli i fenolni antioksidansi koriste se za poboljšanje stabilnosti tijekom radnog vijeka PA [79].

U višeslojnim pakiranjima, PA-ovi pružaju otpornost na ulja i svojstva barijere za okus/miris [79]. PA također ima dobru termoformabilnost, čvrstoću, otpornost na habanje i optičke karakteristike [74]. Orijentacija poboljšava osnovna svojstva barijere i mehanička svojstva. Svojstva barijere za kisik i arome mogu se značajno poboljšati putem biaksijalne orijentacije. OPA-folije se koriste zajedno s PVDC-om, aluminijskom folijom i ionomerima ili PE folijama [77].

### **2.3. Metode obrade višeslojnoga plastičnog otpada**

Reciklažna industrija ne može identificirati, razvrstati i razdvojiti različite slojeve VSPA koristeći trenutne konvencionalne tehnologije [83], što otežava recikliranje takve vrste otpada. Zbog toga se višeslojni plastični otpad (VSPO) obično razvrstava kao miješani plastični otpad (također poznat kao ostala plastika) u tokovima prikupljenim od krajnjih potrošača i često odlazi u spalionice na energetske oporabu u europskim zemljama koje ne prioritiziraju recikliranje kao dio prakse kružnog gospodarstva [37]. U zemljama s niskim dohotkom takav otpad često završi na odlagalištima [84], a jedan dio u okolišu zbog male mase i kratkog vijeka trajanja [85].

Na slici 2.1 je prikazan tijek proizvodnje višeslojne plastične ambalaže te mogući načini obrade takvog otpada. Proizvodnja većine plastičnih materijala započinje s petrokemijskim sirovinama. Zatim se različitim procesima proizvode različite vrste plastične ambalaže. Nakon upotrebe i kraja životnog vijeka, ambalažni otpad se sortira ovisno o lokalnoj infrastrukturi. Ukoliko se provodi mehaničko recikliranje, obično je to moguće samo za mono-materijalna višeslojna plastična pakiranja. Za višeslojna plastična pakiranja od različitih materijala mogu se koristiti alternativne tehnologije recikliranja.



Slika 2.1 Tijek proizvodnje višeslojne plastične ambalaže i mogući načini obrade takvog otpada [86]

Postoje dvije najpoznatije napredne metode recikliranja višeslojnoga plastičnog otpada. Prva podrazumijeva odvajanje različitih materijala i njihovu naknadnu odvojenu obradu, dok druga podrazumijeva istovremenu obradu svih slojeva zajedno [37]. Ove metode su priprema za naredne korake u recikliranju. Kako bi bilo moguće reciklirati VSPO u neki drugi proizvod potrebno ga je djelomično ili u potpunosti razdvojiti na komponente [32]. Mogući načini obrade razdvajanjem su delaminacija ili selektivno otapanje, dok kompatibilizacija omogućava recikliranje u jednom koraku bez odvajanja [87]. Kemijski procesi uporabe mogu se podijeliti na depolimerizaciju i termolizu. Depolimerizacijom se u slučaju obrade VSPO odvaja i obrađuje jedna vrsta polimera, dok termokemijski procesi (termoliza) poput pirolize ne zahtjevaju odvajanje slojeva. Također, tijekom obrade termokemijskim postupcima potrebna je manja selektivnost na ulazu u proces u usporedbi s delaminacijom, selektivnim otapanjem i kompatibilizacijom [88].

### **2.3.1. Delaminacija**

Višeslojna plastična ambalaža koja se sastoji od različitih materijala može sadržavati adhezive između slojeva što može zahtijevati više koraka delaminacije [83]. U jednom istraživanju je aceton korišten za delaminaciju prehrambene ambalaže sastava PE/aluminij/PET [24]. Zbog snažnog vezivanja, nije uobičajeno koristiti fizikalne procese za delaminaciju VSPO, no jednostavne strukture mogu se razdvojiti usitnjavanjem i pranjem [89]. Nekoliko studija [37][67] saželo je dosadašnje metode delaminacije i patente za odvajanje slojeva, ali nisu nađeni komercijalni tretmani u industrijskim razmjerima [32]. Njemačka tvrtka [90] „*Saperatec*“ razvija inovativnu tehnologiju koja bi koristila niskoenergetsko mehaničko recikliranje. Takav proces uključuje usitnjavanje i mikroemulziju sa surfaktantom koji potiče razdvajanje slojeva [91]. Prema izvorima njemačke tvrtke, njihova tehnologija može se koristiti za delaminaciju pakiranja sastava PE/aluminij, PP/aluminij i PE/PET na način da se minimiziraju međuslojne sile [90]. Jedna studija [92] navodi kako se taj način razdvajanja smatra inovativnim budući da se komponente koje čine pakiranje ne otapaju u potpunosti. Australaska tvrtka „*PVC Separation*“ razvila je sličan proces za delaminaciju VSPO koji uključuje bubrenje polimera u otapalu niskog vrelišta gdje dodatkom vruće vode otapalo otpušta željene polimere [92].

### **2.3.2. Selektivno otapanje**

Selektivno otapanje je postupak koji koristi otapalo za razdvajanje slojeva VSPO. Zbog različite topljivosti polimera, određenim otapalima ciljano se otapaju pojedini polimeri i uklanjaju se u koracima [36]. Otapanje termoplastičnih polimera (PE, PP, PVC, PET i PS) je značajan postupak oporabe [93]. Izbor otapala je vrlo bitan korak u ovom postupku oporabe, budući da niz otapala može oporabiti različite slojeve [32]. U procesu se otapa ciljani polimer, dok su ostali polimeri u čvrstom stanju. Za svaki polimer se koristi odgovarajuće otapalo [94]. Pojedine komponente višeslojnog plastičnog pakiranja mogu se selektivno otopiti u svrhu daljnje oporabe s minimalnom kontaminacijom [95]. Postoje dvije inicijative u razvoju, Fraunhofer i APK AG (Europa), koje koriste postupak selektivnog otapanja za oporabu polioelfina [92]. Selektivno otapanje se razmatra i za oporabu Tetrapak pakiranja [96].

### **2.3.3. Kompatibilizacija**

Višeslojna plastična ambalaža uobičajeno sadrži polimerne mješavine koje su mehanički nestabilne [97]. Prilikom procesa kompatibilizacije koriste se kemikalije za povećavanje

mehaničke stabilnosti VSPA i recikliranje svih slojeva u jednom koraku bez odvajanja [98]. Dodavanjem kompatibilizatora smanjuje se nemješljivost različitih vrsta polimera u VSPA. Izbor kompatibilizatora ovisi o sastavu pakiranja [99]. Tvrtka Dow razvija inovativni proces kompatibilizacije u kojem se kompatibilizatori dodaju u VSPA tijekom proizvodnje. Na taj način se proizvodi samoreciklirajuća ambalaža koja ima veću otpornost na dodatak aditiva u narednim koracima recikliranja [100].

#### **2.3.4. Depolimerizacija**

U procese depolimerizacije svrstavaju se hidroliza, glikoliza, alkoholiza, acidoliza i aminoliza. Uobičajeni procesi depolimerizacije čistog PET-a su hidroliza kojom se dobivaju tereftalna kiselina (TPA) i etilen-glikol (EG), glikoliza koja daje bis(2-hidroksietil)tereftalat (DHET) i oligomere ( $n=2-10$ ), metanoliza koja rezultira proizvodnjom dimetil-tereftalata (DMT) i etilen-glikola, a postoje i hibridni procesi (npr. hidroliza-glikoliza). Depolimerizaciju PET-a u svrhu uporabe VSPO trenutno provode tvrtke kao što su Ioniqa [101] i Cumapol [102]. Glikolizom proizvode (bis(-2-hidroksietil)tereftalat) koji se može koristiti kao monomer u proizvodnji PET-a. Zahtjevi za čistoćom ulazne sirovine su manji u usporedbi s mehaničkim recikliranjem. Moguće je obraditi ambalažni otpad (PET/PE plitice), onečišćene boce (neprehrambene svrhe) i tekstilni otpad. No, čistoća će ipak utjecati na prinos i operativne troškove. U ovom procesu se reciklira PET, a ostale polimerne komponente postaju otpad koji se većinom spaljuje. Glavna prednost ove metode uporabe PET-a je proizvodnja monomera koji se može koristiti za proizvodnju prehrambene ambalaže. Slične metode se razvijaju i za ostale poliestere [103].

#### **2.3.5. Termokemijska uporaba**

Proizvodnja kemikalija i goriva, kao što su monomeri ili ugljikovodici, mogla bi biti alternativno rješenje za teško reciklabilni plastični otpad. Tehnologije kojima se to postiže su rasplinjavanje (kontrolirana atmosfera kisika), piroliza (bez prisutnosti kisika), fluidizirano katalitičko kreiranje i hidrokreiranje (atmosfera vodika) [99]. Piroliza bi mogla postati vodeća tehnologija za teško reciklabilni plastični otpad, kao što je višeslojni plastični otpad [104]. Razgradnjom polimera na visokim temperaturama bez prisustva kisika, dobivaju se u petrokemijske sirovine kao što je nafta ili dizel [99]. Ovaj proces poznat kao termokemijska uporaba uključuje i toplinsku razgradnju uz upotrebu katalizatora za selektivno dobivanje plinova, tekućina ili voskova [64]. Ova tehnologija bi se mogla razviti u buduću održivu opciju

za plastični otpad koji je teško mehanički reciklirati s ekonomskog i sustavnog stajališta, stvarajući tako nove puteve i prilike [105].

Jedna studija je procijenila tehnološku spremnost (*Technology readiness level*) osam tehnologija uporabe miješanog plastičnog otpada [88]. Piroliza, katalitičko krekiranje i konvencionalno rasplinjavanje bili su najrazvijeniji procesi, dok druge tehnologije u nastajanju zahtijevaju znatno više ulaganja kako bi dozele komercijalnu fazu [88]. BASF, Borealis, Unilever, Recycling Technologies i Neste, kao i Sabic i Plastics Energy, primjeri su tvrtki koje razvijaju tehnologiju pirolize i vide ju kao buduće rješenje za recikliranje plastike [92].

## **2.4. Piroliza**

Proces pirolize cijepa dugačke lance polimera (makromolekule) na širi raspon manjih molekula pri povišenim temperaturama uz odsustvo kisika. Kontroliranjem tlaka i topline reakcije mogu se dobiti manji lanci molekula [106]. Piroliza također ima niz prednosti, kao što su okolišne, operativne i ekonomske prednosti. Primjer operativne prednosti je manja potreba za pročišćavanjem dimnih plinova, dok je okolišna prednost pružanje alternativnog rješenja za odlaganje na odlagališta [107]. Piroliza plastike može generirati produkte koji se mogu koristiti kao goriva za energiju. Tri smjera procesa su hidrokrekiranje, termička piroliza (nekatalitička) i katalitička piroliza.

Hidrokrekiranje plastičnog otpada uključuje cijepanje velikih polimernih molekula u prisutnosti vodika na manje molekule ugljikovodika koje se mogu koristiti kao goriva za energiju. Reakcija se odvija s vodikom preko katalizatora, a obično se koristi reaktor s miješanjem u uvjetima od 150-400 °C i 3-10 Mpa vodika. Katalizatori se sastoje od strukturiranog nosača (aluminij, silicij-aluminij i zeoliti) obloženog čvrstim prijelaznim metalima poput Pt, Fe, Mo i Ni. Istraživanja provedena na hidrokrekiranju čistih polimera i polimera iz plastičnog otpada uglavnom su se usredotočila na proizvodnju kvalitetnih goriva. Sirovina koja se koristi za proces obično su polimeri iz plastičnog otpada ili čisti polimeri poput polietilena, PVC-a i mješovitih polimera. Polimeri koji su pomiješani s materijalima poput rafinerijskih ulja, otpadnih guma ili ugljena također se mogu koristiti kao sirovina za hidrokrekiranje. Proces se poboljšava korištenjem katalizatora koji snižavaju temperature i povećavaju učinkovitost reakcije. To se može dodatno poboljšati dodavanjem otapala poput tetralina, dekalina i 1-metil naftalena kako bi se poboljšalo miješanje [108].

Termička piroliza je nekatalitički proces kojim se razgradnja plastike postiže koristeći toplinsku energiju (350-900 °C) u anaerobnim uvjetima. Tipični produkti procesa pirolize su plinovi koji se mogu koristiti za izgaranje, pirolitička ulja, voskovi i ugljenizirani ostatak. Proces je obično poželjan za gospodarenje otpadom. Plastični otpad može se pretvoriti u goriva za energiju i materijale koji se mogu sigurno zbrinuti [109]. Osim toga, istraživanja su pokazala da se maksimalni prinos tekućih goriva pirolize može postići pri blagim temperaturama. Dobiveni prinos tekućih goriva iznosi i do 80 mas.% [110]. Činjenica da se proces odvija u odsustvu kisika znači da se ne proizvode dioksini. To također smanjuje količinu toksičnih stakleničkih plinova u okolišu, za razliku od konvencionalnih metoda upravljanja plastičnim otpadom poput spaljivanja, koje generiraju toksične spojeve dušika i plinove poput CO i CO<sub>2</sub>. Pirolitički proces također ne zahtijeva pročišćavanje dimnih plinova [111]. Osim mnogih okolišnih prednosti proizvodnje goriva iz pirolize, proces također ima i ekonomske prednosti. To je zato što mnogi koraci predobrade sirovine nisu potrebni, za razliku od drugih metoda upravljanja otpadom [28].

Tijekom katalitičkog pirolitičkog procesa koristi se katalizator kako bi se potakla pirolitička reakcija. Upotreba katalizatora snižava temperaturu potrebnu za reakciju, čime se smanjuje vrijeme reakcije. Smanjenje toplinske energije potrebne za proces čini ga ekonomski privlačnijim, a proces se može dodatno optimizirati ponovnom uporabom katalizatora ili istraživanjem upotrebe učinkovitijih katalizatora u manjim količinama. Katalitička piroliza čini se najprivlačnijom jer kombinira prednosti termičke pirolize s prednostima katalize u reakciji. To može potencijalno pomoći u rješavanju problema plastičnog otpada diljem svijeta. Utvrđeno je da katalizatori također imaju pozitivan utjecaj na aktivnost i selektivnost određenih eksperimenata pirolize [108].

### **2.4.1. Termička piroliza**

Termička piroliza polimera je endoterman proces koji zahtijeva energiju. Temperature potrebne za reakciju obično se kreću između 350 °C i 500 °C. Međutim, u nekim eksperimentalnim studijama, temperature potrebne za postizanje željenih prinosa proizvoda bile su visoke, čak i do 700-900 °C. Većina provedenih studija usredotočila se uglavnom na PS, PP i polietilen. Istraživanja pirolize provedena su i s drugim vrstama plastike, poput PVC-a, poli(metilmetakrilata) i PET-a, no ta istraživanja nisu toliko opsežna. Općenito, termička nekatalitička



piroliza plastike proizvodi tekuće produkte koji nisu pogodni kao alternativa motornim gorivima. To je zbog njihovog niskog oktanskog broja i visokog sadržaja čvrstog ostatka pri blagim temperaturama. Da bi se produkti termičke pirolize plastike mogli koristiti kao goriva, moraju se dalje pročistiti. Produkti dobiveni termičkom pirolizom često imaju širok raspon ugljikovodičnih lanaca koji se mogu kretati od vodika do koksa. Stoga se uvjeti reakcije moraju pažljivo kontrolirati i optimizirati kako bi se dobili željeni proizvodi poput nafte i dizela. Kako temperatura reakcije raste, povećava se i broj nastalih plinovitih produkata, dok se prinos tekućih goriva smanjuje. Osim toga, sastav tekućeg pirolitičkog ulja mijenja se s temperaturom reakcije. Pri nižim temperaturama, nastaje veći broj alifatskih spojeva, za razliku od viših temperatura koje sadrže veći aromatski udio [108].

#### **2.4.2. Katalitička piroliza**

Katalitička piroliza je razvijena kako bi se prevladali problemi s kojima se susreće termička piroliza. Katalizatori ubrzavaju kemijske reakcije, a pritom ostaju kemijski nepromijenjeni. Zagrijavanjem u reaktoru pirolitičke pare dolaze u kontakt s površinom katalizatora (najčešće zeolita). Prvi korak pucanja polimernog lanca pripisuje se adsorpciji molekule reaktanta na kiseli aktivni centar katalizatora, gdje dolazi do protonacije s formiranjem karbonijevih iona. Ovaj međuprodukt (karbonijev ion) potiče daljnje cijepanje molekula ugljikovodika. Stvaranjem međuprodukata katalizator omogućuje međureakcije koje zahtjevaju nižu energiju aktiviranja, te se zbog toga zbivaju brže od nekataliziranih reakcija. Dakle, dodavanje katalizatora smanjuje aktivacijsku energiju potrebnu za reakciju i značajno smanjuje temperaturu potrebnu za odvijanje pirolitičke reakcije. Također se smanjuje vrijeme potrebno za završetak reakcije [112]. Upotreba katalizatora može povećati stupanj konverzije za razne polimere pri značajno nižim temperaturama u usporedbi s nekatalitičkom termičkom pirolizom. Studije su također izvijestile o povećanju prinosa plinovitih produkata katalitičkom pirolizom u usporedbi s termičkom pirolizom pri sličnim operativnim uvjetima. Upotreba katalizatora također pruža užu i poboljšanu kontrolu nad distribucijom ugljikovodika u pirolizi PE-LD, PE-HD, PP i PS, za razliku od termičke pirolize koja generira širok raspon ugljikovodika od C5 do C28. Osim toga, pirolitička ulja dobivena u prisutnosti katalizatora imaju niži udio olefina i veći udio razgranatih ugljikovodika i aromata [108]. Kiseli katalizatori imaju sposobnost doniranja H<sup>+</sup> iona, što omogućuje izomerizaciju i time povećava oktanski broj i poboljšava kvalitetu goriva. Katalizatori koji imaju veću gustoću i sastoje se od jačih kiselina mogu biti

uspješniji u cijepanju dugih polimera s dugim lancima [108]. Katalizatori s visokom gustoćom i jakim kiselošću obično imaju kraći vijek trajanja zbog veće vjerojatnosti začepeljivanja pora čađom (koksom) te ih redovito treba zamijeniti. Jedan od najvećih problema s kojima se susreće upotreba katalizatora za pirolizu polimera iz otpada je stvaranje koksa, što dovodi do deaktivacije katalizatora. Tipičan problem koji može nastati pri upotrebi katalizatora u pirolitičkom reaktoru je da katalizator ima ograničeni vijek trajanja i redovito ga treba zamijeniti, što povećava operativne troškove. Nadalje, katalizator može biti začepljen, a kada je deaktiviran bez mogućnosti reaktivacije, korišteni katalizator mora se zamijeniti i propisno zbrinuti [113].

### **2.4.3. Razlika između termičke i katalitičke pirolize**

Santella i sur. proveli su istraživanje kako bi istražili termičku i katalitičku pirolizu mješavine plastike iz otpada električne i elektroničke opreme. U reakciji su korištene tri različite temperature: 400 °C, 600 °C i 800 °C. Na 400 °C korištena su dva zeolitna katalizatora: HUSY i HZSM-5, oba s visokim udjelom silicija. HUSY je modificirani oblik Y-zeolita (fajausita). Zeolit Y se sastoji od sodalitnih rešetki koje su povezane heksagonalnim prizmama. Može se modificirati protoniranjem (HY), ali također može biti podvrgnut parnoj kalcinaciji kako bi se stvorio poboljšani mezoporozni, dealuminirani ultrastabilni Y-tip zeolita koji se može protonirati (USY i HUSY). ZSM-5 je aluminosilikatni zeolit MFI (Mobil Five) porodne kristalne strukture s konfiguracijom povezanih tetraedara. HZSM-5 je protonirani oblik ZSM-5 zeolita [114]. Rezultati su pokazali da je pirolitičko ulje uvijek bilo dominantan proizvod, te da su više temperature (600 °C i 800 °C) generirale najveće prinose, koji su iznosili otprilike 94 mas.%. Na 400 °C, reakcija na katalizatoru HZSM-5 je proizvela prinos koji je bio 5 mas.% veći od onog dobivenog iz termičke pirolize pri znatno višim temperaturama od 600 °C i 800 °C. Oba korištena zeolitna katalizatora su pokazala izuzetnu učinkovitost u cijepanju većih molekula te su smanjili viskoznu frakciju i povećali selektivnost kraćih lanaca ugljikovodika u mješavini pirolize. Upotreba zeolitnih katalizatora u ovom istraživanju pokazala je prednosti kao što su povećana selektivnost željenih ugljikovodika i povećan prinos tekućeg goriva. Međutim, prilikom korištenja HUSY katalizatora primijećena je značajna količina čvrstog ostatka (ugljen), otprilike 13% [115].

Također su provedena druga istraživanja koja su demonstrirala primjenu katalizatora u pirolitičkom procesu. Mertinkat i sur. [116] proučavali su učinke FCC (eng. *Fluid Catalytic Cracking*) katalizatora kao materijala fluidiziranog sloja u pirolizi PS i PE u razmjeru od otprilike  $1 \text{ kg h}^{-1}$  pri temperaturama od  $370 \text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $515 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Trenutni komercijalni FCC katalizatori sastoje se od kristalnih zeolita (npr. USY i ZSM-5) povezanih različitim vezivima i punilima. Primjena FCC katalizatora drastično je smanjila potrebnu temperaturu za pirolizu. Temperatura s katalizatorom bila je niska, oko  $370 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , u usporedbi s temperaturom potrebnom bez katalizatora, koja je bila  $515 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Katalitička piroliza PS-a proizvela je manju količinu monomera (1-7 mas.%) u usporedbi s nekatalitičkim eksperimentalnim procesom koji je generirao 59-61 mas.%. Glavni produkti reakcije katalitičke pirolize bili su etilbenzen, benzen i toluen, a prinos stirena relativno je nizak. Kao što je već spomenuto, kod katalitičkih procesa dolazi do stvaranja koksa (oko 20% nastaje tijekom reakcije). To znači da bi katalizator trebao redovito biti regeneriran ako se koristi na industrijskoj razini. Termička piroliza je generirala prinos stirena veći od 60%, kao i stvaranje koksa. Suvišni FCC katalizator sa stvrdnutim ugljeniziranim ostatkom izlazio je iz reaktora u preljevni spremnik. Visoki prinosi stirena nisu poželjni jer mogu uzrokovati stvaranje smole u tekućim frakcijama. Rezultati dobiveni iz katalitičke pirolize PS-a i PE-a pokazuju da je moguće dobiti željeni raspon produkata za uporabu krutog plastičnog otpada pri blagim temperaturnim rasponima od  $370 \text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Mogu se postići visoki prinosi aromatskih spojeva BTX (benzen, toluen i ksilena), kao i laganih ugljikovodika i etilbenzena.

Marcilla i sur. [117] istraživali su termičku i katalitičku pirolizu PE-LD-a i PE-HD-a na HZSM-5 i HUSY zeolitnim katalizatorima u kontinuiranom reaktoru. Temperatura reakcije kretala se od  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$  pri brzini zagrijavanja od  $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Ti uvjeti omogućili su potpunu razgradnju polimera na tekuće, plinovite i čvrste produkte, s neznatnim čvrstim ostatkom (koksom) na katalizatoru. Termička piroliza generirala je velike količine tekućih produkata od oko 93 mas.% za PE-LD i 85 mas.% za PE-HD. Katalitička piroliza generirala je uglavnom plinovite proizvode, s najvećim udjelom plinova od oko 73 mas.% postignutim kod razgradnje PE-HD-a uz pomoć HZSM-5 zeolita. Produkti termičke pirolize uglavnom su bili 1-olefini i n-parafini, a prisutni su bili i neki izo-parafini i aromati. Istraživači su zaključili da su kemijske tvari dobivene katalitičkom pirolizom korisne i imaju važne industrijske primjene.

Walendziewski i Steininger [118] istraživali su termičku i katalitičku pirolizu PE-a i PS-a pri temperaturama od 410 °C do 430 °C, odnosno 390 °C. Rezultati su pokazali da je najbolja temperaturna zona za termičku pirolizu polimera bila od oko 410 °C do 430 °C. Međutim, katalitička piroliza zahtijevala je samo temperature od oko 280 °C do 390 °C. Tekući uljni prinos dobiven katalitičkim krekningom sastojao se uglavnom od lakših nezasićenih ugljikovodika, za razliku od termičke pirolize. Vasile i sur. [119] proveli su termičku i katalitičku pirolizu mješavine polimera koja je bila slična polimerima koji se nalaze u komunalnom otpadu bez PVC-a. Katalizatori korišteni u eksperimentu bili su HZSM-5 i fosforom modificirani P-ZSM-5 zeolitni katalizator. Rezultati su pokazali da je termička piroliza generirala prinos voska od otprilike 87 mas.% i plinoviti prinos od 12 mas.%. Međutim, katalitička piroliza proizvela je lakše ugljikovodike od otprilike 50 mas.% i plinoviti prinos od oko 30 mas.%. Katalitička piroliza povećava prinos plinovitih produkata, smanjuje kondenzat i mijenja njihov sastav u usporedbi s termičkom pirolizom. Plinoviti prinos uglavnom se sastojao od C3 ugljikovodika, dok je tekući prinos bio uglavnom sastavljen od aromatičnih spojeva.

#### **2.4.4. Katalizatori u pirolizi**

Upotreba katalizatora za proces pirolize plastike pokazala je bolje rezultate u odnosu na termičku pirolizu, u smislu potrebne temperature reakcije, poboljšane selektivnosti prema nafti i poticanja izomerizacije [120]. Katalizatori se mogu kategorizirati kao homogeni ili heterogeni. Najdominantniji tip katalizatora koji se koristi za katalitičku pirolizu su heterogeni katalizatori, odnosno čvrsti katalizatori. To je zato što se procesi separacije produkata od katalizatora mogu lako odvijati zbog razlike u fazama [28]. Unatoč tome, neki istraživači koriste homogene katalizatore poput ionskih tekućina za toplinsko cijepanje polimera. Glavna prednost ovog tipa katalize je da su potrebne znatno niže temperature reakcije za provođenje pirolize. Druga prednost je poboljšana selektivnost prema lakšim tekućim alkanima. Međutim, glavni problem kod upotrebe homogenih katalizatora je da se moraju odvojiti od produktnog toka.

##### **2.4.4.1. Homogeni katalizatori**

Unatoč tome što su heterogeni katalizatori najčešće korišteni, neki istraživači su koristili homogene katalizatore za katalitičku pirolizu polimera. Ti katalizatori su uglavnom bili Lewisove kiseline poput  $AlCl_3$ , taljevine aluminijevog(IV) klorida i katalitički sustavi temeljeni

na organskim ionskim tekućinama [121]. Ivanova i sur. [122] proveli su katalitičku pirolizu PE-a s  $\text{AlCl}_3$  i elektrofilnim kompleksima na temperaturi od 370 °C. Rezultati su pokazali da dodatak homogenog katalizatora u sustav generira visoke prinose plina od otprilike 88 mas.%. Termička piroliza je generirala značajno niži prinos od 40 mas.% pri 400 °C. Sastav plinovitog produkta bio je pretežno izobutan i izobuten. Broj ugljikovodika koji su bili teži od C5 bio je neznatan. Ionske tekućine taljevine aluminijevog(IV) klorida  $\text{M}(\text{AlCl}_4)_n$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ;  $n = 1-2$ ) također su korištene kao katalizatori u eksperimentu. Rezultati su pokazali da je postignut prinos produkata od otprilike 90% do 95% C4 ugljikovodika.

Adams i sur. [123] proveli su pirolizu PE-HD ili PE-LD u lagane alkane koristeći ionske tekućine kao katalizatore. Reakcija se odvijala suspendiranjem praškastog polimera u nekoliko ionskih tekućina. Dodan je kiselinski ko-katalizator, a smjesa je potom miješana pri temperaturama reakcije između 90 °C i 250 °C tijekom razdoblja od 1 do 6 dana. Prinos proizvedenih produkata bio je otprilike između 60 i 95 mas.% i pretežno se sastojao od kratkolančanih ugljikovodika (C3-C5), poput propana i butana, na primjer. Temperatura reakcije je značajno niža od one kod heterogene katalize, međutim, vrijeme reakcije potrebno za postizanje ovog prinosa je izuzetno dulje (1-6 dana). Upotreba ionskih tekućina kao katalizatora za pirolizu polimera pokazuje visoku selektivnost prema lakšim alkanskim ugljikovodicima. Osim toga, produkti procesa se mogu lako odvojiti od ionskih katalizatora korištenjem tehnika poput ekstrakcije otapalom ili drugih fizičkih postupaka separacije [124].

#### **2.4.4.2. Heterogeni katalizatori**

Najčešće korišteni tipovi katalizatora su nano katalizatori zeoliti-kiseline, pri čemu su za pirolizu najučinkovitiji HZSM-5, H-ultrastabilni i Y-zeolit (H-US-Y). Ti katalizatori obično pokazuju bolje performanse od amorfne  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  mješavine i mezoporoznih MCM-41. Velika vanjska površina i visoka kiselost katalizatora zeolita-kiseline generiraju veću selektivnost prema kraćim lančanim ugljikovodicima. Međutim, mezoporozni HMCM-41 katalizator ima tendenciju proizvodnje težih ugljikovodika. Gustoća kiselih mjesta katalizatora također utječe na produkte koji se stvaraju. Veća gustoća kiselosti potiče toplinsku razgradnju ugljikovodika, međutim, može stvarati koks, što je neželjeno. Katalizatori s nižom i slabijom gustoćom kiselih mjesta katalizatora, poput glina, pokazuju otpornost na stvaranje koksa. Stoga

se kiselost katalizatora mora pažljivo kontrolirati tijekom pripreme i različitih metoda predobrade.

Osim kemijskih svojstava katalizatora, geometrijske značajke katalizatora također igraju veliku ulogu u određivanju vrste produkata koji nastaju. Veličina pora može utjecati na katalitičku aktivnost i selektivnost proizvoda. Na primjer, zeolitni katalizatori imaju mikroporoznu kristalnu strukturu s porama manjim od 1 nm, dok su  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i amorfni  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  mezoporozni katalizatori s raznolikom distribucijom velikih pora. Uzak raspon veličine zeolitnih pora omogućava različitim molekulama ograničenu difuziju unutar pora, što se naziva selektivnost oblika. Međutim, katalizatori  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i amorfni  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  imaju manju površinu, ali veće veličine pora i veće volumene pora. Ti katalizatori imaju manju kiselinsku jačinu u usporedbi s zeolitima, ali imaju adekvatnu difuziju velikih ugljikovodika s velikim promjerima kroz pore, bez kontrole različitih veličina molekula [125].

Park i sur. [126] istraživali su učinak oblika pora na katalitičku učinkovitost zeolita u tekućinskoj fazi razgradnje PE-HD-a. Korišteni su različiti zeolitni katalizatori poput BEA, FAU, MWW, MOR i MFI. Katalizatori su se razlikovali po obliku pora, a reakcija se provodila pri 380 °C ili 410 °C u spremniku s kontroliranom atmosferom. Najveću aktivnost pokazali su katalizatori BEA i MFI zbog njihovog zakrivljenog oblika pora, što je inhibiralo stvaranje koksa i ograničilo stvaranje dužih lančanih molekula. Zeolitni katalizator MOR imao je najnižu aktivnost zbog brze blokade jednodimenzionalne strukture pora. Zeolitni katalizator s najvećim porama (FAU) pojačao je prijenos mase u procesu, što je povećalo prinos tekućeg produkta. Zeolitni katalizator MWW imao je velike povratne prostore, što je rezultiralo sporom difuzijom, daljnjom razgradnjom i povećanim prinosom kraćih lančanih ugljikovodika. Zaključeno je da je geometrija pora zeolitnog katalizatora važna za određivanje selektivnosti i aktivnosti proizvoda jer ograničava nastajanje velikih molekula i kontrolira brzinu difuzije.

Gobin i Manos [126] proveli su katalitičku pirolizu PE-a s različitim mikroporoznim katalizatorima što je rezultiralo alifatskim spojevima u uljnim prinosima. Serrano i sur. [127] istraživali su učinke katalizatora HMCM-41, HZSM-5 i amornog  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  na pirolizu PS-a. Rezultati su pokazali da je katalizator HMCM-41 pokazao bolju učinkovitost u smislu aktivnosti u usporedbi s termičkom pirolizom, dok su preostali katalizatori pokazali niže ili slične konverzije u usporedbi s nekatalitičkim procesom. Termička i katalitička piroliza s

HZSM-5 uglavnom su proizvele stiren u količini od otprilike 50 mas.%. Katalitička razgradnja HMCM-41 i  $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$  uglavnom je rezultirala benzenom, etilbenzenom i kumenima, ali u količinama manjim od 20 mas.%. Katalitička svojstva HMCM-41 generirala su najveću aktivnost i konverziju PS-a u usporedbi s drugim katalizatorima i termalnom pirolizom. To pokazuje da HMCM-41 ima potencijal za korištenje u pirolizi plastičnog otpada.

Mogućnost korištenja pirolize za obradu otpadnih gumenih-lateks rukavica u prisutnosti Y-zeolitnog katalizatora ispitivali su Hall i sur. [128]. Katalizator Y-zeolit odabran je za daljnju obradu produkata pirolize i proizvodnju poželjnih proizvoda poput toluena i ksilena u velikim količinama. Rezultati su pokazali da je termička piroliza lateks gumenih rukavica uglavnom proizvela limonen i oligomere poliizoprena u pirolitičkom ulju. Dodavanje Y-zeolitnog katalizatora procesu značajno je povećalo proizvodnju aromatskih spojeva poput toluena, naftalena, ksilena, etilbenzena i metilbenzena. Također je povećan prinos plina. Za termičku i katalitičku pirolizu utvrđeno je da se prinos glavnih spojeva povećava s povećanjem temperature. Santella i sur. [115] proveli su termičku i katalitičku pirolizu sintetičke smjese koja je sadržavala stvarni plastični otpad koji je bio reprezentativan za plastiku koja se nalazi u elektroničkom otpadu. Korištena su dva zeolitna katalizatora, HUSY i HZSM-5, pri temperaturama reakcije od 400 °C. Dobiveni rezultati katalitičke pirolize plastike iz elektroničkog otpada uspoređeni su s rezultatima termičke pirolize provedene pri znatno višim temperaturama (400 °C, 600 °C i 800 °C). Pokazalo se da je pirolitičko ulje uvijek dominantni proizvod (približno 94 mas.% pri 600 °C i 800 °C), bez obzira na uvjete procesa. Veći prinos pirolitičkog ulja postignut je kada se koristio katalizator HZSM-5 na 400 °C u usporedbi s uljima dobivenim termičkom pirolizom na mnogo višim temperaturama.

## **2.4.5. Utjecaj operativnih varijabli na proces pirolize**

Operativne varijable koje utječu na proces uključuju temperaturu, količinu katalizatora, sastav polimernog otpada, radni tlak, kao i vrijeme zadržavanja i/ili vrijeme reakcije. Osim konverzije, ovi parametri također utječu na prinos i selektivnost produkata.

### **2.4.5.1. Temperatura**

Temperatura je jedna od operativnih varijabli koja ima najznačajniji utjecaj na proces pirolize. To je zato što temperatura upravlja reakcijom koja uključuje cijepanje lanca polimera na manje molekule. Termogravimetrijski analizator može mjeriti i odrediti ponašanje toplinske

razgradnje plastike. Analizator generira dvije vrste grafova. To su termogravimetrijska (TGA) krivulja i derivirana TGA krivulja. Prva pokazuje promjene mase tvari u funkciji temperature i vremena, a druga pruža informacije o brzini i broju stupnjeva razgradnje koji se događaju tijekom procesa, a njihov broj je prikazan brojem vrhova na deriviranoj TGA krivulji [129]. Scott i sur. [130] su otkrili da temperature više od 700 °C uglavnom proizvode plinove, dok niže temperature proizvode čvrsti ostatak.

Chin i sur. [131] su proveli kinetičku studiju toplinske razgradnje PE-HD-a koristeći TGA pri neizotermnim uvjetima. Utvrđeno je da je proces razgradnje započeo pri otprilike 378-404 °C, a potpuna konverzija se dogodila pri otprilike 517-539 °C. Brzine zagrijavanja bile su u rasponu od 10-50 °C min<sup>-1</sup>. Prema očekivanom, povećanjem brzine zagrijavanja, gubitak mase također se povećavao, što znači da se reakcija odvijala brže. Druga studija koju su proveli Bockhorn i sur. [132] pokazala je da je temperatura početka toplinske razgradnje za PE-HD bila 325 °C. Marcilla i sur. [133] proveli su termogravimetrijsku studiju razgradnje PE-HD-a i utvrdili da se najveća brzina toplinske razgradnje PE-HD-a događa pri 467 °C. To pokazuje da toplinska razgradnja PE-HD-a započinje otprilike pri temperaturama višim od 325 °C i doseže maksimalnu razgradnju pri temperaturama višim od 467°C. Mastral i sur. [110] istraživali su utjecaj temperature na pirolizu PE-HD-a u reaktoru s fluidiziranim slojem. Korištene su različite temperature od 650 °C do 850 °C. Rezultati su pokazali da je pri nižim temperaturama od 640 °C prinos voska bio oko 80 mas.%, dok je prinos plina bio oko 11 mas.%. Kako je temperatura reakcije rasla, prinos plinovitih produkata također se povećavao. Prinos plina dostigao je 64 mas.% pri 685 °C, a kako je temperatura dalje rasla na 780 °C i više, maksimalni prinos plina bio je 86 mas.%. Međutim, daljnje povećanje temperature poticalo je formiranje cikličkih spojeva koji su nastali reakcijama ciklizacije.

Cepeliogullar i Putun [134] proveli su toplinsku razgradnju PET-a i otkrili da se glavna toplinska razgradnja PET-a događa pri otprilike 400 °C, dok je maksimalni gubitak mase zbog razgradnje nastao pri otprilike 428 °C. Nakon što je temperatura dosegla 470 °C, nisu se primjećivale daljnje promjene. Stoga se toplinska degradacija PET-a događa pri otprilike 350 °C i 430 °C. Molto i sur. [135] proveli su drugu studiju o razgradnji PET-a pri brzinama zagrijavanja od 5, 10 i 20 °C min<sup>-1</sup>. Prvi gubitak mase PET-a dogodio se pri otprilike 180-230 °C. Razgradnja PET-a najbrže se događala pri otprilike 370-460 °C, a zatim je razgradnja nastavljena laganim tempom sve do 800 °C. S druge strane, razgradnja PVC-a događa se malo



drugačije, budući da značajan gubitak mase nastaje pri dvije različite temperature [136]. Utvrđeno je da je prvi značajan gubitak mase zbog razgradnje (dehidrokloriranje) nastao u rasponu temperatura od 260-385 °C, pri čemu je vrijednost promjene gubitka mase iznosila 62 mas.%. Drugi značajan gubitak mase dogodio se u rasponu temperatura od 385-520 °C. Ovdje je izmjeren gubitak mase od 22 mas.% u odnosu na prethodnu masu. Kako je temperatura dalje povećavana na 800 °C, gubitak mase PVC-a smanjivao se i postajao zanemariv, što znači da se razgradnja PVC-a odvijala u rasponu temperatura od 220-520 °C. Toplinska razgradnja PVC-a odvija se kroz dva temeljna stupnja razgradnje, pri čemu prvi temeljni stupanj odgovara reakciji dehidrokloriranja uz nastanak konjugirane polienske strukture. U drugom temeljnom stupnju uslijed intermolekulske ciklizacije polienski spojevi iznad 360 °C podliježu aromatizaciji što dovodi do nastanka hlapljivih aromata (benzen, naftalen) ili pak uslijed reakcije intermolekulskog umrežavanja do nastanka alkil aromata i čađe iznad 500 °C.

Onwudili i sur. [137] istraživali su utjecaj temperature na pirolizu PE-LD-a. Rezultati su pokazali da se pri 400 °C PE-LD razgradio proizvodeći viskoznan voskasti produkt s prinosom od 95 mas.%. Osim toga, konverzija u pirolitičko ulje je primijećena pri otprilike 410 °C, a pri tim uvjetima glavni produkt bio je uljasti vosak. Potpuna toplinska razgradnja PE-LD-a zapažena je pri temperaturama od otprilike 425 °C. Proces je dao prinos od 90 mas.% ulja i 10 mas.% voska pri temperaturi od 425 °C. Međutim, kako je temperatura dalje rasla, prinos pirolitičkog ulja smanjivao se zbog daljnje razgradnje i više sekundarnih reakcija. To je rezultiralo povećanjem broja plinovitih produkata i formiranjem pepela. Pri 450 °C, konverzija ulja smanjila se na 72 mas.%, dok je nastalo 2 mas.% pepela. Slični rezultate objavili su Tiikma i sur. [138] koji su izvijestili da je konverzija PE-LD-a započela pri 400 °C, a maksimalni prinos ulja postignut je pri 450 °C. Međutim, iznad te temperature prinos ulja smanjivao se, dok se formiranje pepela povećavalo.

Marcilla i sur. [117] proveli su studiju o toplinskoj razgradnji PE-LD-a i utvrdili da se prinos pirolitičkog ulja postiže pri temperaturama između 360 °C i 385 °C. Taj prinos ulja raste s povećanjem temperature, dok se maksimalni prinos ulja postiže pri rasponu temperatura od 469-494 °C. Svako daljnje povećanje temperature uzrokovalo bi smanjenje prinosa ulja i poticanje formiranja pepela. Nadalje, druga studija koju su proveli Marcilla i sur. [129] pokazala je da se temperatura pri kojoj se postiže maksimalni prinos ulja iznosi otprilike 550 °C, a daljnje povećanje temperature uzrokovalo bi smanjenje prinosa. Stoga se može zaključiti

da bi optimalna temperatura za pirolizu PE-LD-a radi postizanja tekućeg prinosa bila između 350 °C i 500 °C. Utjecaj temperature na reakciju pirolize je izražen, jer može utjecati na prinos i sastav proizvoda, potičući nastanak sekundarnih reakcija.

Arabiourrutia i sur. [139] istraživali su proces pirolize PP-a pri temperaturama od 450, 500 i 600 °C u konusnom pirolitičkom reaktoru s prinosima voskova od 92, 75 i 50 mas.%. Predel i sur. [140] su termičkom pirolizom PP-a u fluidiziranom sloju pri temperaturi od 510 °C dobili 58 mas.% voska. Aguado i sur. provodili su pirolizu u konusnom reaktoru pri temperaturama od 450, 500, 550 i 600 °C, a prinosi voskova su bili 92, 75, 67 i 50 mas.% [141].

Pregledom dostupnih istraživanja za PE-HD, PE-LD, PET i PP vidljivo je kako je većina eksperimenata provedena pri temperaturama od 400 °C do 500 °C. Višeslojni plastični otpad se u većinskom udjelu sastoji od PE, ali i u značajnom udjelu od PET-a i PP-a. Quesada i sur. [142] proveli su optimizaciju procesa pirolize otpada koji se također većinom sastojao od polietilena (86% PE, 6,7% PP, 3% papir i 4,3% plastične posude i nečistoće). Cilj je bio pronalazak optimalne temperature (450, 500 i 550 °C), brzine zagrijavanja (20, 35 i 50 °C min<sup>-1</sup>) i vremena zadržavanja u reaktoru (40, 80 i 120 min). Potvrđeno je da je optimalna temperatura ispitivanog procesa 500 °C. Na 500 °C moguće je dobiti visok udio ulja (67%), pri čemu vrijeme zadržavanja nije značajan faktor. Na nižim temperaturama vrijeme zadržavanja ima veći utjecaj na prinos, pri čemu kraće vrijeme zadržavanja rezultira nižim prinosima. Bez obzira na vrijeme zadržavanja i brzinu zagrijavanja, na niskim temperaturama se ne postižu prinosi koji se postižu na visokim temperaturama.

Rezultati istraživanja upućuju da je pri pirolizi mješavine koja se većim dijelom sastoji od polietilena (kao što je višeslojni plastični otpad), najoptimalnije provoditi eksperimente pri temperaturi od 500 °C.

#### **2.4.5.2. Omjer polimera i katalizatora**

Omjer količine polimera prema katalizatoru je još jedna važna operativna varijabla koja može utjecati na selektivnost proizvoda i kvalitetu proizvoda dobivenih pirolizom. Mastral i sur. [143] proveli su katalitičku pirolizu PE-HD-a pomoću nanokristalnog HZSM-5 zeolitnog katalizatora. Eksperiment je proveden pomoću laboratorijskog reaktora s fluidiziranim slojem pri blagim uvjetima reakcije od 350-550 °C. Utvrdili su da omjer količine polimera prema katalizatoru ima značajan utjecaj na prinos i sastav svake frakcije produkata koja je dobivena.

Manji omjeri uzrokovali su veću koncentraciju kiselinskih mjesta po gramu reagiranog polimera, te je time proizveden veći prinos plinovite frakcije. Kada su korišteni omjeri polimera prema katalizatoru od 0,93 i 1,4, sastavi proizvedenih voskova bili su parafini kao što se i očekivalo. Kako omjer polimera prema katalizatoru raste, toplinska nekatalitička razgradnja polimera također se povećava. Povećanjem omjera polimera prema katalizatoru na 9,2 dolazi do stvaranja metana, što nije zapaženo kod manjih omjera (veći udio katalizatora). Kod manjih omjera nastaju veće količine butena i propilena. Rezultati upućuju na to da je potrebna mala količina katalizatora (omjer polimera prema katalizatoru od 9,2) ukoliko je cilj proizvodnja metana. Nastajanje metana je karakteristično za toplinsku razgradnju mehanizma  $\beta$ -cijepanja u odsustvu katalizatora. Taj se mehanizam odvija kod cijepanja C-C veze u  $\beta$  poziciji u odnosu na slobodni radikal ugljikovog atoma u polimernom lancu [144]. Nadalje, prinos plinovitih produkata je manji od prinosa voska zbog blaže reakcijske temperature od 500 °C. Vosak se uglavnom sastoji od olefina pri omjeru 9,2. To pokazuje da povećanje omjera polimera prema katalizatoru može izravno utjecati na način na koji se odvija čista toplinska razgradnja polimera.

Slične rezultate objavili su Jana i sur. [145], koji su proučavali katalitičku pirolizu PE-HD-a u goriva koristeći  $\text{BaCO}_3$  kao katalizator. Katalitička piroliza odvijala se pri temperaturi od 450 °C i vremenu reakcije od 1 sata. Korišteni su različiti maseni udjeli katalizatora: 0,5, 1,5 i 2,0 g za fiksnu masu uzorka PE-HD-a od 5,0 g. Rezultati su pokazali da se ukupna konverzija pirolitičkog ulja i voskova povećava s povećanjem mase katalizatora. Zaključeno je da je potrebna mala količina katalizatora za postizanje maksimalnog prinosa tekućeg goriva, što smanjuje troškove procesa.

Dodatno, Schirmer i sur. [146] istraživali su katalitičku pirolizu PE-a na HZSM-5 i Y-tipu zeolita koristeći reaktor s ciklirajućim sferama. Rezultati su pokazali da se smanjenjem mase katalizatora smanjuje i sniženje temperature procesa zbog prisutnosti katalizatora. Nadalje, povećanje količine HZSM-5 katalizatora nije rezultiralo daljnjim snižavanjem temperature. Međutim, Y-tip katalizator je pokazao određenu sposobnost daljnjeg sniženja temperature kada je količina katalizatora povećana. To je pokazalo da možda nema dovoljno kiselinskih mjesta dostupnih za Y-tip katalizatore kako bi razgradili teže molekule kod manjih količina katalizatora. Međutim, kada postoje dovoljno jaka kiselinska mjesta, razgrađene molekule mogu se dalje razgraditi na unutarnjim kiselinskim mjestima katalizatora.

Sharratt i sur. [147] proučavali su katalitičko krekiranje PE-HD-a na HZSM-5 zeolitnom katalizatoru koristeći reaktor s fluidiziranim slojem u laboratorijskom razmjeru. Omjer polimera prema katalizatoru varirao je od 1:10 do 1:1 pri reakcijskoj temperaturi od 360 °C. Različiti omjeri nisu imali značajni utjecaj na konverziju PE-HD-a, budući da su uvijek bile veće od 90%. Međutim, imali su veći utjecaj na raspodjelu produkata. Kako se omjer mase polimera prema katalizatoru povećavao, prinos lakših ugljikovodika (C1-C4) također se povećavao. Konverzija za ove produkte bila je između otprilike 61% i 69%. Također, kod tog omjera, postala je očitija formacija koksa. Povećanje količine katalizatora pogoduje primarnoj reakciji krekiranja, pa će nastati kraći lančani ugljikovodici.

Katalitičku pirolizu linearnog PE-LD-a na dva komercijalna katalizatora za krekiranje istražili su Akpanudoh i sur. [148]. Katalizatori su sadržavali 20% i 40% Y-ultrastabilnog zeolita. Sadržaj kiselosti sustava variran je mijenjanjem količine kiselinskih mjesta u sustavu polimer-katalizator i mijenjanjem omjera katalizatora prema polimeru. Drastično povećanje proizvodnje tekućeg goriva pri niskom sadržaju kiselosti pratilo je blago smanjenje pri većim vrijednostima. Niža kiselost rezultira nižom konverzijom polimera jer kisela mjesta nisu dovoljna za konverziju cijelog polimera. Međutim, veće vrijednosti kiselosti mogu dovesti do pretjeranog krekiranja, što rezultira većom količinom plinovitih produkata. Gulab i sur. [149] istražili su učinke procesnih uvjeta na performanse zeolitnog katalizatora u pirolizi PE-HD-a. Rezultati su pokazali da se toplinska razgradnja polimera događa pri maloj količini katalizatora. To može biti isplativo za industrijski proces. Također je pokazano da povećanjem omjera mase polimera prema katalizatoru, sustav postaje manje aktivan. Međutim, više reakcijske temperature kompenzirale su ovaj pad aktivnosti, što je rezultiralo visokim vrijednostima konverzije. Smanjenje sadržaja katalizatora pogoduje smanjenju pretjeranog krekiranja, što rezultira većim prinosima tekućeg goriva. Eksperiment je pokazao da temperatura također utječe na vrstu dobivenih produkata. Utvrđeno je da pri višim temperaturama nastaju ugljikovodici u rasponu C8-C9, dok pri nižim temperaturama nastaju teže i dulje komponente (C14-C18).

Manos i sur. [150] istraživali su katalitičku pirolizu PE-HD-a na USY zeolitnom katalizatoru. Eksperiment je proveden u polušaržnom reaktoru pri različitim brzinama zagrijavanja i temperaturama. Rezultati su pokazali da se u uvjetima termičke pirolize odvija razgradnja s brzim porastom oko 500 °C. Međutim, kada je zeolitni katalizator dodan u sustav, toplinska razgradnja odvijala se postupno. Istraživači su utvrdili da se razgradnja polimera događa pri

značajno nižoj temperaturi čak i kada se koristi najmanja količina katalizatora (maseni omjer polimera prema katalizatoru 59:1). Kako se povećava količina katalizatora, također se povećava brzina reakcije. Korišteni su različiti omjeri polimera prema katalizatoru: 1:2, 1:1 i 2:1, i svaki je pokazao različitu brzinu reakcije i konverziju. Ovi rezultati sugeriraju da količina katalizatora može značajno utjecati na brzinu i put reakcije.

Uz to, Wang i sur. [151] proveli su eksperimente katalitičke pirolize na PE-HD-u koristeći različite zeolitne katalizatore (HZSM-5, H $\beta$  i HY) i različite omjere polimera prema katalizatoru. Rezultati su pokazali da omjer polimera prema katalizatoru ima značajan utjecaj na selektivnost produkata. Povećanje omjera polimera prema katalizatoru rezultiralo je većom konverzijom polimera, ali smanjenom selektivnošću za tekuće gorivo. S druge strane, manji omjeri polimera prema katalizatoru rezultirali su većom selektivnošću za tekuće gorivo, ali manjom konverzijom polimera. Ovi rezultati ukazuju na potrebu za odabirom odgovarajućeg omjera polimera prema katalizatoru kako bi se postigla željena selektivnost i konverzija.

### **2.4.5.3. Sastav polimernog otpada**

Vrsta korištenog plastičnog sirovinskog materijala može značajno utjecati na prinos produkata dobivenih u procesu. Može se provesti neposredna analiza kako bi se odredile kemijske karakteristike ulazne sirovine. Analiza se temelji na četiri parametra: udio vlage, fiksnog ugljika, pepela i hlapljivih tvari. Pojam fiksni ugljik predstavlja nehlapljivi ugljik, a njegova vrijednost se dobije kad se od početne mase ispitivanog uzorka oduzme suma masa vlage, pepela i hlapljivih tvari. Vrijednost fiksnog ugljika može poslužiti kao indikator količine ugljeniziranog ostatka koji nastaje u procesu pirolize. Što je ta vrijednost veća, veća će biti količina nastalog ugljeniziranog ostatka [152]. Jedno istraživanje je pokazalo da uzorci s nižim udjelom pepela i višim udjelom vezanog ugljika imaju relativno višu gornju ogrjevnu vrijednost [153]. Dva faktora koja su pokazala najveći utjecaj na prinos ulja pirolize su pepeo i udio hlapljivih tvari. Ako polimer ima visok udio pepela, poticat će proizvodnju ugljika i plinovitih produkata te smanjiti proizvodnju tekućeg prinosa. S druge strane, veći udio hlapljivih tvari povećat će prinos ulja pirolize [3]. Željeni produkti dobiveni pirolizom plastičnog otpada su oni koji mogu zamijeniti konvencionalna goriva, poput nafte, dizela i ulja vakuumskih plinova [151]. Sastav plastičnog otpada koji se koristi za pirolizu također može imati veliki utjecaj na katalitičke performanse. Katalizatori koji su korišteni za postizanje visokih konverzija čistih

polimera često se brže deaktiviraju kada toplinski razgrađuju stvarnu smjesu polimernog otpada [122]. Serrano i sur. [154] proveli su pirolizu otpadnih plastičnih folija dobivenih iz španjolskih staklenika. Utvrđeno je da dodatak kopolimera EVA u masenom udjelu od 4% u PE-LD uzrokuje deaktivaciju korištenih mezoporoznih katalizatora. Također, često može biti teško odrediti kako se katalizator ponaša. To je zato što sastav plastičnog otpada može značajno varirati ovisno o tome odakle je dobiven [113].

PE-HD je materijal dobrih mehaničkih svojstava zbog visokog stupnja kristaliničnosti i male razgranatosti. Zbog toga se često koristi u pakiranjima kao što su boce za mlijeko, posude za ulje i boce za deterdžente. To je treći po veličini sastojak komunalnog otpada, s približnim udjelom od 18% u komunalnom otpadu [28]. Kumar i Singh [155] proveli su pirolizu PE-HD-a u rasponu reakcijskih temperatura od 400 °C do 550 °C. Produkti dobiveni pirolizom bili su ulje, vosak, plin i čvrsti ostatak. Najveći prinos tekuće faze dobiven iz eksperimenta nađen je u masenom udjelu od 79%, a prinos plinovitih produkata do 25%. Nije nastajao čvrsti ostatak, a svojstva ulja bila su slična konvencionalnim gorivima poput nafte, kerozina i dizela [155]. Osim toga, Marcilla i sur. [117] proveli su termičku pirolizu PE-HD-a u kontinuiranom reaktoru na 550°C. Rezultati su pokazali da je prinos tekućeg produkta dominirao s 85% masenog udjela, dok je plinoviti prinos bio značajno niži s 16%. Povećanje temperature procesa rezultira većim prinosom tekućeg produkta. Međutim, daljnje povećanje temperature potiče nastanak sekundarnih reakcija i smanjuje prinos tekućeg produkta. Horvat i Ng [156] proveli su termičku pirolizu PE-HD-a u šaržnom reaktoru. Rezultati su pokazali da se dobiva prinos tekućeg ulja od otprilike 90 mas.% pri 460 °C. Produkt je također sadržavao veliku količinu propana. Rezultati su pokazali da se visoki prinosi tekućeg produkta koji imaju sličan sastav kao konvencionalna tekuća goriva mogu dobiti pirolizom PE-HD-a. To čini pirolizu privlačnom opcijom za rješavanje problema gospodarenja plastičnim otpadom.

PE-LD se također često koristi kao sirovinski materijal za pirolizu. Najčešće se koristi za proizvodnju plastičnih vrećica i omota za pakiranje. To je zbog veće žilavosti u odnosu na PE-HD i niže kristaliničnosti, što omogućuje njegovo jednostavno oblikovanje. PE-LD otpad je druga najzastupljenija vrsta polimernog otpada nađena u komunalnom otpadu [3]. Piroliza PE-LD-a ima potencijal za proizvodnju petrokemijskih sirovina. To su dokazali Williams i Williams [157], u istraživanju gdje je PE-LD pretvoren u željene kemikalije. Reakcijske temperature korištene u eksperimentu bile su između 500 °C i 700 °C. Najveći prinos tekućeg

produkta postignut je pri niskoj temperaturi od 500°C i iznosio je 89 mas.%. Najveći prinos plinovitih produkata dobiven je pri višoj temperaturi od 700°C i iznosio je 71 mas.%. Rezultati su pokazali da su plinoviti prinosi uglavnom bili sastavljeni od laganih ugljikovodika poput vodika, metana, etana i propana. S porastom temperature pirolize, povećavao se i plinoviti prinos. Međutim, prinos tekućeg produkta se smanjivao. Tekući produkt od ulja i voska uglavnom je bio sastavljen od alifatskih spojeva koji su se sastojali od alkana i diolefina. Udio aromatičnih spojeva povećavao se pri višim temperaturama. Pri višim temperaturama uočeni aromatični spojevi s jednim prstenom i policiklički aromatski ugljikovodici. Istraživači su zaključili da postoji velika mogućnost pretvorbe tekućeg ulja i voska u nove plastične materijale ili njihovo namješavanje u rafinirana goriva u petrokemijskoj industriji. Aguado i sur. [158] proveli su termičku i katalitičku pirolizu PE-LD-a u visoko vrijedne ugljikovodike. Temperature reakcije kretale su se između 425°C i 475°C. Rezultati su pokazali da su reakcijske temperature od 450°C omogućile postizanje konverzija većih od 90 mas.%. Termička piroliza PE-LD-a proizvodila je uglavnom  $\alpha$ -olefine i n-parafine, od kojih je većina (75 mas.%) dobivena u obliku kapljevito produkta. Katalitička piroliza odvijala se pri 425°C i generirala je većinom plinovite ugljikovodike, koji su uglavnom bili sastavljeni od olefina. Tekući produkt sadržavao je veliku količinu željenih aromatičnih i razgranatih spojeva koji su se nalazili unutar raspona ugljikovodika nađenih u sastavu nafte (C5-C12). To znači da je prikladan za miješanje s konvencionalnim naftnim gorivima.

PP je široko korišten plastični materijal zbog dobre kombinacije toplinskih, mehaničkih, barijernih i drugih svojstava te niske cijene. Zbog svojih poželjnih svojstava često ima različite namjene i kao rezultat toga, često se nalazi u plastičnom otpadu. Ahmad i sur. [159] istraživali su pirolizu PP-a radi proizvodnje tekućih goriva u rasponu reakcijskih temperatura od 250 do 400°C. Maksimalni dobiveni udio tekućeg produkta bio je oko 70 mas.%, dok je udio plinova bio 29 mas.%, a udio krutih ostataka 1,3 mas.%. Tekući produkti uglavnom su se sastojali od ugljikovodika u rasponu C6-C16, a posebno su bili obogaćeni ugljikovodicima iz raspona naftena. Osim toga, piroliza PP-a generirala je visok udio parafinskih ugljikovodika. Istraživači su zaključili da su proizvodi dobiveni pirolizom PP-a prikladni za upotrebu kao tekuća goriva.

PS se proizvodi polimerizacijom monomera stirena. Ima nekoliko korisnih svojstava poput otpornosti na toplinu, niske gustoće i povećane čvrstoće. Ta svojstva čine ga korisnim za pakiranje hrane, kućanske aparate, građevinu i mnoge druge primjene. Onwudili i sur. [137]

istraživali su pirolizu PS-a u zatvorenom šaržnom reaktoru pod reakcijskim uvjetima od 300 do 500°C tijekom 1 sata. Rezultati su pokazali da PS daje vrlo visok udio tekućeg ulja (97 mas.%) pri optimalnoj temperaturi od 425 °C. Proizvedeno ulje uglavnom se sastojalo od aromatskih spojeva poput toluena, etilbenzena i stirena. Maksimalni udio plinovitih produkata dobivenih reakcijom bio je 2,5 mas.%. Scott i sur. [130] proveli su pirolizu PS-a (Dow Styron) u rasponu temperatura od 532 do 708 °C. Dominantni proizvod pri svim temperaturama bio je stiren, kako kao tekući kondenzat, tako i apsorbiran pamučnom vunom filtera. Osim toga, identificirani su i drugi produkti poput toluena, etilbenzena, propenilbenzena, propinil-benzena i naftalena. Reakcija je generirala udio monomera od približno 75 mas.% ili više, a potpuni udio aromatskog tekućeg produkta bio je između 83 i 88 mas.%, bez stvaranja čvrstog ostatka. Liu i sur. [160] proveli su istraživanje pirolize PS-a u fluidiziranom šaržnom reaktoru pri temperaturama od 450 do 700 °C. Na 600 °C dobiven je najveći udio tekućeg ulja: 99 mas.%. Glavne komponente tekuće frakcije bile su stirenski monomer, dimer i trimer. Visok udio tekućeg ulja (98 mas.%) također je dobiven pri blažoj reakcijskoj temperaturi od 450 °C. Stoga se piroliza PS-a može provoditi pri temperaturi od oko 400 do 500 °C kako bi se postigli značajno visoki udjeli ulja pri nižim temperaturama.

PET se koristi za pakiranje hrane i pića, kao i za druge primjene poput tiskarskih folija i fotografskog filma. To ga čini jednom od najčešće recikliranih plastičnih materijala koje koriste potrošači. Cepeliogullar i Putun [136] proveli su pirolizu PET-a radi dobivanja tekućeg ulja koristeći fluidizirani šaržni reaktor pri reakcijskoj temperaturi od 500 °C. Glavni dobiveni produkt bio je plin s udjelom od 77 mas.%, bez stvaranja čvrstog ostatka. Udio tekućeg produkta bio je puno niži, 23 mas.%. Rezultati su bili posljedica niskog sadržaja hlapivih tvari u PET-u, što uobičajeno ukazuje na povećano nastajanje plinova. Osim toga, gotovo 50% udjela tekućeg ulja sastojalo se od benzojeve kiseline prema GC-MS analizi. Kao rezultat toga, pirolitičko ulje bilo je nepoželjno za upotrebu kao gorivo zbog svoje visoko korozivne prirode i niske kvalitete goriva. Slično istraživanje koje su proveli Fakhrohseini i Dastanian [161] izvijestilo je o većim udjelima pirolitičkog ulja, 40 mas.%, dok je udio plinova iznosio 52 mas.%. Ovaj put se stvarao i čvrsti ostatak u udjelu od 9,0 mas.%. Ako je cilj dobivanje plinovitih produkata, tada bi piroliza PET-a bila najprikladnija budući da su plinovi pretežito dobiveni iz tog procesa.

PVC je polimer koji u svojoj ponavljanoj jedinici sadrži klor. Najčešće se koristi kao električni izolator i u građevinarstvu za izradu profila, prozora i vrata. Miranda i sur. [162] istraživali su



pirolizu PVC-a u šaržnom reaktoru. Korištene reakcijske temperature tijekom eksperimenta bile su od 25 do 600 °C, a primijenjena je brzina zagrijavanja od 10 °C min<sup>-1</sup>. Udio tekućeg ulja pokazao se značajno niskim i varirao je između 0,45 i 13 mas.%, a činilo se da se povećava s povišenjem temperature. Formiranje katrana bilo je znatno veće od udjela tekućeg ulja, a maksimalna vrijednost iznosila je 20 mas.%. Glavni produkt dobiven pirolizom PVC-a bio je plin klorovodik (HCl). Maksimalni udio tog spoja iznosio je 58 mas.%. To je neželjeni produkt jer je visoko korozivan i otrovan, a rezultat toga je moguće oštećenje eksperimentalne opreme. Ti rezultati pokazali su da piroliza PVC-a možda nije poželjna zbog stvaranja HCl-a i niskih udjela tekućeg ulja.

Također su provedena istraživanja pirolize mješavina plastike. Kaminsky i Kim [163] proveli su termičku pirolizu mješanog plastičnog otpada dobivenog iz njemačkih kućanstava u fluidiziranom šaržnom reaktoru pri 780 °C. Plastični otpad sastojao se otprilike od 75% PE-a i PP-a te otprilike 25% PS-a. PVC je izdvojen iz plastičnog otpada prilikom pripreme ulazne sirovine, međutim, ostalo ga je otprilike oko 1 mas.%. Eksperimentalni rezultati pokazali su da je dobiveno otprilike 48 mas.% tekućeg produkta. Siddiqui i Redhwi [164] proveli su termičku i katalitičku pirolizu PE-LD-a, PE-HD-a, PP-a i PET-a u mikroreaktoru pri 440°C. Provedena su tri eksperimenta za svaki materijal s PS-om u omjeru 1:1, 1:2 i 1:3. Tijekom svakog eksperimenta količina PS-a je bila promijenjena kako bi se istražila njegova uloga i reaktivnost. Rezultati su pokazali da je omjer 1:1 dao optimalne rezultate u pogledu konverzije. Katalitička piroliza dala je najbolje prinose u pogledu dobivenih pirolitičkih ulja. Istraživači su zaključili da se termička piroliza može poboljšati korištenjem katalizatora.

#### **2.4.5.4. Vrijeme trajanja procesa**

Vrijeme trajanja procesa je još jedan parametar koji može imati značajan utjecaj na proces pirolize. To je prosječno vrijeme koje čestica provodi u reaktoru, što može utjecati na distribuciju produkata [110]. Kako vrijeme trajanja procesa raste, povećava se i konverzija primarnog produkta. Kao rezultat toga, povećava se udio kraćih ugljikovodičnih lanaca i nekondenzirajućih plinova. Ovi produkti također su se pokazali termički stabilnijima [165]. Slično su primijetili Al-Salem i Lettieri [166], gdje su rezultati izotermalne pirolize PE-HD-a dobiveni koristeći termogravimetrijsku analizu. Reakcijske temperature varirale su između 500 i 600 °C, a rezultati su pokazali da je nastajanje aromatskih spojeva i ostataka pepela bilo

zanemarivo u usporedbi s nekondenzirajućim plinovima i tekućinama. Mastral i sur. [110] istraživali su utjecaj vremena zadržavanja postignute temperature u procesu na distribuciju produkata i sastav plina tijekom pirolize PE-HD-a u fluidiziranom šaržnom reaktoru. Istraživanje je provedeno pri pet različitih temperatura: 650, 685, 730, 780 i 850 °C, a vrijeme zadržavanja je mijenjano od 0,64 do 2,6 s. Rezultati su pokazali da vrijeme zadržavanja ima veliki utjecaj na distribuciju produkata pirolize. Na 640 °C, najveći udio produkta bio je vosak svijetle boje. Udio tog produkta kretao se od 80 mas.% pri 0,8 s do 69 mas.% pri 1,5 s. Pri istim uvjetima, sastav plinovitih produkata varirao je od 11 mas.% pri 1 s do 32 mas.% pri 1,5 s. Više temperature (780 °C) rezultirale su većim udjelima plinova: 86 mas.% plina i 10 mas.% ulja, oboje pri 1,34 s. Utjecaj vremena zadržavanja postao je izraženiji pri višim temperaturama od 850 °C. Utvrđeno je da se s povećanjem vremena zadržavanja povećavaju udjeli metana i vodika od 12 do 22 mas.% i od 1 do 3,6 mas.%, redom. Osim toga, udio etena dosegao je najveću vrijednost od 41 mas.% pri vremenu zadržavanja od 0,86 s. Eksperiment je pokazao da su optimalni uvjeti za proces duže vrijeme zadržavanja i više temperature, otprilike 750-780° C. Lopez i sur. [167] istraživali su utjecaj vremena zadržavanja postignute temperature na pirolizu krutog plastičnog otpada u polušaržnom reaktoru. Rezultati su pokazali da je pri 0 min postignuta značajna konverzija od 76 mas.% u plinove i tekuće produkte. To se dogodilo tijekom faza zagrijavanja i hlađenja procesa, jer je tada toplinska inercija sustava najveća. Nakon određene točke, udio čvrstih produkata brzo opada i ostaje na relativno konstantnoj razini iznad 15 min. To predstavlja potpunu razgradnju uzorka krutog plastičnog otpada. Pronađeni udio čvrstog produkta (približno 1 mas.%) predstavlja nastali pepeo koji se ne može se dalje razgraditi unatoč duljem vremenu reakcije. Osim toga, željeni udio tekućeg produkta dosegao je maksimum od 65 mas.% nakon 30 minuta vremena reakcije. Nakon 30 minuta, nije bilo daljnjeg povećanja udjela tekućeg proizvoda, što je pokazalo da nakon postizanja potpune toplinske razgradnje uzorka plastike, udio tekućeg produkta ostaje konstantan. Onwudili i sur. [137] proučavali su utjecaj vremena zadržavanja temperature na sastav produkata pirolize PS-a i PE-LD-a u šaržnom reaktoru. Eksperiment se provodio u temperaturnom rasponu od 300 do 500 °C. Rezultati su pokazali da su glavne komponente u pirolitičkom ulju alifatski ugljikovodici, međutim, s povećanjem vremena zadržavanja povećavao se i sadržaj aromatskih spojeva. Utvrđeno je da je PE-LD postigao potpunu konverziju (91 mas.% ulja i 8,7 mas.% plina) pri nultom vremenu zadržavanja pri temperaturi reakcije od 450 °C. Udio ulja smanjivao se s duljim vremenom zadržavanja, dok se udio plina

povećavao. Kako je vrijeme povećavano na 120 minuta, konačni udio ulja smanjio se na otprilike 61 mas.%, dok se udio plina povećao na 29 mas.%. Količina pepela nastalog pri 120 minuta iznosila je 10,1%, međutim, nastajanje je postala primjetljivo tek pri eksperimentalnom vremenu od 60 minuta i dulje.

#### **2.4.6. Tipično pirolitičko postrojenje**

Studija slučaja [168] prikazuje emisije iz „tipičnog“ postrojenja za konverziju plastike u gorivo i petrokemiju (eng. *Plastics-to-Fuel and Petrochemistry* (PTFP)) u usporedbi s emisijama iz drugih industrijskih postrojenja (prehrambena industrija, automobilska industrija) u SAD-u. PTFP proizvode goriva i kemijske proizvode od plastičnog otpada krajnjih potrošača koji se tradicionalno ne reciklira mehanički. PTFP tehnologije su nova generacija proizvodnog procesa poznatog kao piroliza.

Ova studija objašnjava što je PTFP tehnologija i daje podatke o emisijama koji pomažu u procjeni sigurnosti PTFP operacija. Navedene su emisije iz nekoliko proizvodnih industrija kako bi podaci bili stavljeni u kontekst. Podaci pokazuju da su emisije nastale PTFP tehnologijama niže u usporedbi s mnogim drugim industrijskim postrojenjima diljem zemlje. Ova studija grafički prikazuje sve izvore i vrste emisija iz PTFP operacija.

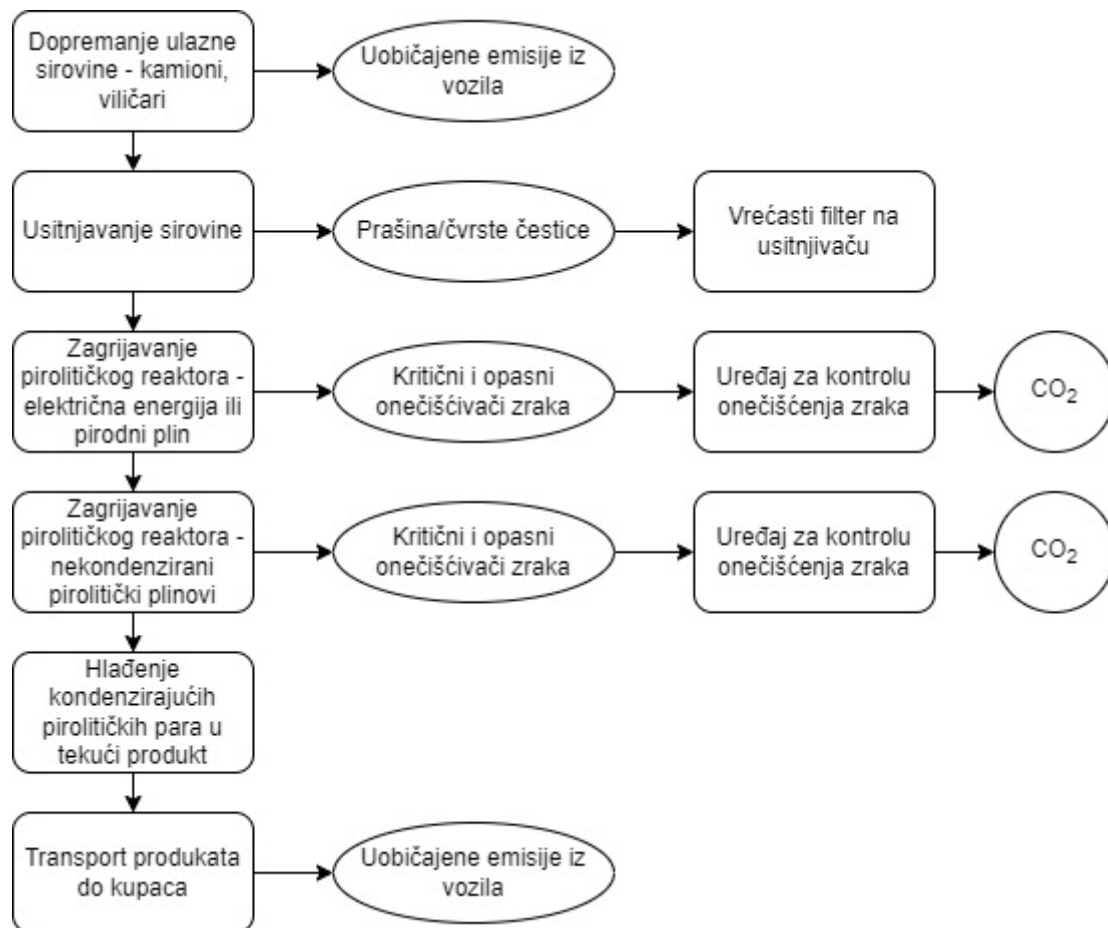
Nereciklirana plastika koja je tri puta razvrstana (od strane potrošača, u reciklažnom pogonu i još jednom radi uklanjanja neplastične kontaminacije) obrađuje se u zatvorenom sustavu koji se zagrijava bez prisustva kisika. Koraci PTFP operacija (slika 2.2):

1. Kamioni dostavljaju plastične sirovine (otpad krajnjih potrošača). Ove materijale istovaruje viličar kojeg može pokretati benzin, dizel, propan ili električna energija.
2. Sirovine se usitnjavaju kako bi se smanjila veličina. Filter skuplja prašinu koja odlazi u vreću za trajno odlaganje na deponij.
3. Pirolitički reaktori su zapečaćeni i bez prisustva kisika, a zatim se zagrijavaju električnom energijom, prirodnim plinom ili propanom. Uređaji za kontrolu onečišćenja zraka pokazuju kako su vanjske emisije nastale grijanjem pirolitičkih reaktora obično iste kao emisije iz kućnog štednjaka.

4. Novonastale pare/plinovi se zatim hlade i kondenziraju, a uređaji za kontrolu onečišćenja zraka koriste se za sprječavanje dodatnih emisija u ovoj fazi.

5. Plinovi koji se ne mogu kondenzirati kao što su metan i vodik općenito se zajedno spaljuju s prirodnim plinom ili propanom za zagrijavanje reaktora što proizvodi CO<sub>2</sub> i vodu. Naizmjenično, ovi plinovi se spaljuju s prirodnim plinom kako bi se osiguralo da se nastale količine ugljikovog monoksida i hlapljivih organskih spojeva pretvore u CO<sub>2</sub> i vodu kako ne bi došlo do premašenja emisija štetnih tvari u okoliš.

6. Nakon što se plinovite pare kondenziraju u željene krajnje produkte uključujući mješavinu po svojstvima sličnu sirovoj nafti, tekuća goriva, mješavine goriva ili kemijske sirovine, produkti se otpremaju željeznicom, kamionima ili teglenicama koje najvjerojatnije rade na dizel gorivo s emisijama tipičnim za to gorivo.



Slika 2.2 Generalizirani dijagram procesa pirolize - prikaz izvora i vrsta emisija [168]

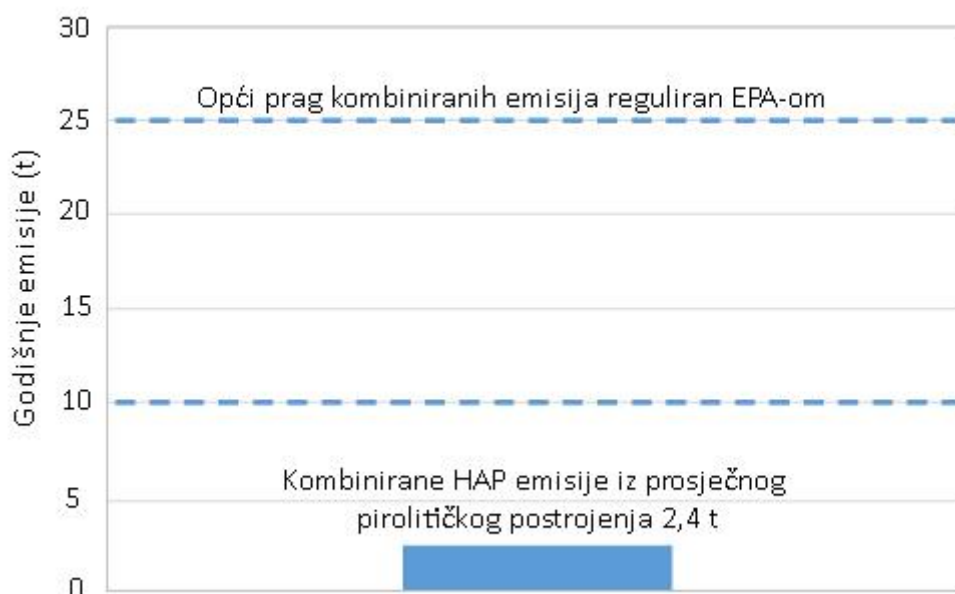
Postoje savezni i državni programi osmišljeni za praćenje emisija i osiguravanje dobrobiti zajednica. Američka agencija za zaštitu okoliša (eng. *Environmental Protection Agency* (EPA)) regulira i kritične onečišćivače zraka (eng. *Criteria Air Pollutants* (CAP)) i opasne onečišćivače zraka (eng. *Hazardous Air Pollutants* (HAP)). Emisije CAP-a koje prelaze 100 tona godišnje podliježu saveznoj regulativi i zahtijevaju dozvolu. Međutim, izvori bilo koje značajne količine CAP emisija moraju prijaviti razine svojih emisija. Osim toga, CAP-ovi se također mogu prijaviti prema različitim državnim, regionalnim i drugim lokalnim propisima o kvaliteti zraka. Lokalne jurisdikcije (Odjeli za okoliš, Odjeli za upravljanje kvalitetom zraka, itd.) su odgovorne za provedbu i često zahtijevaju strože izvješćivanje i ograničenja emisija od EPA. CAP su obično zagađivači koji su štetni za ljudsko zdravlje, a uključuju ovih 6 spojeva:

- površinski ozon (O<sub>3</sub>) / hlapljivi organski spojevi (VOC)
- čestice (PM)
- sumporov dioksid (SO<sub>2</sub>)
- dušikov dioksid (NO<sub>2</sub>)
- ugljikov monoksid (CO)
- olovo (Pb)

EPA također navodi i regulira 187 HAP-ova prema Zakonu o čistom zraku (eng. *Clean Air Act*). HAP-ovi su otrovni zagađivači zraka koji uzrokuju ili mogu uzrokovati ozbiljnu štetu zdravlju ljudi i štetu okolišu. EPA regulira ove onečišćujuće tvari iz općih industrijskih izvora na razinama od 10 tona po pojedinačnom HAP-u i 25 tona kombiniranog HAP-a u razdoblju od 12 mjeseci. Slijedi popis primarnih HAP-ova koja bi mogla proizvesti PTFP postrojenja:

1. benzen
2. toluen
3. etil benzen
4. ksileni

Podaci o dozvolama pokazuju da su očekivane HAP emisije iz PTFP postrojenja vrlo male i vjerojatno znatno ispod federalnih zahtjeva za izdavanje dozvola (slika 2.3). Zapravo, u nekim PTFP postrojenjima s nižim razmjerima proizvodnje očekuje se vrlo malo ili nimalo emisija HAP-a.



Slika 2.3 Kombinirane emisije opasnih onečišćivača zraka (HAP) [168]

Za ovu studiju slučaja [168] kao „tipično“ PTFP postrojenje modelirano je ono koje prerađuje 15.000 tona ulazne plastike godišnje. Ovo „tipično“ postrojenje predstavlja prosječnu veličinu postrojenja u Americi od kojih su dobiveni podaci za ovu studiju slučaja. Najčešće korištene ulazne sirovine su polimeri PE-HD, PE-LD, PP, PS i polimeri pod oznakom 7 („ostali polimeri“).

CAP emisije tipičnog PTFP postrojenja kao skupine nisu usporedive s nijednom industrijom. Međutim, nekoliko njegovih pojedinačnih emisija CAP-a usporedivo je s emisijama brojnih specifičnih, dobro reguliranih objekata koji su obvezni prijaviti emisije EPA-i prema Zakonu o čistom zraku.

Emisije VOC (eng. *Volatile Organic Compounds*), tj. hlapljivih organskih spojeva i PM10 (eng. *Particulate Matter*), tj. čestica ispod 10 mikrona iz tipičnog PTFP postrojenja su manje od emisija prosječnih tvornica za preradu hrane i grickalica.

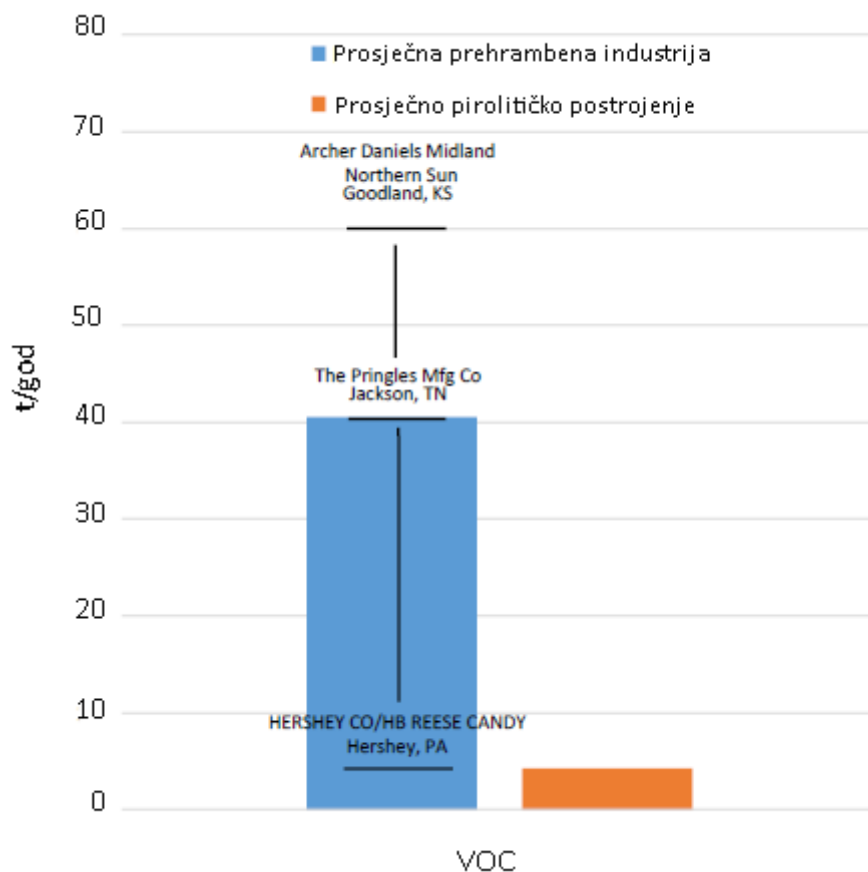
Emisije SO<sub>2</sub> (sumporov dioksid) su manje od emisija prosječnih institucija (bolnice, sveučilišta i zatvori);

Emisije NO<sub>2</sub> (dušikov dioksid) otprilike su usporedive s emisijama prosječnih institucija (bolnica, sveučilišta i zatvora); i,

Emisije CO (ugljikov monoksid) usporedive su s emisijama prosječnih tvornica automobila.

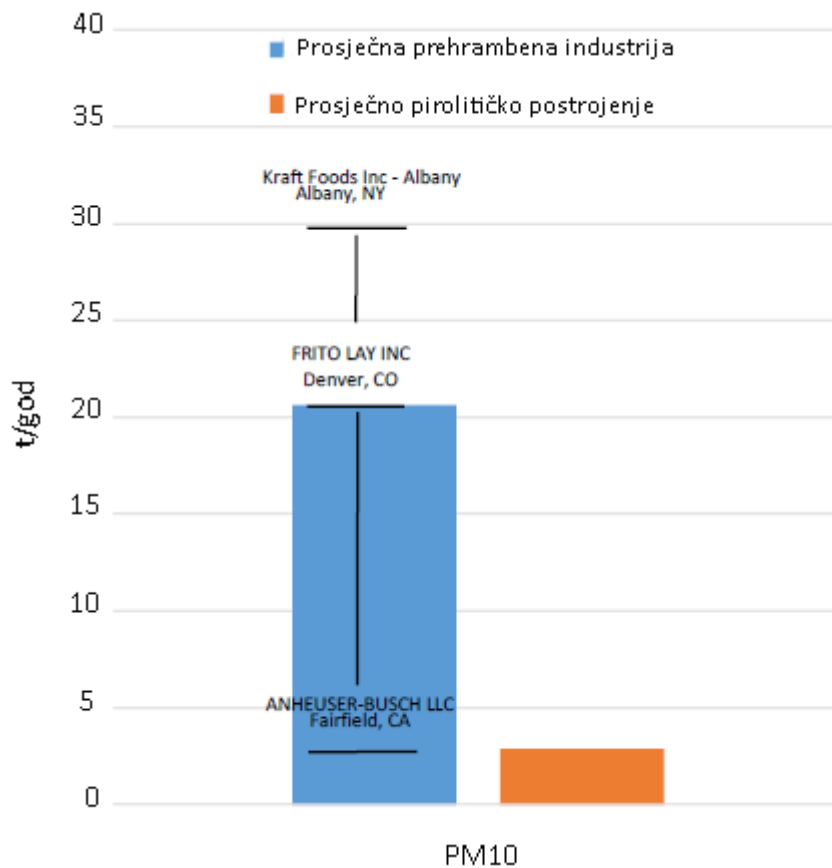
Iako je olovo također CAP, nema mjerljivih emisija olova iz PTFP objekata pa je izostavljeno.

Tipično PTFP postrojenje emitirat će manje od 5 tona VOC-a godišnje. Za usporedbu, prosječni pogon za preradu hrane u SAD-u (isključujući one objekte s manje od 1/10 tone emisija) izvještava o 40 tona VOC-eva emitiranih godišnje. Za usporedbu, tipično PTFP postrojenje emitira otprilike koliko i pogon za proizvodnju slatkiša Hershey/HB Reese u Hersheyu, Pennsylvania (slika 2.4).



Slika 2.4 Usporedba emisija hlapljivih organskih spojeva iz prehrambene industrije i tipičnog PTFP postrojenja [168]

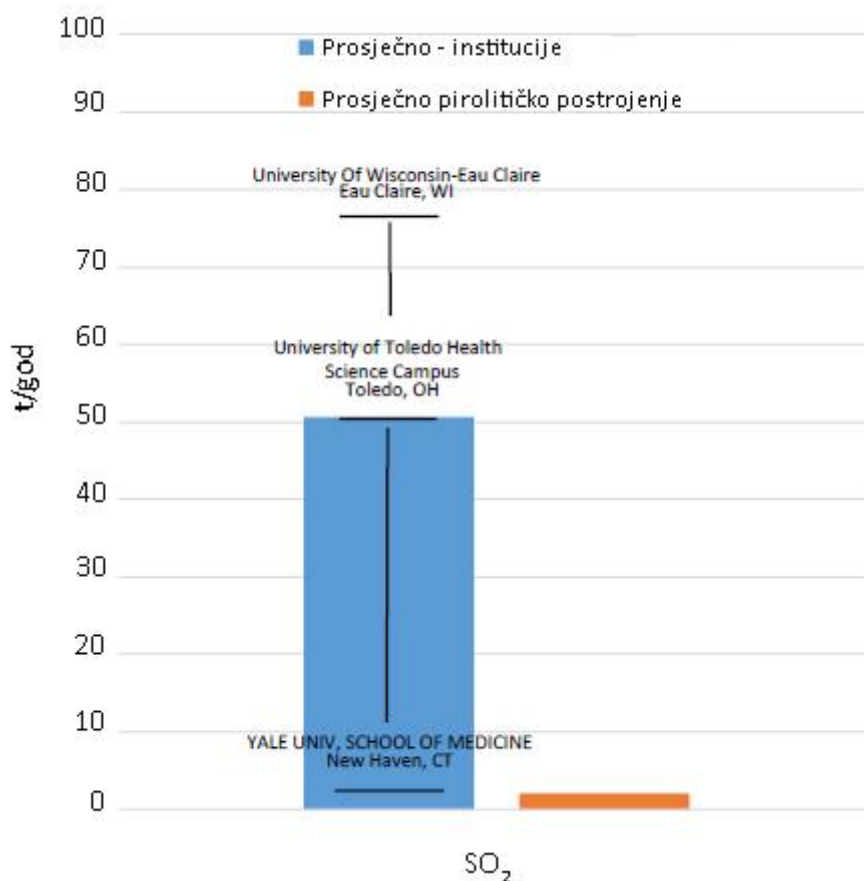
Tipično PTFP postrojenje emitirat će manje od 5 tona PM10 godišnje. Za usporedbu, prosječni pogon za preradu hrane u SAD-u (isključujući one objekte s manje od 1/10 tone emisija) izvještava o 20 tona PM10 emitiranih godišnje. Za usporedbu, tipično PTFP postrojenje emitira otprilike koliko i Anheuser-Busch Brewery u Fairfieldu, California (slika 2.5).



Slika 2.5 Usporedba emisija PM10 čestica iz prehrambene industrije i tipičnog PTFP postrojenja [168]

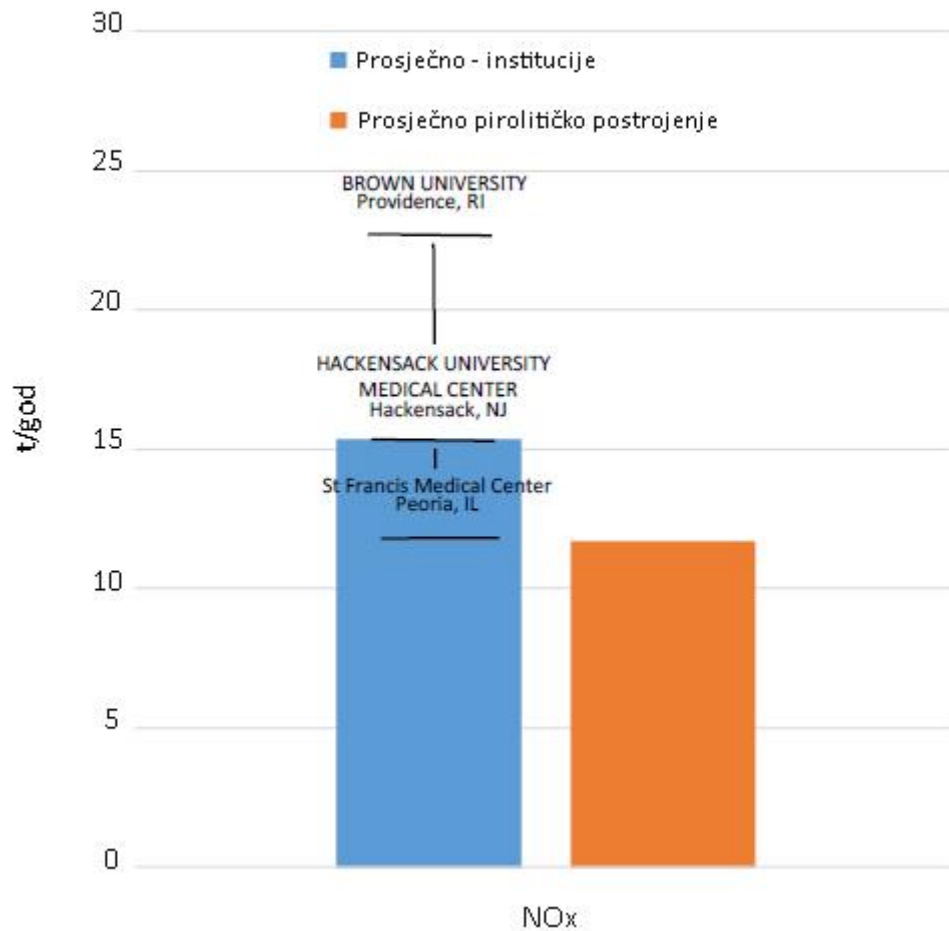
Tipično PTFP postrojenje će emitirati manje od 5 tona SO<sub>2</sub> godišnje. Za usporedbu, prosječni institucionalni kampus u SAD-u (isključujući one objekte s manje od 1/10 tone emisija) izvještava o 50 tona SO<sub>2</sub> emitiranog godišnje. Te emisije obično dolaze iz elektrane ili generatora na lokaciji. Za usporedbu, tipično PTFP postrojenje emitira otprilike koliko i 15 MW kogeneracijska elektrana koja osigurava energiju Medicinskom fakultetu Yalea (slika 2.6).





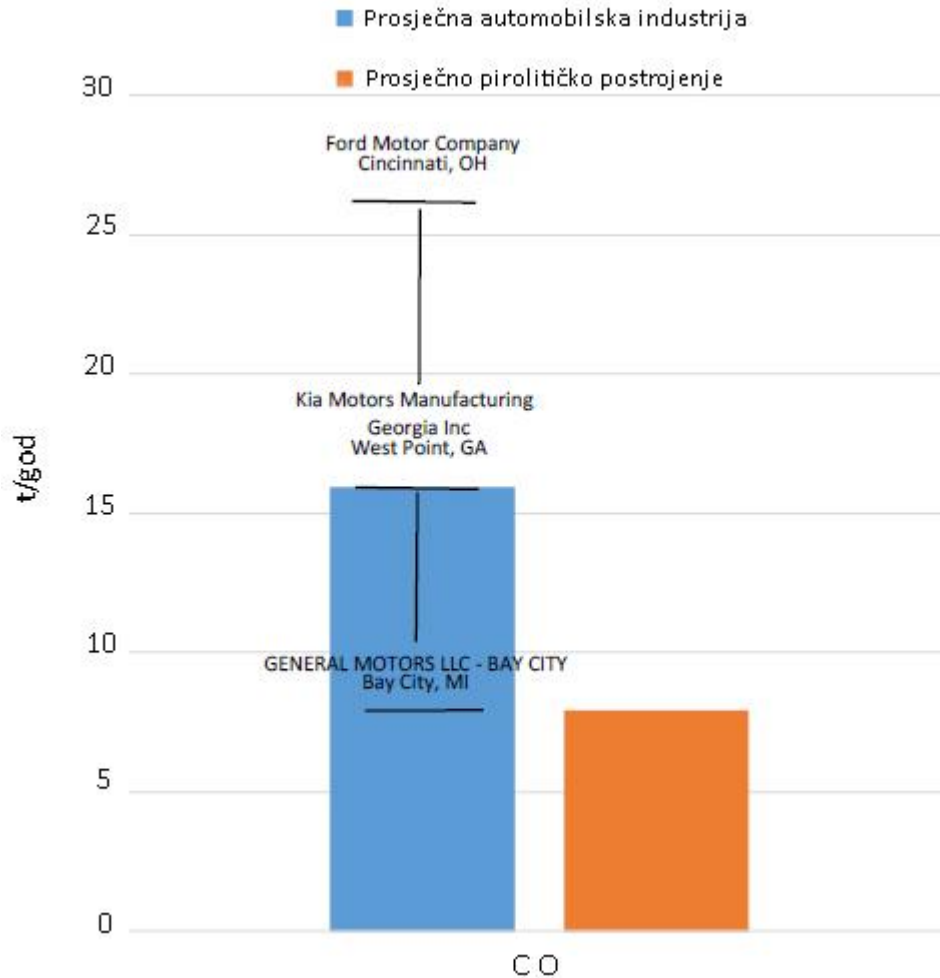
Slika 2.6 Usporedba emisija sumporovog dioksida iz institucija (bolnice, sveučilišta, zatvori) i tipičnog PTFP postrojenja [168]

Tipično PTFP postrojenje će emitirati manje od 12 tona  $\text{NO}_2$  godišnje. Za usporedbu, prosječni institucionalni kampus u SAD-u (isključujući one objekte s manje od 1/10 tone emisija) izvještava o 15 tona  $\text{NO}_2$  emitiranih godišnje. Te emisije obično dolaze iz elektrane ili generatora na lokaciji. Za usporedbu, tipično PTFP postrojenje emitira otprilike koliko i elektrana koja osigurava energiju medicinskom centru St. Francis u Peorii, Illinois (slika 2.7).



Slika 2.7 Usporedba emisija dušikovog dioksida iz institucija (bolnice, sveučilišta, zatvori) i tipičnog PTFP postrojenja [168]

Tipično PTFP postrojenje će emitirati manje od 10 tona CO godišnje. Za usporedbu, prosječni proizvođač automobila u SAD-u (isključujući one objekte s manje od 1/10 tone emisija) izvještava o 15 tona CO emisija godišnje. Za usporedbu, tipično PTFP postrojenje emitira otprilike onoliko koliko i tvornica za proizvodnju mjenjača i dijelova motora General Motorsa (GM) u Bay Cityju, Michigan (slika 2.8).



Slika 2.8 Usporedba emisija ugljikovog monoksida iz automobilske industrije i tipičnog PTFP postrojenja [168]

Ispravan rad PTFP postrojenja neće rezultirati proizvodnjom dioksina prvenstveno zato što se materijal zagrijava u zatvorenom okruženju bez kisika što uzrokuje termokemijsku reakciju koja nije izgaranje. Međutim, ako se tehnologijama radi pogrešno – na način koji oštećuje opremu i proizvodi nekvalitetne proizvode, tada je moguće proizvoditi dioksine. S obzirom na to da je PTFP tehnologija osmišljena za obnavljanje vrijednih proizvoda, te su tehnologije dizajnirane i koriste se za sprječavanje nastajanja dioksina.

Na temelju operativnih i laboratorijskih podataka 6 tvrtki, dioksini se ne proizvode tijekom pirolize jer:

- u pirolitičkoj komori nema atmosferskog kisika ili halogena
- produkti pirolize praktički ne provode vrijeme na temperaturi stvaranja dioksina

- pare nastale pirolizom izgaraju se na temperaturama znatno iznad temperature potpunog uništenja dioksina i furana

#### **2.4.7. Utjecaj pirolize na okoliš u usporedbi s mehaničkim recikliranjem i energetsom uporabom**

Studija [169] koristi procjenu životnog ciklusa (eng. *Life Cycle Assessment*, LCA) za usporedbu utjecaja na okoliš kemijske uporabe miješanog plastičnog otpada (MPO) pirolizom s utvrđenim alternativama gospodarenja otpadom: mehaničkim recikliranjem i energetsom uporabom. Provedene su tri LCA studije iz tri perspektive: otpada, proizvoda i kombinacije to dvoje. Kako bi se osigurale čvrste usporedbe, učinci su procijenjeni pomoću dvije metode procjene utjecaja: ekološki otisak (eng. *Environmental Footprint*) [170] i ReCiPe [171]. Studija slijedi smjernice ISO 14040/44 za LCA. Studija razmatra mogući budući razvoj tehnologije do velikog komercijalnog postrojenja (100–300 kt MPO/god) tijekom sljedećih deset godina, uzimajući 2030. kao baznu godinu za analizu. Pretpostavljeni budući razvoji temelje se na stručnim konzultacijama u sektoru kemije i gospodarenja otpadom [172]. Isti vremenski horizont razmatra se za sve alternative za usporedbu. Ilustracije radi, pretpostavlja se da svi sustavi razmatrani u studiji imaju sjedište u Njemačkoj. Međutim, tehnologije koje se ovdje razmatraju su generičke (mehaničko recikliranje, spaljivanje, RDF) tako da će rezultati studije biti primjenjivi u drugim zemljama u Europi i drugdje sa sličnim pozadinskim uvjetima (npr. energetska miks) povezanim s gospodarenjem plastičnim otpadom na kraju životnog vijeka.

U kontekstu formule za kružni ekološki otisak (eng. *Circular Footprint Formula*, CFF) [173], "kredit" (materijalni ili energetska) se odnose na ekološke benefite ili pozitivne doprinose pripisane procesima recikliranja i uporabe. Ti krediti posebno se odnose na izbjegnutu upotrebu čistih polimera iz naftnih izvora, ističući važnost korištenja recikliranih materijala umjesto novih, neprerađenih materijala. CFF je ključna komponenta metodologije za okolišni otisak proizvoda (eng. *Product Environmental Footprint*, PEF), koja se koristi za ocjenu LCA kako bi se mjerio ekološki utjecaj proizvoda tijekom cijelog njegovog životnog ciklusa. PEF je detaljniji i standardiziraniji od tradicionalnog LCA, što ga čini pogodnim za usporedbu proizvoda unutar istih skupina.

CFF je posebno dizajniran kako bi se bavio modeliranjem otpada i recikliranih materijala u LCA studijama, osiguravajući dosljednost i točnost u procjeni ekoloških utjecaja. Sastoji se od

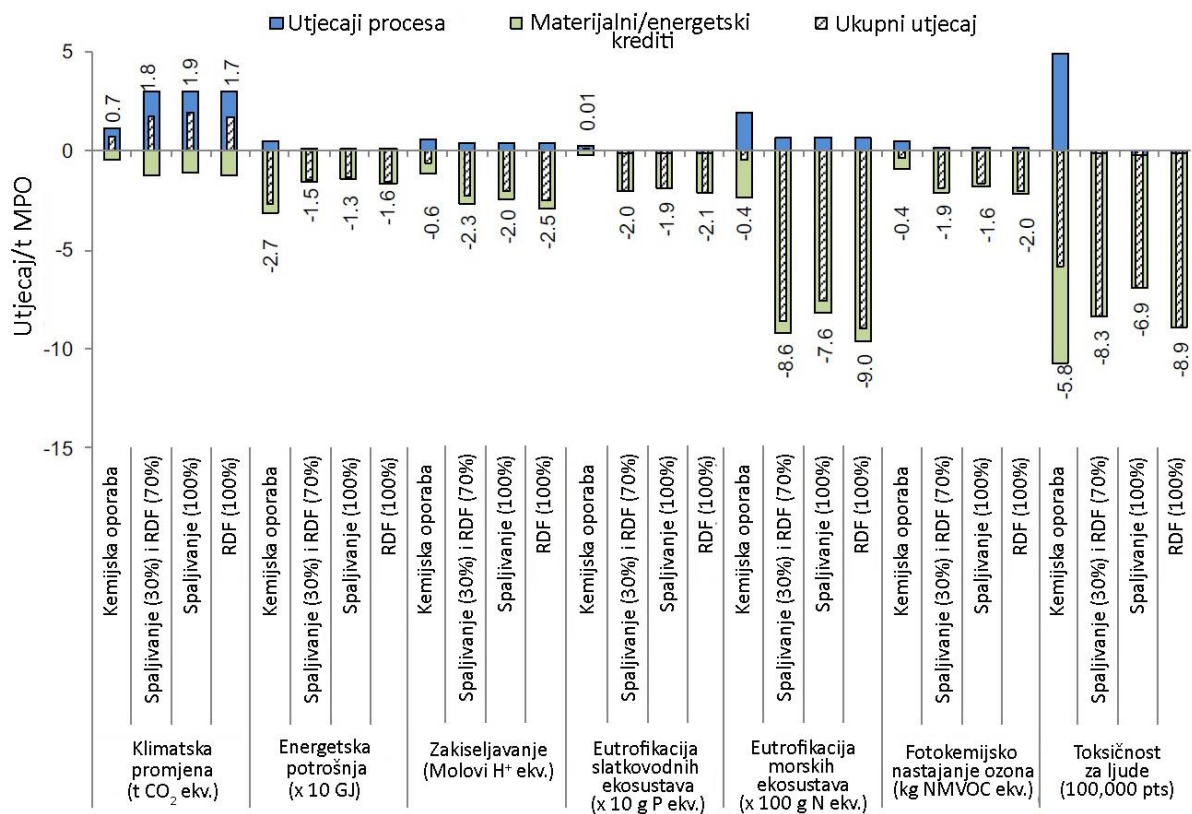
tri dijela: formule za materijal, formule za energiju i formule za odlaganje. Ove komponente pomažu u izračunavanju ukupnih emisija i resursa povezanih s inventarom sustava, uključujući procese recikliranja, odlaganja i oporavka energije.

Materijalni dio formule usredotočuje se na raspodjelu ekoloških tereta i kredita dobavljačima i korisnicima recikliranih materijala. Razmatra karakteristike tržišta, pripisujući više kredita proizvođačima kada postoji niska ponuda i visoka potražnja za reciklabilnim materijalima.

Energetski dio odnosi se na količinu materijala korištenih za energetski oporavak na kraju životnog vijeka, pripisujući kredite oporavku energije na temelju izbjegnutih emisija i upotrebe resursa zamijenjenih izvora energije.

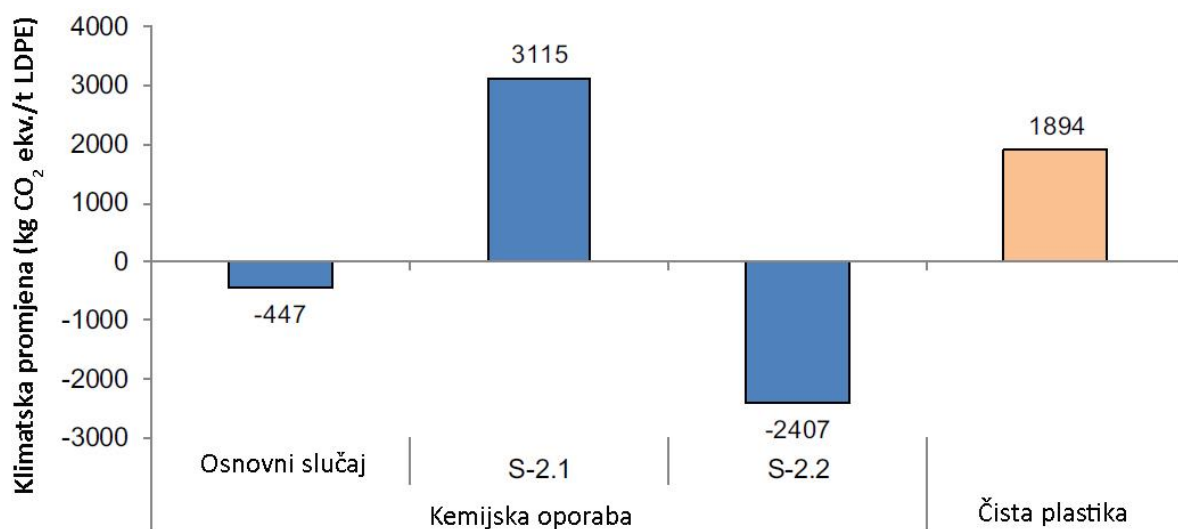
Formula za odlaganje izračunava emisije i upotrebu resursa povezane s odlaganjem materijala koji nisu reciklirani niti korišteni za energetski oporavak.

Rezultati iz perspektive otpada (slika 2.9) pokazuju da kemijska uporaba MPO-a pirolizom ima oko 50% manji utjecaj na klimatske promjene i manju potrošnju energije u životnom ciklusu od energetske uporabe MPO-a. Međutim, u drugim kategorijama utjecaja, kao što su zakiseljavanje i eutrofikacija, energetska uporaba daje bolje rezultate od pirolize zbog veće količine oporabljene energije [169].



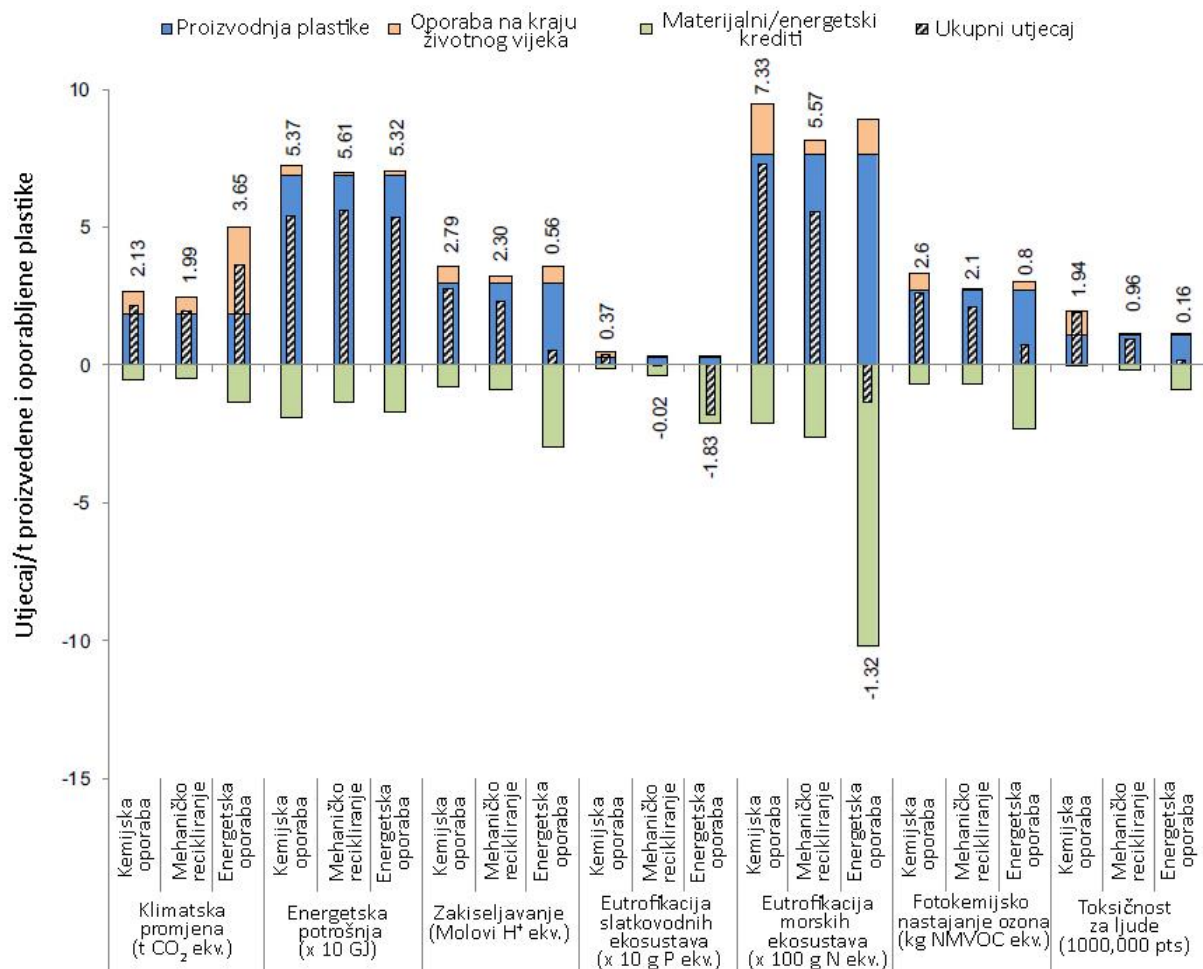
Slika 2.9 Perspektiva otpada: utjecaj na klimatske promjene kemijske uporabe pirolizom u usporedbi s energetsom uporabom miješanog plastičnog otpada u cementnim pećima [169]

Slično, rezultati iz perspektive proizvoda (slika 2.10) sugeriraju da je indikator utjecaja (vrijednost za osnovni slučaj) na klimatske promjene proizvodnje 1 t čistog polimera (PE-LD) kemijskom uporabom MPO značajno manji od utjecaja proizvodnje čistog polimera iz naftnih izvora (vrijednost za čistu plastiku). Reciklirana plastika također ima nižu potrošnju energije u životnom ciklusu, utjecaje na ljudsko zdravlje i ekotoksičnost u slatkoj vodi, ali znatno veće druge utjecaje od čistog materijala. Oznaka S-2.1 predstavlja električnu energiju iz lignita i toplinu iz teškog goriva, a S-2.2 električnu energiju iz hidroenergije i toplinu iz biomase i bioplina [169].



Slika 2.10 Perspektiva proizvoda: utjecaj energetskeg miksa na klimatske promjene proizvodnjom čistog polietilena niske gustoće (PE-LD) kemijskom uporabom u usporedbi s čistim PE-LD-om iz naftnih izvora [169]

Što se tiče kombinirane perspektive proizvoda i otpada (slika 2.11), rezultati sugeriraju da kemijska uporaba ima nešto veći utjecaj na klimatske promjene (7%) od mehaničkog recikliranja, ali 42% niži od energetske uporabe. Većina ostalih utjecaja koji se razmatraju, uključujući zakiseljavanje, eutrofikaciju i fotokemijsko nastajanje ozona, također su značajno veći za kemijsku uporabu nego za mehaničko recikliranje i energetska uporabu zbog relativno velike potražnje za energijom u procesima pirolize i pročišćavanja. Energetska potrošnja predstavlja korištenje resursa i nositelje energije. Oporaba na kraju životnog vijeka (eng. *End-of-life treatment*), uključuje utjecaje prikupljanja i obrade miješanog plastičnog otpada mehaničkim recikliranjem, kemijskom ili energetska uporabom. Energetska uporaba podrazumijeva 30% spaljivanja i 70% goriva od predobrađenog otpada – RDF, eng. *Refuse-derived Fuel*. Kratica NMVOC (eng. *Non Methane Volatile Organic Compounds*) označava nemetanske hlapljive organske spojeve. Neki utjecaji su bili skalirani kako bi odgovarali. Da bi se dobile izvorne vrijednosti, pomnoži se s faktorom prikazanim na x-osi prema relevantnim utjecajima [169].



Slika 2.11 Perspektiva proizvoda i otpada: utjecaji na okoliš proizvodnje mješovite plastike i obrade na kraju životnog vijeka kemijskom i energetskom oporabom te mehaničkim recikliranjem [169]

Analiza osjetljivosti s perspektive otpada proučava utjecaj ključnih pretpostavki na rezultate. Ove pretpostavke uključuju energetski miks (npr. neobnovljivi, obnovljivi izvori energije ili njihova kombinacija), tržišnu vrijednost i sastav miješanog plastičnog otpada te kvalitetu pročišćenog pirolitičkog ulja. S aspekta proizvoda, analizira se utjecaj energetskog miksa, dok se s aspekta proizvoda i otpada razmatraju i utjecaji energetskog miksa, kvalitete recikliranog materijala, učinkovitosti mehaničkog recikliranja te parametara u CFF. Energetski krediti (eng. *energy credits*) za oporabljenu energiju u sve tri perspektive osjetljivi su na pretpostavke o energetskom miksu. Analize osjetljivosti s perspektive otpada i kombinirane perspektive otpada i proizvoda prikazane na slikama 2.9 i 2.11 pokazale su da bi buduća dekarbonizacija energije energetskom oporabom dovela do povećanja utjecaja na klimatske promjene zbog



smanjenja kredita. Kao što je već spomenuto, kemijska oporaba MPO-a pirolizom ima oko 50% manji utjecaj na klimatske promjene od energetske oporabe MPO-a iz perspektive otpada, a 46% manji iz kombinirane perspektive otpada i proizvoda. Nadalje, s mogućim povećanjem učinkovitosti konverzije ugljika pirolizom u budućnosti, vjerojatno će se njezin utjecaj na okoliš dodatno smanjiti. Ovi rezultati upućuju na to da će se relativne prednosti pirolize u usporedbi s oporabom energije, kao i proizvodnjom čiste plastike, s vremenom još više povećati [169].

Kvaliteta recikliranog materijala i učinkovitost mehaničkog recikliranja imaju značajan utjecaj na ekološku učinkovitost pri usporedbi s kemijskom oporabom. Nadalje, analize osjetljivosti s kombinirane perspektive proizvoda i otpada (slika 2.11) također otkrivaju da utjecaj na klimatske promjene kemijske oporabe i mehaničkog recikliranja ovisi o kvaliteti i sastavu otpada. Stoga bi se, ovisno o specifičnoj primjeni, obje opcije mogle smatrati komplementarnim tehničkim rješenjima za korištenje MPO, a ne konkurentima u pogledu ekološke učinkovitosti [169].

#### **2.4.8. Kinetika toplinske razgradnje polimernih materijala**

Pojam kinetička analiza podrazumijeva mjerenje i određivanje kinetičkih parametara brzine kemijskog procesa. Cilj njene provedbe je ispravno i potpuno kinetički opisati tijek kemijskog procesa u praktične ili teoretske svrhe. Pod praktičnom svrhom se podrazumijeva predviđanje brzine procesa za bilo koje reakcijske uvjete te predviđanje vijeka trajanja materijala. To se postiže određivanjem ovisnosti brzine kemijske reakcije o varijablama procesa. Teoretska svrha kinetičke analize je interpretacija kinetičkih parametara s obzirom da je svaki od njih povezan s teoretski utemeljenim konceptima. Na taj način se dobiva se dobiva bolji uvid u mehanizam procesa [16].

Mehanizam kemijske reakcije u homogenom sustavu podrazumijeva slijed elementarnih reakcija od početnih reaktanata do konačnih produkata. Kod heterogenih sustava postoji fizički prijenos tvari do granične površine na kojoj se odvija kemijska reakcija te je za poznavanje mehanizma potrebno poznavati sve elementarne reakcije i fizičke procese te njihove brzine. Toplinska razgradnja polimera i polimernih materijala je toplinom aktiviran proces, tj. proces iniciran promjenom temperature. Spada u reakcije u čvrstom stanju što znači da je to u većini slučajeva složen, heterogeni proces sastavljen od niza paralelnih i/ili slijednih elementarnih stupnjeva [174].

Tijekom toplinske razgradnje odvija se niz kemijskih reakcija i fizikalnih procesa s nekom ukupnom brzinom koja ovisi o brzini pojedinačnih procesa. Podaci potrebni za provođenje kinetičke analize procesa toplinske razgradnje mogu se dobiti primjenom termogravimetrije.

Kinetička analiza toplinske razgradnje u čvrstom stanju temelji se na kinetičkoj jednadžbi (1) za reakcije u jednom stupnju:

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

gdje je:

$r$  – brzina kemijske reakcije, [ $s^{-1}$ ]

$\alpha$  – konverzija,

$t$  – vrijeme, [s]

$k(T)$  – konstanta brzine reakcije, [ $s^{-1}$ ]

$f(\alpha)$  – kinetički model,

$T$  – temperatura, [K].

Konstanta brzine reakcije može se odrediti iz Arrheniusove jednadžbe (2):

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

gdje je:

$A$  – predeksponencijalni faktor, [ $s^{-1}$ ]

$E$  – aktivacijska energija, [ $J \text{ mol}^{-1}$ ]

$R$  – opća plinska konstanta, [ $J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ].

Ovisnost brzine reakcije o konverziji se izražava kinetičkim modelima,  $f(\alpha)$  prikazanim u tablici 2.2. Jednadžba (1) predstavlja izraz koji opisuje brzinu jednostupanjskog procesa. Stupanj konverzije,  $\alpha$ , određen je eksperimentalno i predstavlja udio u ukupnoj promjeni promatranog fizičkog svojstva procesa. Ako je proces praćen gubitkom mase, stupanj konverzije predstavlja udio u ukupnom gubitku mase u procesu, a izračunava se prema jednadžbi (3):

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (3)$$

gdje je:

$m_0$  – početna masa, [g]

$m$  – masa pri određenoj temperaturi razgradnje, [g]

$m_f$  – ostatna masa [g].

Ukupna konverzija može uključivati više od jedne reakcije, točnije više njih, od kojih svaka ima svoj stupanj konverzije. Iz tog razloga Međunarodno udruženje za toplinsku analizu i kalorimetriju, ICTAC (eng. *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) preporučuje primjenu pouzdanih kinetičkih metoda koje mogu detektirati višestupanjske reakcije [16].

Uvrštavanjem jedn. (2) u jedn. (1) dobije se opća kinetička jednadžba (4):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

Ova jednadžba predstavlja opću kinetičku jednadžbu koja opisuje ukupan proces i njena primjena pretpostavlja da izračunate vrijednosti  $E$ ,  $A$  i  $f(\alpha)$ , tzv. "kinetički triplet" ili "kinetička trojka" mogu opisati ukupan tijek procesa bez obzira na njegovu složenost.

Eksperimentalne tehnike kojima se dobivaju podatci potrebni za kinetičku analizu (u ovom slučaju, termogravimetrija) nisu u mogućnosti detektirati, pa tako ni mjeriti brzinu reakcije elementarnih stupnjeva, već ukupnu brzinu procesa čime se onemogućuje pravilna interpretacija eksperimentalno određenih vrijednosti  $E$  i  $A$  za reakcije u čvrstom stanju [174]. Zbog toga je eksperimentalno određene kinetičke parametre prikladnije nazivati „efektivni“, „prividni“, „empirijski“ ili ukupni da se naglasi činjenica da se mogu razlikovati od intrinzičkih parametara za određene pojedinačne stupnjeve. Općenito, efektivni kinetički parametri funkcija su intrinzički kinetički parametri pojedinačnih procesa [16]. To znači da se u ovim slučajevima na osnovi ukupne brzine reakcije i kinetičkog modela koji je opisuje rijetko može zaključiti o stvarnom mehanizmu procesa pa je prikladnije u ovim slučajevima umjesto pojma "mehanizam" koristiti pojam "kinetička shema" procesa. Kinetička shema predstavlja slijed elementarnih reakcija koje utječu na promjene fizičkih svojstava zabilježenih toplinskim

metodama analize [175]. Pojam "kinetički model" predstavlja matematičku jednadžbu koja opisuje ovisnost brzine kemijske reakcije o reakcijskim veličinama i parametrima. To su najčešće polinom, eksponencijalni ili potencijalski izraz koji se određuju na osnovi eksperimentalnih kinetičkih istraživanja. Kinetički modeli pretpostavljeni temeljem poznatog mehanizma reakcije nazivaju se mehanistički kinetički modeli, dok se empirijski ili fenomenološki kinetički modeli donose usuglašavanjem eksperimentalnih podataka s matematičkim izrazima, bez pretpostavki o mogućem mehanizmu. Kinetički model, mehanistički ili empirijski, mora se eksperimentalno potvrditi ili odbaciti testiranjem s eksperimentalnim rezultatima, a odabire se onaj koji najbolje zadovoljava kriterije točnosti [176].

Tablica 2.2 Kinetički modeli i pripadajuće jednadžbe :  $de/dt = -A \exp(E/RT) f(e,p)$ , gdje je

$e = (1 - \alpha)$  i  $p = \alpha$  kako ih koristi program Netzsch Thermokinetic

Oznaka	$f(e,p)$	Mehanizam (kinetički modeli)
F1	$e$	Reakcija prvog reda
F2	$e^2$	Reakcija drugog reda
Fn	$e^n$	Reakcija $n$ -tog reda
R2	$2e^{1/2}$	Reakcija na granici faza (cilindrična simetrija)
R3	$3e^{2/3}$	Reakcija na granici faza (sferična simetrija)
D1	$0.5/(1-e)$	Jednodimenzijaska difuzija
D2	$-1/\ln(e)$	Dvodimenzijaska difuzija
D3	$1.5e^{1/3}/(e^{-1/3}-1)$	Trodimenzijaska difuzija (Jander)
D4	$1.5/(e^{-1/3}-1)$	Trodimenzijaska difuzija (Ginstling–Brounstein)
B1	$ep$	Prout–Tompkinsova jednadžba
Bna	$e^n p^a$	Proširena Prout–Tompkinsova jednadžba ( $na$ )
C1-X	$e(1 + K_{cat}X)$	Reakcija prvog reda s autokatalizom, $X = p$
Cn-X	$e^n(1 + K_{cat}X)$	Reakcija $n$ -tog reda s autokatalizom, $X = p$
A2	$2e(-\ln(e))^{1/2}$	Dvodimenzijaska statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)
A3	$3e(-\ln(e))^{2/3}$	Trodimenzijaska statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)
An	$ne(-\ln(e))^{(n-1)/n}$	$n$ -dimenzijaska statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)

Općenito, bazirano na mehanističkim pretpostavkama modeli koji opisuju reakcije u čvrstom stanju se dijele na; red reakcije (F1-Fn), reakciju na granici faza (R2 i R3), autokatalizu (B1, Bna, C1-X, Cn-X), difuziju (D1-D4) i nukleaciju prema Avrami-Erofeevu (A2-An) [177].

### **Red reakcije (F1-Fn)**

Modeli bazirani na redu reakcije su najjednostavniji modeli jer su slični modelima koji se koriste u kinetici homogenih reakcija. U ovim modelima, brzina reakcije je proporcionalna

koncentraciji, količini ili udjelu preostalih reaktanata podignutih na potenciju koja predstavlja red reakcije [177].

### ***Reakcija na granici faza (R2 i R3)***

Ovi modeli pretpostavljaju kako se nukleacija odvija velikom brzinom na površini kristala. Nukleacija je proces koji uključuje stvaranje početne jezgre (nukleus). Postoje dvije vrste nukleacije: homogena i heterogena. Homogena nukleacija je kada se središte nove faze pojavi unutar postojeće faze. S druge strane, heterogena nukleacija se događa na granici postojeće faze s drugom fazom.

Kod ovih modela brzina degradacije je kontrolirana napretkom reakcije na granici faza prema središtu kristala (heterogena nukleacija). Ovisno o obliku kristala (cilindar ili sfera), izvode se različiti matematički modeli [177].

### ***Autokataliza – Prout-Tompkinsova jednadžba (B1, Bna)***

U kinetici homogenih reakcija, autokataliza se odvija kada produkti reakcije kataliziraju reakciju; to se odvija kad se reaktanti obnavljaju tijekom reakcije „grananja“. Reaktanti će naposljetku biti potrošeni i reakcija će ući u fazu „terminacije“ gdje će stati. Slično se opaža u kinetici reakcija u čvrstom stanju. Autokataliza se odvija u kinetici reakcija u čvrstom stanju ukoliko rast nukleusa potiče kontinuiranu reakciju zbog formacija nesavršenosti kao što su pukotine ili dislokacije na granici faza (npr. grananje). Do terminacije dolazi ukoliko reakcija napreduje u dio materijala koji se već razgradio. Prout i Thompkins su izveli autokatalitički model (B1) za termičku razgradnju kalijevog permanganata koji je pokazao znatno pucanje kristala prilikom razgradnje [177].

### ***Autokataliza (C1-X, Cn-X)***

Popis dobro poznatih kinetičkih modela za reakcije u čvrstom stanju je proširen kombiniranim autokatalitičkim tipovima C1 i Cn koji predstavljaju paralelne reakcije s istom energijom aktivacije [178].

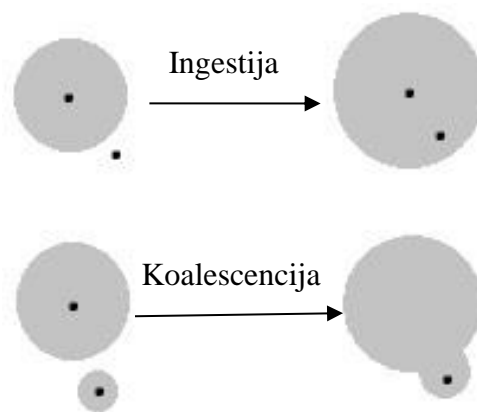
### ***Difuzija (D1-D4)***

Jedna od glavnih razlika između homogene i heterogene kinetike je pokretljivost komponenata u sustavu. Dok su molekule reaktanata uobičajeno dostupne jedna drugoj u homogenim

sustavima, reakcije u čvrstom stanju često se odvijaju između kristalnih rešetki ili s molekulama koje moraju permeirati u rešetke gdje je pokretljivost ograničena. Sloj produkata može se povećati tamo gdje je brzina reakcije kontrolirana kretanjem reaktanata u, ili produkata s reakcijske površine. Reakcije u čvrstoj fazi većinom nisu kontrolirane prijenosom mase osim kod par reverzibilnih reakcija ili kad dolazi do nastajanja ili potrošnje velike količine topline. Difuzija većinom igra ulogu u brzini reakcije između dvije reagirajuće krutine kada su reaktanti u odvojenim kristalnim rešetkama. U reakcijama kontroliranim difuzijom, brzina formacije produkta se proporcionalno smanjuje s debljinom barijernog sloja produkta [177].

### ***Nukleacija prema Avrami-Erofeevu (A2-An)***

U bilo kojoj razgradnji u čvrstoj fazi, postoje određena ograničenja na rast nukleusa. Identificirana su dva takva ograničenja (slika 2.12). Ingestija–eliminacija potencijalnog nukleacijskog centra rastom postojećeg nukleusa; ingestirani centri nikada ne proizvode rastući nukleus zbog svog vlastitog uključanja u rastući nukleus. Koalescencija–gubitak granice reaktanta/produkta kad se reakcijske zone dva ili više nukleusa spoje [177].



Slika 2.12 Dva tipa ograničenja rasta nukleusa: crne točke su nukleacijski centri; zasjenjene površine su područja rasta nukleusa [177]

Za provedbu kinetičke analize procesa toplinske razgradnje potrebno je prikupiti eksperimentalne podatke upotrebom termogravimetrije. Temperaturni program u termogravimetrijskoj analizi može biti izotermni,  $T=\text{konst.}$  ili neizotermni,  $T=T(t)$ . Najčešći neizotermni program je onaj u kojem se temperatura mijenja linearno s vremenom što se može prikazati izrazom (5):

$$\beta = \frac{dT}{dt} = konst. \quad (5)$$

gdje je  $\beta$  brzina zagrijavanja [ $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ].

U tom slučaju opća kinetička jednačba (4) koja opisuje ukupan proces prelazi u izraz (6):

$$\frac{d\alpha}{dt} \cong \beta \frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (6)$$

S matematičkog stajališta svrha kinetičke analize toplinski stimuliranih procesa je ustanoviti matematičku ovisnost između brzine reakcije, stupnja konverzije i temperature [16]. Najprikladniji način za to je određivanje kinetičkih parametara  $A$ ,  $E$  i  $f(\alpha)$ .

Proces određivanja najboljeg kinetičkog modela iz eksperimentalnih podataka uključuje praćenje niza koraka kako je prikazano na slici 2.13. Prema smjernicama ICTAC-a [16], prvi korak u kinetičkoj analizi je određivanje jednog parametra s visokom točnošću bez pretpostavke kinetičkog modela. To se može postići bezmodelnim izokonverzijskim metodama kao što su Ozawa-Flynn-Wal i Kissinger-Akahira-Sunose (integralne metode) [179] i Friedman (diferencijalna metoda) [17]. Među tim metodama, Coats-Redfern metoda naširoko se koristi u istraživanju pirolize krutog otpada [180][181], iako se njena uporaba ne preporučuje budući se temelji na eksperimentalnim rezultatima dobivenim termogravimetrijski pri jednoj brzini zagrijavanja. U ovom radu, odabrana je diferencijalna Friedmanova metoda. Za primjenu izokonverzijskih metoda potrebno je prikupiti termogravimetrijske (TG) krivulje pri nekoliko različitih brzina zagrijavanja, obično 3-5 [182]. Oblik TG i DTG krivulja može dati uvid u reakcijski put, kao što je prikazano na slici 2.13. Friedmanova metoda koristi opću kinetičku jednačbu koja se izražava u logaritamskom obliku:

$$\ln \left[ \beta \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

Iz grafičkog prikaza  $\ln(d\alpha/dt)$  u odnosu na  $1/T$  za svaki  $\alpha = \text{const}$ , moguće je izračunati energiju aktivacije iz nagiba ravnih linija. Ovisnost aktivacijske energije o konverziji mora se odrediti da bi se nastavilo s kinetičkom analizom jer određuje naredne korake u izračunu kinetičkih parametara,  $A$  i  $f(\alpha)$ . Ako najviša i najniža izračunata vrijednost energije aktivacije variraju za više od 30% od srednje vrijednosti, to znači da je proces složen i da se odvija u više stupnjeva. To zahtijeva viševarijantnu nelinearnu regresijsku prilagodbu modela za svaki stupanj reakcije.

Ukoliko ne varira značajno, proces je jednostavan i kinetički model se može odrediti prilagodbom linearnog regresijskog modela na eksperimentalne podatke. Oblik Friedmanovih dijagrama daje uvid u mogući kinetički model na početku reakcije ( $\alpha = 0,01 - 0,10$ ) kao što je prikazano na slici 2.13. Kako bi se odredio najbolji kinetički model, koristi se linearna ili multivarijatna nelinearna regresija kako bi se reakcijski modeli prilagodili eksperimentalnim TG podacima, ovisno o složenosti procesa. Softver Netzsch Thermokinetics 3.0 (Netzsch Group, Njemačka) [183][184] korišten je za prilagođavanje dobro poznatih modela reakcija čvrstog stanja (tablica 2.2) eksperimentalnim podacima. Prema statističkim pristupima, metodi najmanjih kvadrata i F-testu, najbolji model je onaj koji daje najmanju razliku između izračunatih i izmjerenih podataka. U skladu s F-testom, kompatibilnost eksperimentalnih podataka s kinetičkim modelom određena je kako slijedi prema jednadžbi (8):

$$S_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n ((d\alpha/dt)_{exp} - (d\alpha/dt)_{model})^2 \quad (8)$$

gdje je:

$S_j^2$  – varijanca

$n$  – broj prikupljenih eksperimentalnih podataka

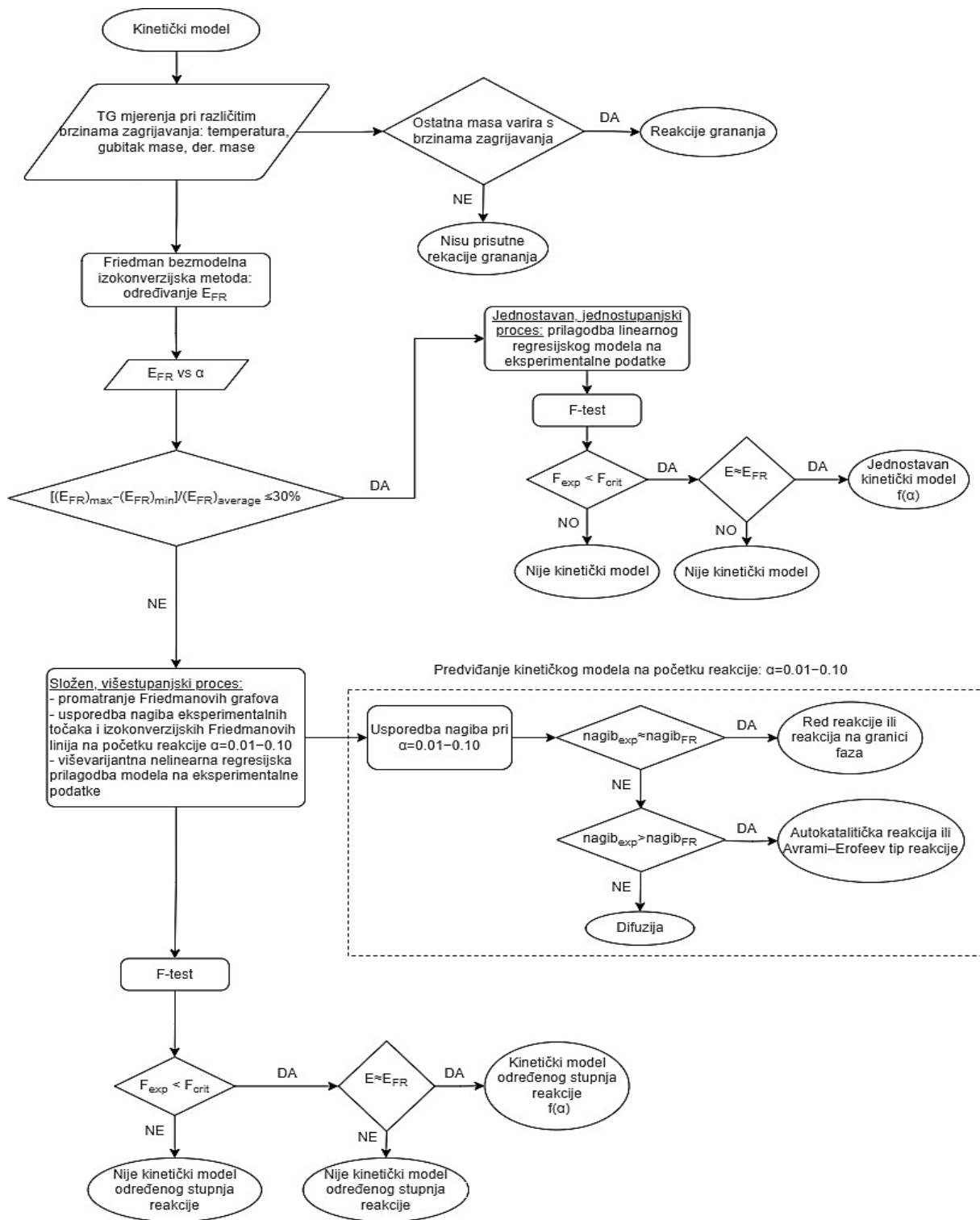
$(d\alpha/dt)_{exp}$  i  $(d\alpha/dt)_{model}$  – eksperimentalne i izračunate vrijednosti za određeni kinetički model.

F-test se provodi na način da se vrijednosti varijance jednog modela  $S_j^2$  podijele s minimalnom vrijednošću varijance  $S_{min}^2$  svih promatranih modela, dajući vrijednost  $F_{exp}$  prema izrazu (9):

$$F_{exp} = \frac{S_j^2}{S_{min}^2} < F_{krit} \quad (9)$$

U skladu s F-testom, samo oni modeli koji zadovoljavaju jednadžbu (9), mogu biti razmatrani kao statistički pouzdani modeli za opisivanje proučavanog procesa. Vrijednost  $F_{krit}$  je izračunata iz broja eksperimentalnih točaka i stupnja statističke značajnosti, također poznate kao statistička vjerojatnost. Ako statistički najbolji model ima najveće slaganje s energijom aktivacije procijenjenom izokonverzijskom metodom ( $E \approx E_{FR}$ ), tada se može smatrati kinetičkim modelom istraženog procesa [185].



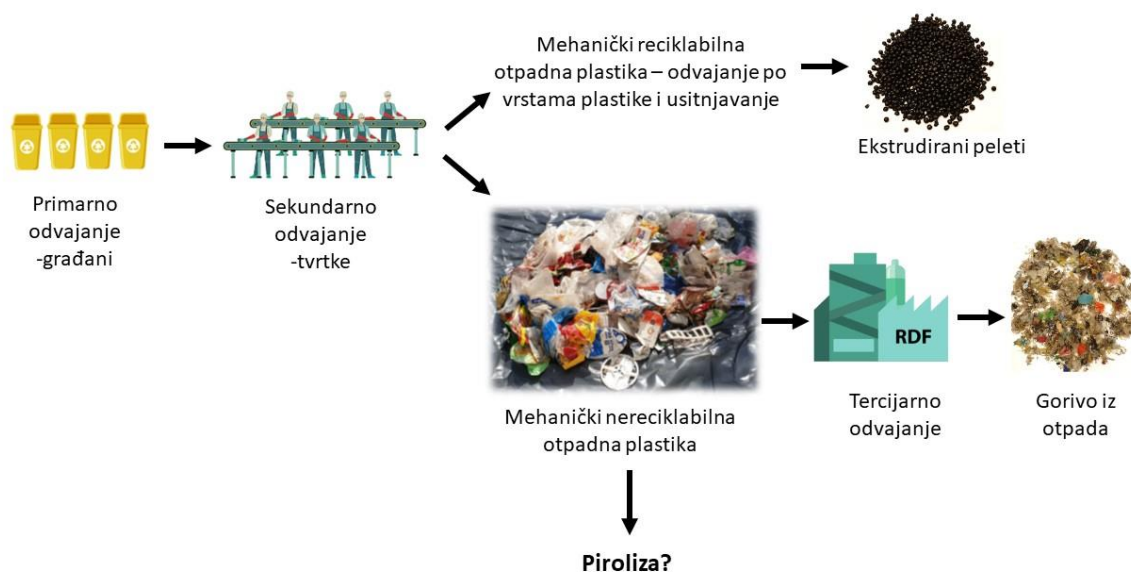


Slika 2.13 Algoritam određivanja reakcijskog mehanizma usporedbom s eksperimentalnim podacima [16], [183]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali



Izvor plastičnog otpada bio je glavni grad Hrvatske (Zagreb) i Zagrebačka županija, predstavljajući tipičnu srednjoeuropsku gradsku aglomeraciju po veličini i proizvodnji otpada. Odvojeno sakupljeni komunalni plastični otpad iz kućanstava i stanova sakuplja se u žutim vrećama (primarno odvajanje). Tvrtke za gospodarenje otpadom provode sekundarno odvajanje tog komunalnog plastičnog otpada nakon kojeg se dobivaju dvije frakcije, mehanički reciklabilna i mehanički nerekiclabilna otpadna plastika. Za daljnju analizu odabrana je frakcija mehanički nerekiclabilne otpadne plastike jer predstavlja dobar potencijal za termokemijsku uporabu (proces pirolize) (slika 3.1). Navedena frakcija prikazana na slici 3.2 ručno je sortirana prema vizualnim oznakama (slika 3.3) najčešće korištenih polimera (1-6) te je pronađen značajan udio plastičnog otpada s oznakom 7 (ostalo).



Slika 3.1 Gospodarenje plastičnim otpadom u Hrvatskoj



Slika 3.2 Mehanički nerekiclabilna otpadna plastika preuzeta od tvrtke za gospodarenje otpadom (Foto: Irma Kremer)

Simbol	Kratica	Puno ime i primjena
	PET	Poli(etilen-tereftalat) - Boce za piće i ambalaža za smrznute proizvode
	PE-HD	Polietilen visoke gustoće - Mijeko i boce sredstava za čišćenje
	PVC	Poli(vinil-klorid) - Pladnjevi za hranu, prijanjajuća folija, boce za sirupe, mineralnu vodu i šampone
	PE-LD	Polietilen niske gustoće - vrećice za kupovinu i vreće za smeće
	PP	Polipropilen - Posude za margarin, posude za mikrovalnu pećnicu
	PS	Polistiren - Posude za jogurt, posude za ribu ili meso (EPS), kutije za jaja, čaše iz automata, plastični pribor za jelo
	Ostalo	Bilo koji druga plastika koja ne pripada niti jednoj gore navedenoj kategoriji

Slika 3.3 Simboli za označavanje najvažnijih polimernih materijala i njihova primjena

Tijekom izrade ove disertacije provedeno je ukupno četiri uzorkovanja kod različitih tvrtki za gospodarenje otpadom. Jedno uzorkovanje je provedeno kod tvrtke koja se bavi sakupljanjem otpada iz žutih vreća (odvojeno sakupljeni komunalni plastični otpad) – primarno odvajanje. Zatim su provedena uzorkovanja u tvrtkama (dvije) koje preuzimaju odvojeno sakupljeni komunalni plastični otpad (sekundarno odvajanje), sortiraju ga za mehaničko recikliranje, a ostatak (mehanički nerekiclabilnu frakciju) šalju na tercijarno odvajanje. Zadnje uzorkovanje provedeno je u tvrtki koja provodi tercijarno odvajanje, tj. sortira korisni otpad iz sekundarnog odvajanja od kojeg proizvodi RDF, a ostatak odlaže na deponij. Nakon svakog koraka odvajanja (primarnog, sekundarnog i tercijarnog), homogenizacije i četvrtastog dijeljenja, uzeto je 12 uzoraka. Četvrtasto dijeljenje otpada podrazumijeva da se hrpa iz centra razdijeli na četvrtine te se dvije nasuprotne hrpe odbace, preostale spoje, a postupak se ponavlja sve do dobivanja potrebne veličine uzorka [186].

Nakon primarnog i sekundarnog odvajanja napravljena je karakterizacija sastava otpada. Sastav uzoraka otpada iz žutih vreća i preostalog otpada nakon sekundarne separacije identificirani su putem ručne separacije na terenu prema vrsti materijala koristeći istraživačko iskustvo. Pojedinačni plastični materijali sortiraju se pomoću oznaka proizvodnje prema RIC sustavu etiketa (eng. *Resin Identification Code*), a neoznačeni materijali identificiraju se putem preliminarnih testovana temelju njihovih svojstava koristeći metodologiju opisanu u identifikacijskom priručniku [187]. Plastični materijali su stoga identificirani putem testa točke taljenja (pomoću lemilice s kontroliranom temperaturom), testova specifične gustoće u vodi (plutanje), i testova plamena (na temelju lakoće paljenja, brzine sagorijevanja, kapanja, mirisa, zvuka sagorijevanja, karakteristika dima, boje plamena i testa s bakrenom žicom). Ove vrste analiza su jednostavne i brze za provođenje na terenu, jeftine i stoga se mogu provesti na velikom broju uzoraka (u ovom slučaju, pojedinačnih komada otpadnih materijala).

Na temelju ovih karakterizacija, uzorci su sortirani prema svojim komponentama. Sedam vrsta polimera prema RIC sustavu (PET, PE-HD, PVC, PE-LD, PP, PS i ostali (7)), pri čemu je PS također sortiran prema gustoći na PS i EPS frakcije, PP prema tvrdoći (načinu uporabe) na fleksibilni i kruti PP, kao i ostali (7) na fleksibilni i kruti, zatim višeslojno pakiranje za tekućine (npr. Tetra Pak), papir, metali, staklo, tekstil, biootpad, anorganski otpad (poput kamenja), mješoviti materijali (proizvodi koji su napravljeni od više materijala koji se ne mogu lako odvojiti, poput pumpica za parfem i igračkica) i sitni ostaci koji se ne mogu klasificirati. Na taj

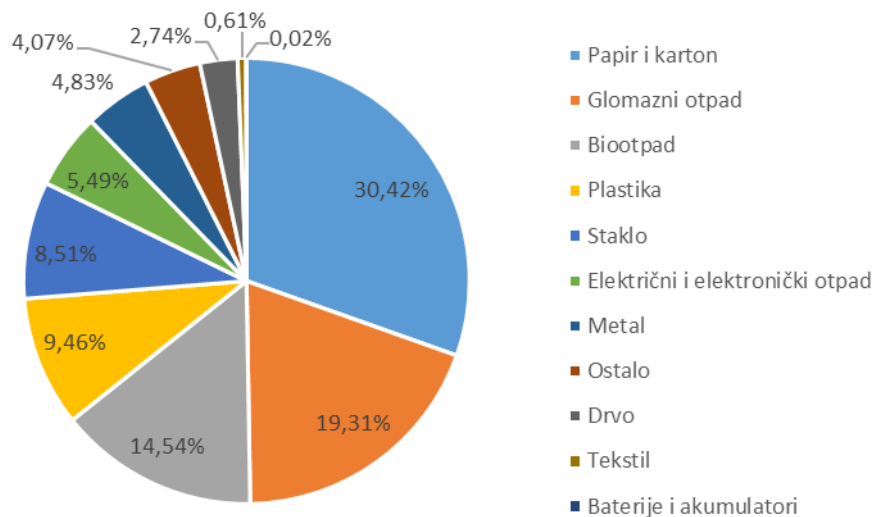
način bilo je moguće provesti daljnje laboratorijske analize pojedinačnih frakcija koje se mogu koristiti u uporabi, bilo materijalnoj ili energetske.

U situacijama gdje jednoznačna karakterizacija nije bila moguća korištenjem preliminarnih testova, korištena je FTIR spektroskopska analiza pomoću tehnike prigušene totalne refleksije (eng. *Attenuated Total Reflectance*, ATR) pomoću PerkinElmer Spectrum One analizatora. Metoda je opisana u prethodnom istraživanju [19]. Ista analiza provedena je i na polimernoj frakciji koja je klasificirana prema RIC sustavu kao ostalo (7) na unutarnje i vanjske slojeve uzoraka materijala kako bi se dodatno potvrdila ta klasifikacija, kao i procijenio sastav te frakcije, budući da su ti materijali sastavljeni od različitih slojeva.

Odvojeno sakupljeni komunalni plastični otpad (primarno odvajanje) sadržavao je PE-HD, PE-LD, PP, PS, EPS, PET, PVC, plastiku ostalo (7), tetrapak, papir, metal i sitnice (12 vrsta materijala). Plastični otpad preostao nakon sekundarnog odvajanja u prvoj tvrtki sastojao se od 16 vrsta materijala: PE-HD, PE-LD, PP, PS, EPS, PET, PVC, plastiku ostalo (7), tetrapak, papir, metal, sitnice, mješavinu materijala (plastika+metal), staklo, anorganske tvari i biootpad. Kod plastičnog otpada nakon sekundarne separacije druge tvrtke nađeno je 14 vrsta materijala: PE-HD, PE-LD, PP, PS, EPS, PET, PVC, platika ostalo (7), tetrapak, papir, metal, sitnice, mješavina tvari, tekstil.

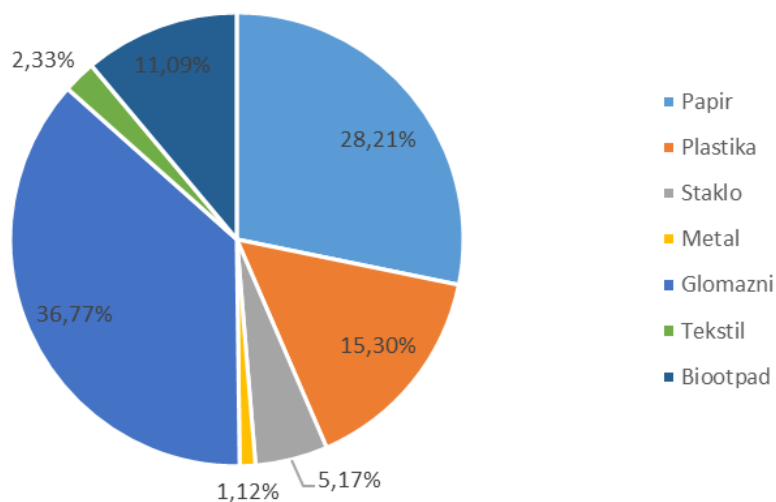
### **3.2. Priprema uzoraka za ispitivanja**

U Hrvatskoj je 2019. godine većinu sastava odvojeno sakupljenog komunalnog otpada činio papir i karton, glomazni otpad, biootpad i plastika u udjelu od približno 10% (slika 3.4).



Slika 3.4 Odvojeno sakupljeni komunalni otpad u 2019. godini u Hrvatskoj, po vrstama [29]

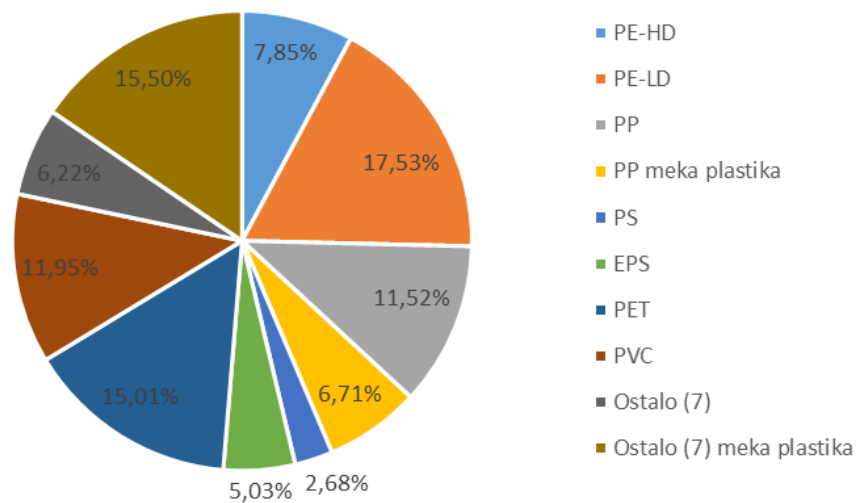
U Gradu Zagrebu i Zagrebačkoj županiji je u 2019. godini, također u većinskom udjelu odvojeno prikupljen papir, glomazni otpad i biootpad. No, udio odvojeno prikupljene plastike je bio veći od prosjeka Hrvatske te je iznosio 15% što predstavlja veći potencijal za reciklažu (slika 3.5) [29].



Slika 3.5 Odvojeno sakupljeni komunalni otpad u 2019. godini u Gradu Zagrebu i Zagrebačkoj županiji, po vrstama [29]

Količina plastičnog otpada sakupljenog primarnim odvajanjem u Gradu Zagrebu i Zagrebačkoj županiji iznosi 10.124 t [29]. Prema podacima iz izvješća [105], u Hrvatskoj se mehanički

reciklira oko 28% plastičnog otpada (sekundarno odvajanje), 5% se energetske oporabi (tercijarno odvajanje), a 67% završi na odlagalištu. Nakon sekundarnog odvajanja od strane tvrtki koje se bave gospodarenjem plastičnim otpadom, a prije tercijarnog odvajanja, ostaje količina od 7289 t (uzorkovana mehanički nerekiclabilna frakcija). Udio višeslojnoga plastičnoga otpada u mehanički nerekiclabilnoj frakciji iznosi 22% (slika 3.6), odnosno 1604 t. Slika 3.6 predstavlja rezultat provedene karakterizacije sastava plastičnog otpada nakon sekundarnog odvajanja, tj. mehanički nerekiclabilne frakcije.

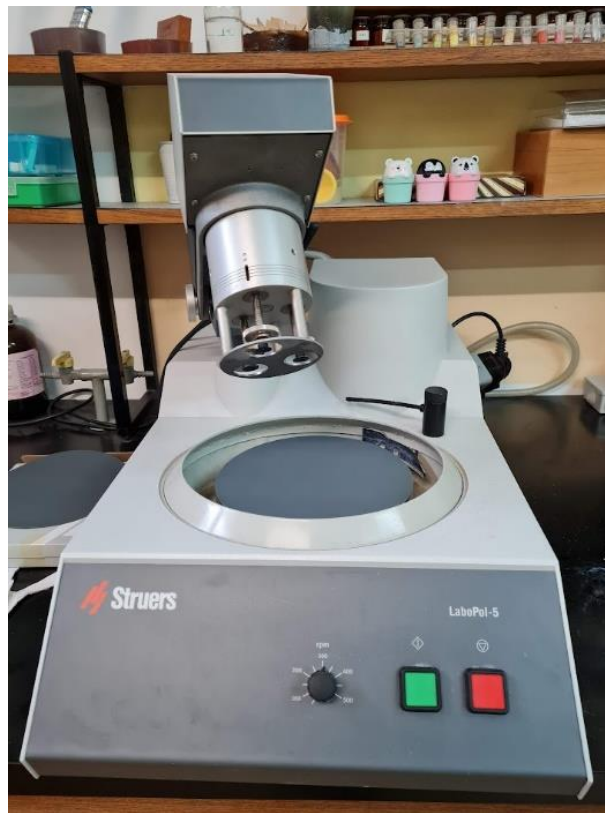


Slika 3.6 Ostatak nakon sekundarnog odvajanja odvojeno prikupljenog plastičnog otpada u Gradu Zagrebu i Zagrebačkoj županiji

Višeslojni plastični otpad iz mehanički nerekiclabilne frakcije plastičnoga otpada sastojao se od pakiranja s oznakom „ostalo (7)“ te je identificirano je 44 uzorka s ovom specifičnom oznakom. Prvo je bilo potrebno pripremiti uzorke višeslojnoga plastičnog otpada za analizu FTIR mikroskopijom. Priprema uzoraka provedena je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu (Zavod za materijale) u Laboratoriju za polimere i kompozite. Uzorci su bili očišćeni (isprani vodom i osušeni) i izrezani na dimenzije 1 x 3 cm. Zatim su bili pričvršćeni u metalne držače (Struers) i stavljeni u kalupe (Struers) pa preliveni epoksidnom smolom (EpoFix kit, Struers). Kad je epoksidna smola očvrstnula, takav se uzorak polirao na kotaču uređaja za brušenje Struers Labopol-5 (slika 3.7) koristeći različite gradacije (220, 500, 800, 1200, 2400 i



4000) brusnog papira sa silicijevim karbidom (Struers) uz dotok vode. Uzorak nakon poliranja prikazan je na slici 3.8.



Slika 3.7 Struers Labopol-5 uređaj za brušenje



Slika 3.8 Ispolirani uzorak višeslojnoga plastičnog otpada u epoksidnoj smoli



Nakon što je dobiven prosječan sastav višeslojnoga plastičnog otpada iz 44 uzorka (opis metode u potpoglavlju 3.3.1. *Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom u sprezi s mikroskopijom*), provedeno je usitnjavanje uzoraka kriomlinom Retsch CryoMill koristeći tekući dušik (slika 3.9). Kriomlin se nalazi na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju. Pojedine vrste polimera od kojih se sastoji mješavina višeslojnoga plastičnog otpada preuzete su od hrvatske tvrtke koja proizvodi višeslojnu plastičnu ambalažu za većinu hrvatskog, ali i dio inozemnog tržišta. Dostavljeni su pojedini slojevi ambalaže (polimera) u rolama prije spajanja (kaširanja, laminiranja) u višeslojni proizvod. Na taj način osiguran je sastav (aditivi, print) koji je što sličniji uzorkovanom višeslojnom plastičnom otpadu. Nakon kriomljevenja uzorci pojedinih ambalažnih slojeva (PE, PE+EVOH, PP, PET, PA, celuloza i aluminijski) prosijani su kroz inox mrežicu otvora 200  $\mu\text{m}$  i temeljito promiješani u masenom omjeru prema određenom sastavu višeslojnoga plastičnog otpada kako bi se mogli koristiti u preliminarnim ispitivanjima (posredna i neposredna analiza, kalorimetrija i termogravimetrija). Pripremom mješavine na ovaj način osiguran je jednaki sastav uzorka prilikom svakog ispitivanja.



Slika 3.9 Retsch Cryomill uređaj za kriomljevenje uzoraka

Kako bi se strojno usitnili uzorci otpadne plastike za eksperimente u laboratorijskom pirolitičkom reaktoru korišten je usitnjivač papira Peach PS500-95. Uzorci su bili usitnjeni na

trakice veličine 0,5 x 3 cm (slika 3.10). Također su korišteni pojedini polimeri za pripremu mješavine kako bi se osigurao jednaki sastav uzorka prilikom svakog eksperimenta.



Slika 3.10 Usitnjeni višeslojni plastični otpad

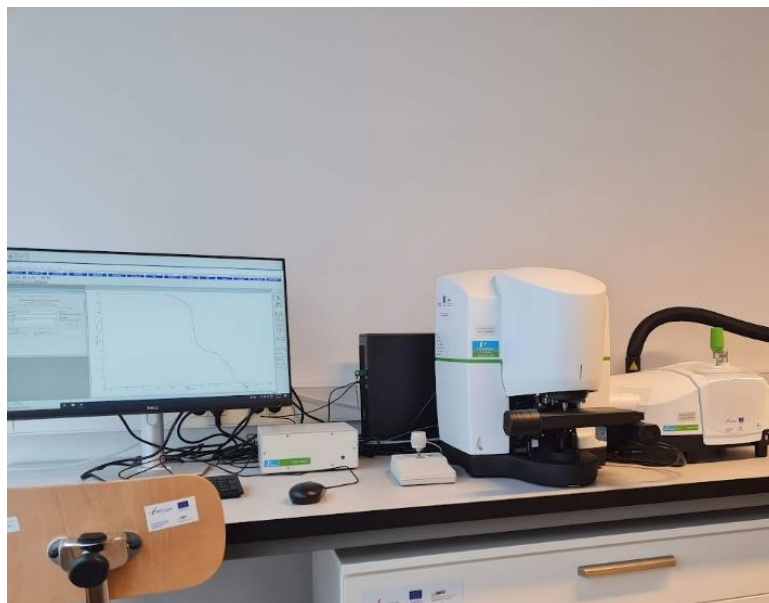
Katalizator koji sadrži  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na zeolitu pripremljen je miješanjem 39,6 g ZSM-5 zeolita (Grace), 25,1 g uree (Sigma-Aldrich) i 35,3 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) s 150 mL deionizirane vode. Urea i  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  najprije su otopljeni u deioniziranoj vodi, a zatim je u smjesu dodan ZSM-5. Suspenzija je miješana na sobnoj temperaturi 2 h i nakon toga u kupelji od silikonskog ulja zagrijana na 95 °C 12 h. Zatim je suspenzija ohlađena i centrifugirana da se odvoji tekuća faza. Krutina je isprana deioniziranom vodom da bi se uklonile neizreagirane kemikalije, sušena u pećnici na 60 °C tijekom 12 h i kalcinirana na zraku pomoću mufolne peći na 500 °C tijekom 5 sati.

### **3.3. Analitičke metode**

#### **3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom u sprezi s mikroskopijom**

Za snimanje uzoraka višeslojnoga plastičnog otpada u epoksidnoj smoli korišten je PerkinElmer Spectrum Two spektrofotometar (slika 3.11) s pomičnim ATR nastavkom koji sadrži

germanijev (Ge) kristal (slika 3.12). Mjerenja su obavljena na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu na Zavodu za organsku tehnologiju. Pripremljena 44 uzorka u epoksidnoj smoli bila su pričvršćena na predmetno stakalce ispod ATR nastavka kako je prikazano na slici 3.12.

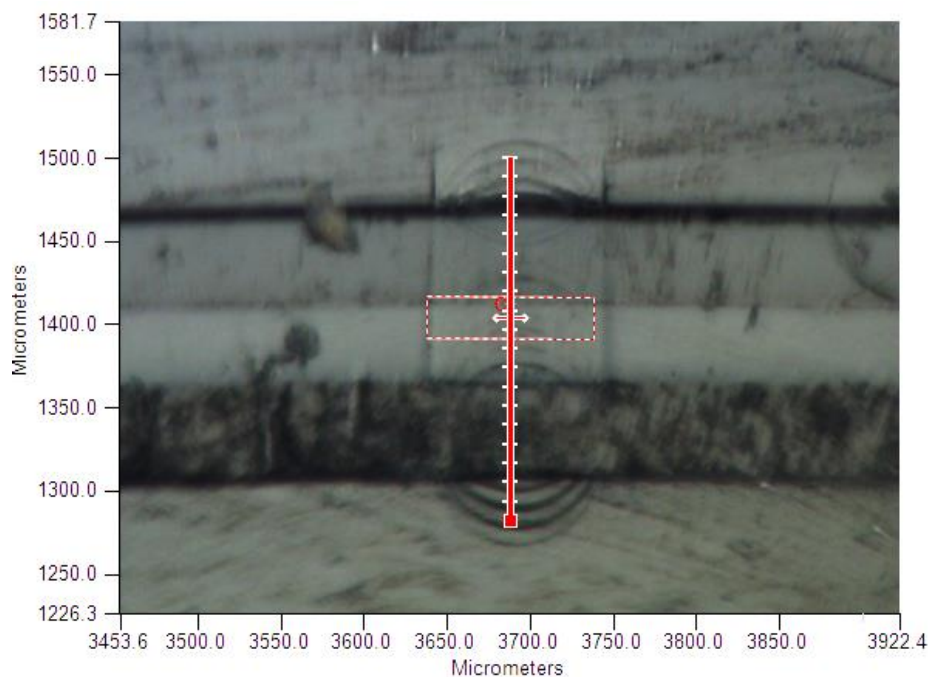


Slika 3.11 PerkinElmer Spectrum Two spektrofotometar s mikroskopom



Slika 3.12 ATR snimanje uzorka PerkinElmer Spectrum Two spektrofotometrom s mikroskopom

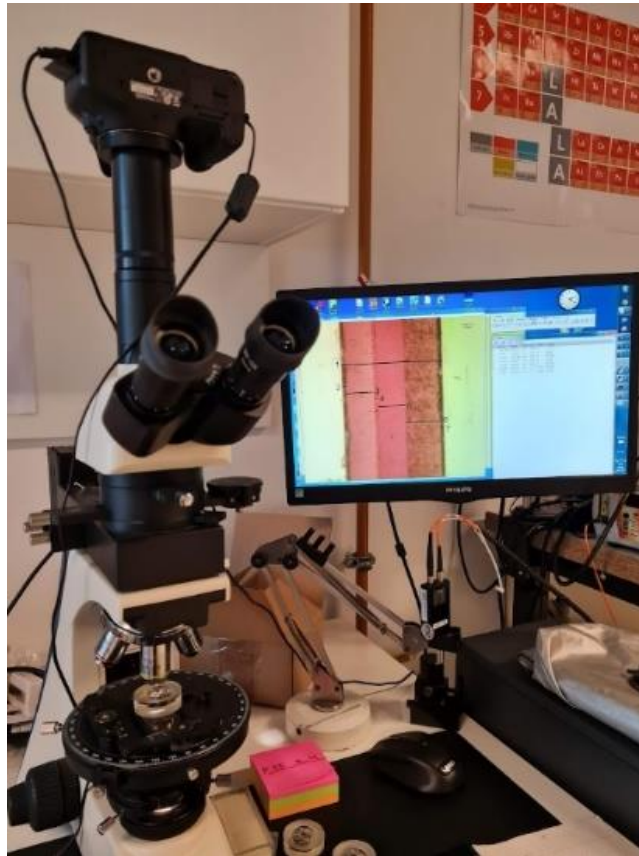
U daljnjem tekstu bit će opisan način na koji se određuje sastav pojedinog uzorka višeslojnoga plastičnog otpada. Za primjer je iz 44 ispitivana uzorka izdvojen troslojni uzorak koji se koristi kao ambalaža za zamrznutu hranu (ribu). Mikroskopom je pronađen poprečni presjek uzorka te je po pravocrtnoj putanji (eng. *line mapping*) pomičnim ATR nastavkom provedeno FTIR snimanje spektrograma u području valnih brojeva od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $750\text{ cm}^{-1}$ . Svako križanje okomite linije i vodoravne crte označava mjesto kontakta vrha ATR kristala i uzorka (slika 3.13).



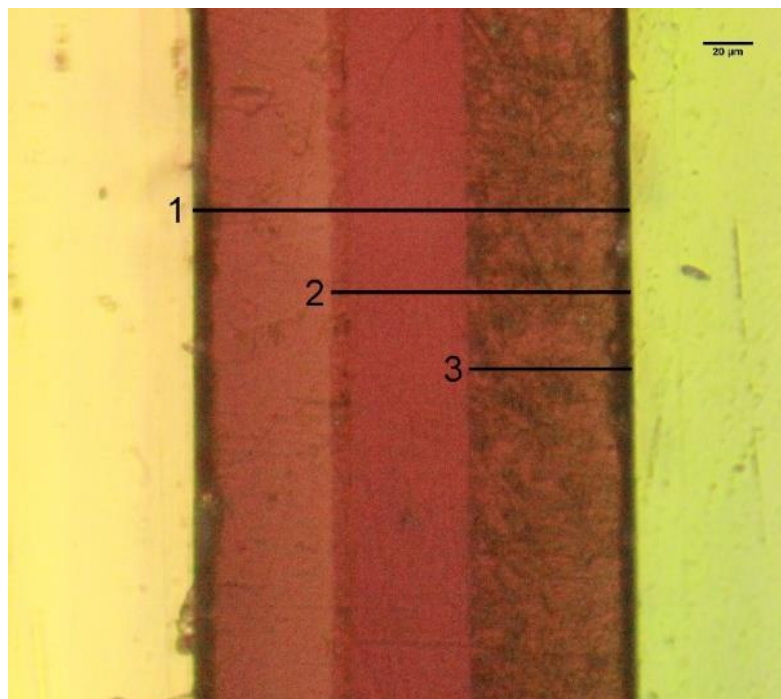
Slika 3.13 Poprečni presjek odabranog troslojnog uzorka otpadne plastike i otisci ATR kristala na površini uzorka napravljeni prilikom snimanja spektrograma

Kako bi se s preciznošću odredila debljina svakog sloja u pojedinom uzorku korišten je polarizacijski mikroskop BK-POL (slika 3.14) na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu na Zavodu za anorgansku tehnologiju. Na slici 3.15 je prikazan poprečni presjek odabranog troslojnog uzorka otpadne plastike pri povećanju od 20x.





Slika 3.14 BK-POL polarizacijski mikroskop



Slika 3.15 Poprečni presjek odabranog troslojnog uzorka otpadne plastike pri povećanju od 20x

U tablici 3.1 dan je primjer izračuna sastava odabranog troslojnog uzorka otpadne plastike na temelju debljina slojeva određenih pomoću polarizacijskog mikroskopa.

Tablica 3.1 Primjer izračuna sastava troslojnog uzorka otpadne plastike

Materijal	Debljina ( $\mu\text{m}$ )	Gustoća ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Sastav
PE-LD	65	0,93	$\frac{65 \mu\text{m} \cdot 0,93 \text{ g cm}^{-3}}{(65 \mu\text{m} \cdot 0,93 \text{ g cm}^{-3}) + (55 \mu\text{m} \cdot 1,13 \text{ g cm}^{-3}) + (55 \mu\text{m} \cdot 0,90 \text{ g cm}^{-3})}$ = 35,13%
PA	55	1,13	$\frac{55 \mu\text{m} \cdot 1,13 \text{ g cm}^{-3}}{(65 \mu\text{m} \cdot 0,93 \text{ g cm}^{-3}) + (55 \mu\text{m} \cdot 1,13 \text{ g cm}^{-3}) + (55 \mu\text{m} \cdot 0,90 \text{ g cm}^{-3})}$ = 36,11%
PP	55	0,9	$\frac{55 \mu\text{m} \cdot 0,90 \text{ g cm}^{-3}}{(65 \mu\text{m} \cdot 0,93 \text{ g cm}^{-3}) + (55 \mu\text{m} \cdot 1,13 \text{ g cm}^{-3}) + (55 \mu\text{m} \cdot 0,90 \text{ g cm}^{-3})}$ = 28,76%

U razmatranom primjeru (tablica 3.1), masa pojedinog materijala u pakiranju dobivena je množenjem s ukupnom masom pakiranja zamrznute hrane:

Masa materijala PE-LD u pakiranju:  $35,13\% \cdot 7,01 \text{ g} = 2,46 \text{ g}$

Masa materijala PA u pakiranju:  $36,11\% \cdot 7,01 \text{ g} = 2,53 \text{ g}$

Masa materijala PP u pakiranju:  $28,76\% \cdot 7,01 \text{ g} = 2,01 \text{ g}$

Prosječan sastav mješavine svih ispitivanih uzoraka pakiranja računao se na sljedeći način; zbrojene su mase pojedinog materijala u svim pakiranjima čime se dobila ukupna masa pojedinog materijala u mješavini višeslojnog plastičnog otpada. Dijeljenjem ukupne mase pojedinog materijala s masom mješavine višeslojnog plastičnog otpada dobiva se udio pojedinog materijala u mješavini.

### 3.3.2. Posredna i neposredna analiza sastava uzorka

Elementna (posredna) analiza je napravljena u Centralnom ispitnom laboratoriju (INA d.d.) prema ASTM D 5291:2021 metodi za sadržaj ugljika (C), vodika (H) i dušika (N), dok su za

određivanje klora (Cl) i sumpora (S) korištene metode ISO 15597:2001 i ASTM D 2622:2016. Neposredna analiza (sadržaj vlage, hlapivih tvari i pepela) odrađena je u Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju (HEP-Proizvodnja d.o.o.) prema HRN EN ISO 21660-3:2021, 22167:2021 i 21656:2021 metodama.

### **3.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija**

Morfologija pripremljenog katalizatora koji sadrži Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na ZSM-5 zeolitu analizirana je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa Tescan Vega 3 Easyprobe pri povećanju od 1000x. Uređaj se nalazi na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale. Elementarna analiza katalizatora provedena je pomoću detektora za energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (EDS) povezanog s Tescan Vega 3 Easyprobe pri radnom naponu ubrzanja od 20 kV.

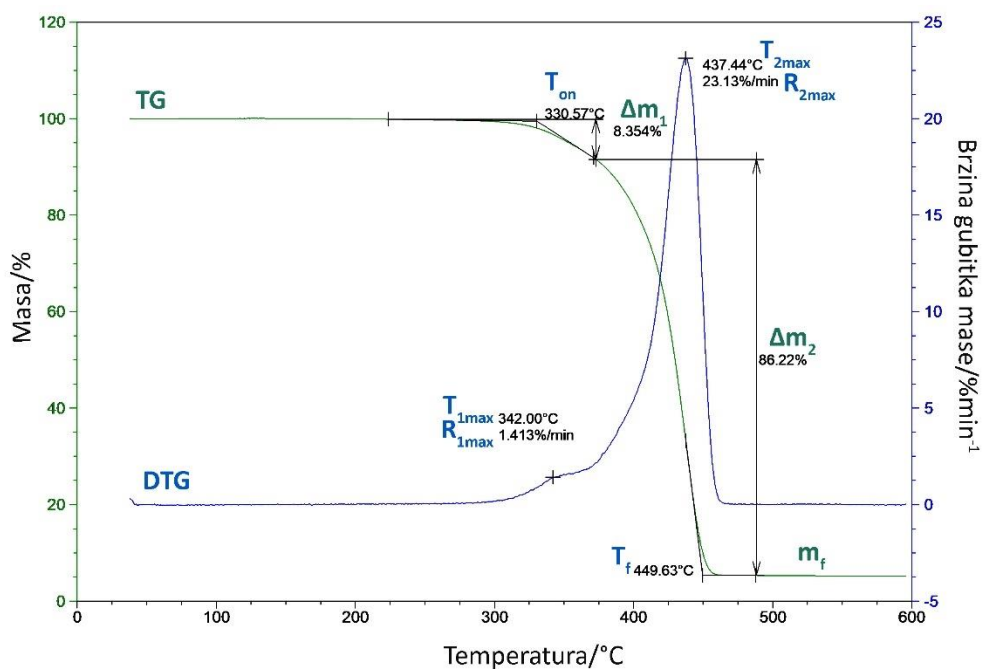
### **3.3.4. Termogravimetrija**

Toplinska razgradnja komponenti i mješavine višeslojnoga plastičnog otpada provedena je koristeći termogravimetrijski analizator Q500 (TA Instruments) prikazan na slici 3.16. Mjerenja su provedena na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju. Dinamička termogravimetrijska analiza provedena je u struji dušika ( $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) uz različite brzine zagrijavanja (5, 10, 15 i  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) pri minimalnoj temperaturi od  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  i maksimalnoj  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Masa uzoraka bila je 5 mg, a masa dodanog katalizatora 0,5 mg.



Slika 3.16 Termogravimetrijski analizator Q500

Dinamička termogravimetrijska razgradnja daje dvije krivulje; termogravimetrijsku (TG) krivulju i deriviranu termogravimetrijsku (DTG) krivulju. TG krivulja prikazuje odnos između temperature i gubitka mase uzorka, dok DTG krivulja prikazuje korelaciju između brzine gubitka mase uzorka i temperature.



Slika 3.17 Određivanje termogravimetrijskih parametara



Iz prikazanih TG i DTG krivulja na slici 3.17 mogu se odrediti sljedeći parametri:

- temperatura početka razgradnje, toplinska stabilnost ( $T_{on}$ , [°C])
- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{max}$ , [°C]) koja se javlja pri maksimumu DTG krivulje
- maksimalna brzina gubitka mase/razgradnje ( $R_{max}$ , [% min<sup>-1</sup>])
- temperatura kraja razgradnje ( $T_f$ , [°C])
- gubitak mase za pojedini stupanj razgradnje ( $\Delta m$ )
- ostatna masa, tj. ugljenizirani ostatak ( $m_f$ , [g])

Kada se proces toplinske razgradnje odvija u više stupnjeva, to se odražava na TG krivulji koja pokazuje jasne i nagle promjene mase odvojene intervalima konstantne mase. DTG krivulja također će pokazati višestruke maksimume. U takvim slučajevima posebno se analiziraju parametri svakog stupnja razgradnje.

### 3.3.5. Nuklearna magnetska rezonancija

Analiza nuklearnom magnetskom rezonancijom provedena je u Centralnom ispitnom laboratoriju (INA d.d.). Svi <sup>1</sup>H NMR spektri pirolitičkih produkata izmjereni su na Bruker Avance 300 NMR spektrometru (Massachusetts, US) na 300 MHz za <sup>1</sup>H i 75 MHz za <sup>13</sup>C pomoću C/H dvostruke 5 mm sonde. Analize su provedene na sobnoj temperaturi. <sup>1</sup>H NMR spektri su snimljeni u CDC1<sub>3</sub> (99,8%, Sigma-Aldrich, SAD). Zabilježeni su kemijski pomaci u odnosu na tetrametilsilan (TMS) korišten kao interni standard. Uvjeti mjerenja bili su: 32 skeniranja, 2 s odgode ponovnog ciklusa, 7,6 μs/2 duljine impulsa i 16K podataka u vremenskoj domeni.

### 3.3.6. Plinska kromatografija sa spektrometrom masa

#### *Mikroekstrakcija vršnih para na krutoj fazi*

Mikroekstrakcija omogućuje izolaciju isparljivih spojeva bez predobrade uzorka i tretiranje uzorka bez visokih temperatura i kemikalija. 1g uzorka se stavi u staklenu posudu od 15 mL. Posuda se hermetički zatvori teflonskom PTFE/silikon septom te postavi u vodenu kupelj (35 °C), a sadržaj u njoj se mješa upotrebom magnetske miješalice (Heidolph MR Her-Standard (100-1400 o/min) s termostatom Heidolph EKT 3001). Na slici 3.18 prikazana je korištena aparatura za mikroekstrakciju vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME). Prije upotrebe, a u skladu

s uputama proizvođača, sivo vlakno je kondicionirano 60 min na 270 °C. Nakon kondicioniranja, vlakno je odmah korišteno za ekstrakciju vršnih para uzoraka.



Slika 3.18 Aparatura za mikroekstrakciju vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME)

Preliminarnim istraživanjem utvrđeno je najpogodnije vlakno za ekstrakciju vršnih para uzoraka. Za adsorpciju vršnih para uzorka korišteno je sivo vlakno s ovojnicom divinilbenzen/karboksen/polidimetilsiloksan (DVB/CAR/PDMS) dužine 5 cm (Supelco Co., SAD) prikazano na slici 3.19.



Slika 3.19 Vlakno s ovojnicama DVB/CAR/PDMS (sivo vlakno)

Nakon kondicioniranja uzorka (15 min), SPME igla je postavljena u posudu, a vlakno se izvlači i njime se provodila ekstrakcija vršnih para u vremenu od 40 min. Nakon uzorkovanja, SPME

vlakno je vraćeno u iglu, izvučeno iz posude i odmah postavljeno u GC-MS injektor (250 °C, 7 min), gdje je provedena toplinska desorpcija ekstrahiranih spojeva izravno u GC kolonu.

### ***Vezani sustav plinska kromatografija-spektrometrija masa***

Analiza izoliranih isparljivih spojeva provedena je i spregnutom tehnikom plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS), koristeći plinski kromatograf (Agilent Technologies), model 8890A, u kombinaciji s Agilent Technologies masenim detektorom, model 5977E, spojenim na računalo (slika 3.20). Mjerenja su provedena na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu na Zavodu za prehrambenu tehnologiju i biotehnologiju.

Separacija komponenti provedena je na kapilarnoj koloni HP-5MS ((5% fenil)-metilpolisiloksan; 30 m × 0,25 mm; debljina sloja stacionarne faze 0,25 μm, J&W).



Slika 3.20 Vezani sustav plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS)

Korišteni uvjeti rada plinskog kromatografa za HP-5MS kolonu:

- temperaturni program kolone: 2 min izotermno na 70 °C, zatim porast temperature od 70 °C do 200 °C za 3 °C min<sup>-1</sup>,
- temperatura injektora: 250 °C,
- omjer cijepanja je 1 : 50,
- plin nositelj: helij s protokom 1 mL min<sup>-1</sup>.

Uvjeti rada spektrometra masa:

- energija ionizacije: 70 eV,
- temperatura ionskog izvora: 280 °C,
- interval snimanja masa: 30-350 masenih jedinica.

Za svaki analizirani uzorak, kao rezultat GC-MS analize dobiveni su sljedeći podaci:

- kromatogram ukupne ionske struje,
- naziv spoja ili spojeva čiji spektar ili spektri su najbližiji spektru nepoznate komponente pojedinog pika iz kromatograma ukupne ionske struje; sličnosti spektara koji se uspoređuju izraženi su vjerojatnošću u postocima,
- vrijeme zadržavanja pojedine komponente,
- relativni udio pojedine komponente izražen u postocima.

### **3.3.7. Kalorimetrija**

Ogrjevna vrijednost je količina topline koja se oslobađa pri potpunom izgaranju neke tvari. Na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu (Zavod za energetska postrojenja, energetiku i okoliš) ogrjevna vrijednost se ispituje u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo adijabatskim kalorimetrom IKA C 4000 A (slika 3.21). U laboratorijskim uvjetima se određuje gornja ogrjevna vrijednost, eng. *Higher Heating Value* (HHV) ili gross calorific value. Od plastičnog otpada se procesom pirolize mogu dobiti visokovrijedni produkti kao što su goriva i kemikalije.



Slika 3.21 Adijabatski kalorimetar IKA C 4000 A

Sat vremena prije početka provedbe ispitivanja otvoren je protok vode (2 L/min) temperature niže od 19 °C. Kako bi se odredio toplinski kapacitet sustava (količina topline koja je potrebna za porast temperature mjernog sustava za 1K), unutar kalorimetrijske bombe spaljena je referentna tvar, benzojeva kiselina poznate mase i ogrjevne vrijednosti. Toplinski kapacitet sustava (kalorimetra) računa se prema izrazu (10):

$$c = \frac{H_r \cdot m_r + Q}{\Delta T} \quad (10)$$

$c$  – toplinski kapacitet sustava, [J K<sup>-1</sup>]

$H_r$  – ogrjevna vrijednost referentne tvari, [J g<sup>-1</sup>]

$m_r$  – masa referentne tvari (benzojeva kiselina), [g]

$Q$  – zbroj svih količina vanjske energije (žica i konac), [J]

$\Delta T$  – mjereni temperaturni porast (razlika između konačne i početne očitane temperature na kalorimetru), [°C]

Uz poznatu vrijednost toplinskog kapaciteta sustava, moguće je izračunati ukupnu ogrjevnu vrijednost ispitivanog uzorka prema jednadžbi (11):

$$H_{uz} = \frac{c \cdot \Delta T - Q}{m_{uz}} \quad (11)$$

$H_{uz}$  – ukupna ogrjevna vrijednost ispitivanog uzorka, [J g<sup>-1</sup>]

$m_{uz}$  – masa ispitivanog uzorka, [g]

Procedura određivanja toplinskog kapaciteta sustava ( $c$ ) korištenjem kalorimetrije opisana je u nekoliko koraka.

Priprema uzorka benzojeve kiseline:

- Određivanje mase tablete benzojeve kiseline ( $m_r$ ).
- Postavljanje tablete u lončić na postolju, koje je pričvršćeno za jednu od elektroda. Elektrode su povezane putem žice za paljenje (nikl), koja je pričvršćena prstenovima na elektrodama. Na tu žicu je pričvršćen pamučni konac koji se spušta u lončić i izravno dodiruje uzorak, odnosno tabletu.

Priprema kalorimetrijske bombe:

- Spuštanje nosača s postoljem i elektrodama u tijelo bombe.
- Zatvaranje poklopca s navojem i zatezanje nepovratnog ventila.
- Punjenje kalorimetrijske bombe kisikom do tlaka od 30 bara.

Priprema vode u kalorimetrijskoj posudi:

- Ulijevanje točno određene mase vode (1800 g) zadane temperature (25°C) i uranjanje kalorimetrijske bombe u vodu
- Pokrivanje kalorimetrijske posude i početak ispitivanja.

Mjerenje temperature:

- Praćenje temperature vode unutar kalorimetrijske posude.
- Kada se postignu adijabatski uvjeti (nema izmjene topline), zvučni signal označava početak mjerenja.

Izgaranje uzorka:

- Pritisak tipke za paljenje pokreće izgaranje uzorka.
- Mjerenje porasta temperature vode i stabilizacija.

Očitavanje rezultata:

- Zapisivanje temperature prije izgaranja i promjene temperature tijekom izgaranja ( $\Delta T$ ).

Završetak ciklusa:

- Izvlačenje kalorimetrijske bombe iz vode.
- Otvaranje nepovratnog ventila radi izjednačavanja tlakova.

Izgaranje uzorka plastike:

- Određivanje mase plastike ( $m_{uz}$ ).
- Postavljanje uzorka plastike u lončić i provođenje istog postupka kao i za benzojevu kiselinu.

Ključno je održavati konstantne uvjete tijekom mjerenja kako bi rezultati bili pouzdani i usporedivi.

### 3.4. Eksperimentalni postav za pirolizu

Provedeni su eksperimenti termičke i katalitičke pirolize pripremljene mješavine otpadne višeslojne plastike pri različitim temperaturama katalitičke komore i različitim koncentracijama katalizatora. Cilj je bio ispitati utjecaj temperature i koncentracije katalizatora na prinos i kvalitetu pirolitičkih produkata. Plan eksperimenta je prikazan u tablici 3.2. Krajnja temperatura na koju je zagrijavan reaktor je bila ista kod svih eksperimenata (500 °C) kao i masa uzorka (mješavine), protok dušika i trajanje eksperimenta. Prvi eksperiment je proveden bez katalizatora (termička piroliza), a kod ostalih eksperimenata je varirana temperatura katalitičke komore (400 °C i 500 °C) i masena koncentracija katalizatora prema polimeru (10% i 15%). Masa uzorka mješavine otpadne plastike je iznosila 50 g, protok dušika je bio 60 mL min<sup>-1</sup> (isto kao kod provedenih termogravimetrijskih mjerenja), a masa katalizatora 5 g i 7,5 g. Mješavina je pripremljena s 35,6 g PE, 0,2 g EVOH, 4,9 g PP, 5,8 g PET, 1,7 g PA, 0,2 g celuloze i 1,6 g aluminijske folije.

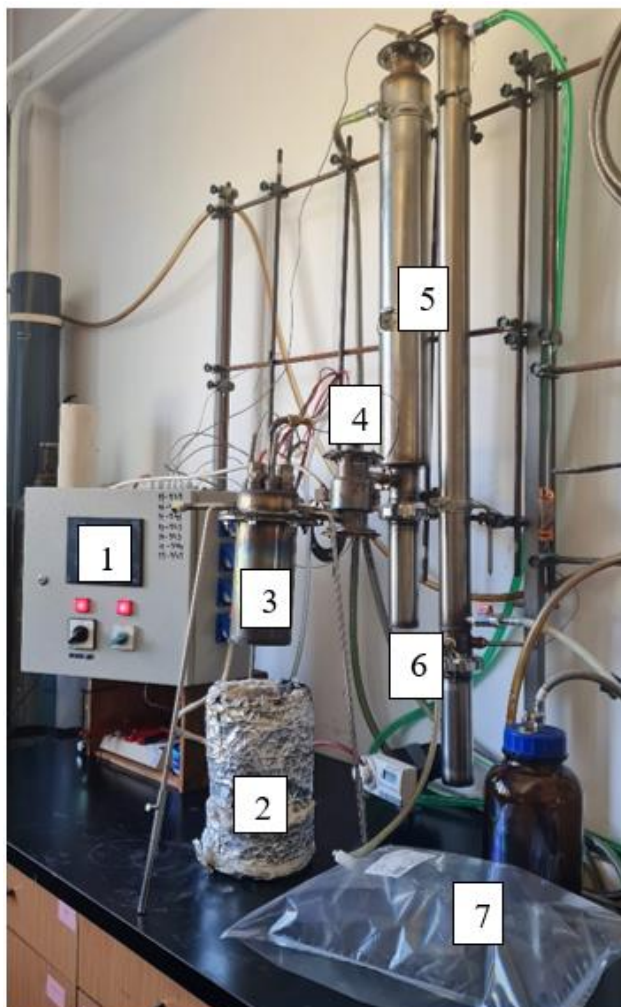
Tablica 3.2 Plan eksperimenata u laboratorijskom reaktoru

<b>Eksperiment</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Temperatura pirolitičkog reaktora/ °C			500		
Temperatura katalitičke komore/ °C	–	400	400	500	500
Masa katalizatora/ g	–	5	5	7,5	7,5
Masa uzorka/ g			50		
Protok dušika/ mL min <sup>-1</sup>			60		
Trajanje eksperimenta/ min			65		

Pirolitički postav s katalitičkom komorom prikazan je na slici 3.22. Ovaj laboratorijski postav nalazi se na Tehnološkom fakultetu u Banja Luci (Katedra za hemijsko inženjerstvo i tehnologije), a konstruirao ga je izv. prof. Saša Papuga. Tijekom provođenja istraživanja u ovom radu, na originalni postav za pirolizu nadograđena je katalitička komora s grijačima. Regulacija temperature provodila se s računala pomoću programskog paketa CX-Thermo (Omron) za automatizaciju i regulaciju sustava i termostata CelciuX EJ1N-TC4A-QQ (Omron) kojim su kontrolirani električni grijači korišteni za zagrijavanje pirolitičkog reaktora i katalitičke komore (1). Uzorak se zagrijavao u pirolitičkom reaktoru (2) do temperature od 270 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C min<sup>-1</sup> te je na toj temperaturi držan 20 minuta. Temperatura od 270 °C je odabrana jer viša od temperature taljenja svake polimerne komponente (potpoglavlje 2.2. *Materijali u višeslojnim plastičnim pakiranjima*), a niža od temperature početka razgradnje (potpoglavlje 4.1.4. *Termogravimetrija*). Nakon brojnih eksperimenata provedenih na ovom eksperimentalnom postavu, zaključeno je kako je taj korak potreban kako na dnu reaktora ne bi ostajala nerastaljena plastika. Nakon toga je nastavljeno zagrijavanje reaktora brzinom zagrijavanja od 10 °C min<sup>-1</sup> do temperature od 500 °C pri čemu je došlo do isparavanja tekućeg uzorka. Katalitička komora (4) u kojoj se nalazio sintetizirani katalizator, zeolit dopiran sa željezovim (III) oksidom, grijala se na temperaturu od 400 °C i 500 °C. Nakon što su pirolitičke pare prošle kroz katalitičku komoru, provelo se njihovo hlađenje u kondenzatorima (5) pri temperaturi od 23 °C (temperatura rashladne vode). Kondenzirani produkti sakupljali su se u metalne posude (6) pričvršćene ispod kondenzatora, a nekondenzirani produkti u Tedlar septa port vrećicu volumena 10 L (Agilent) namijenjenu za sakupljanje plinova (7). Na kraju eksperimenta izvagan je ostatak na dnu reaktora (ugljenizirani



ostatak i aluminijska folija) i kondenzirani produkti. Iz masene razlike uzorka, ostatka i kondenziranog produkta dobivena je masa nastalog nekondenziranog plina.



1. Razvodni ormar sa sustavom regulacije temperature
2. Termička izolacija
3. Pirolitički reaktor
4. Katalitička komora
5. Sustav za kondenzaciju pirolitičkih para
6. Posude za sakupljanje kondenzata
7. Vrećica za sakupljanje plinova

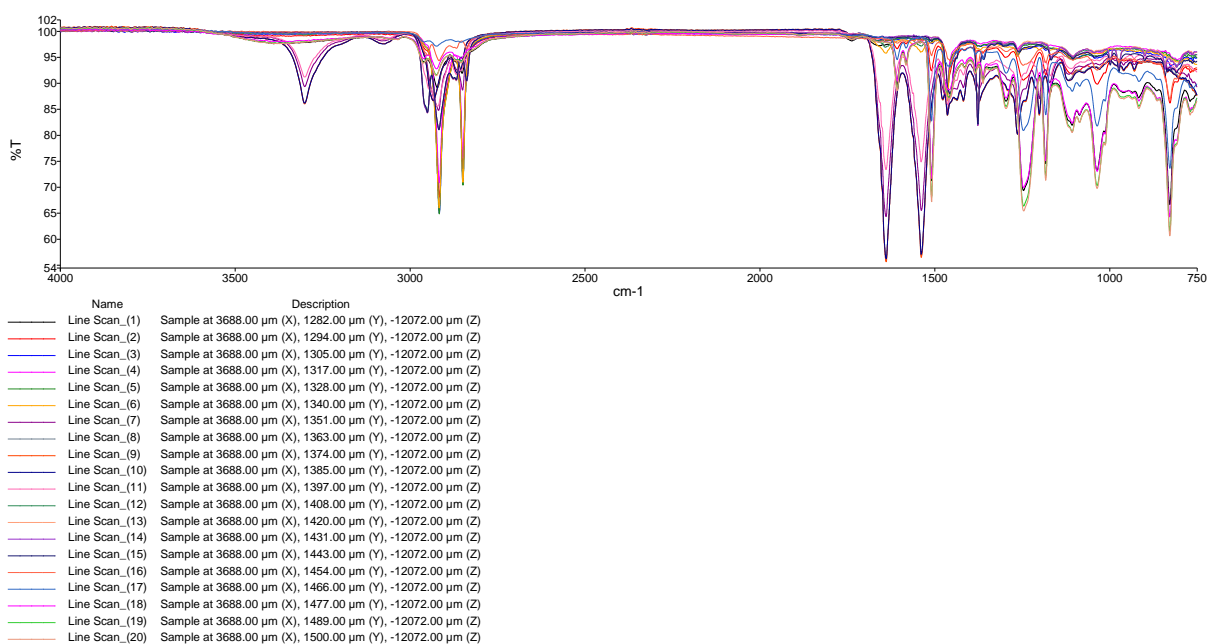
Slika 3.22 Pirolitički postav s katalitičkom komorom

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati preliminarnih ispitivanja za pirolizu u laboratorijskom reaktoru

#### 4.1.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom u sprezi s mikroskopijom

Rezultat snimanja odabranog uzorka sa slike 3.13 prikazan je na slici 4.1. Softverski program PerkinElmer Spectrum One korišten je za analizu snimljenih spektrograma.



Slika 4.1 FTIR spektrogrami poprečnog presjeka odabranog troslojnog uzorka otpadne plastike

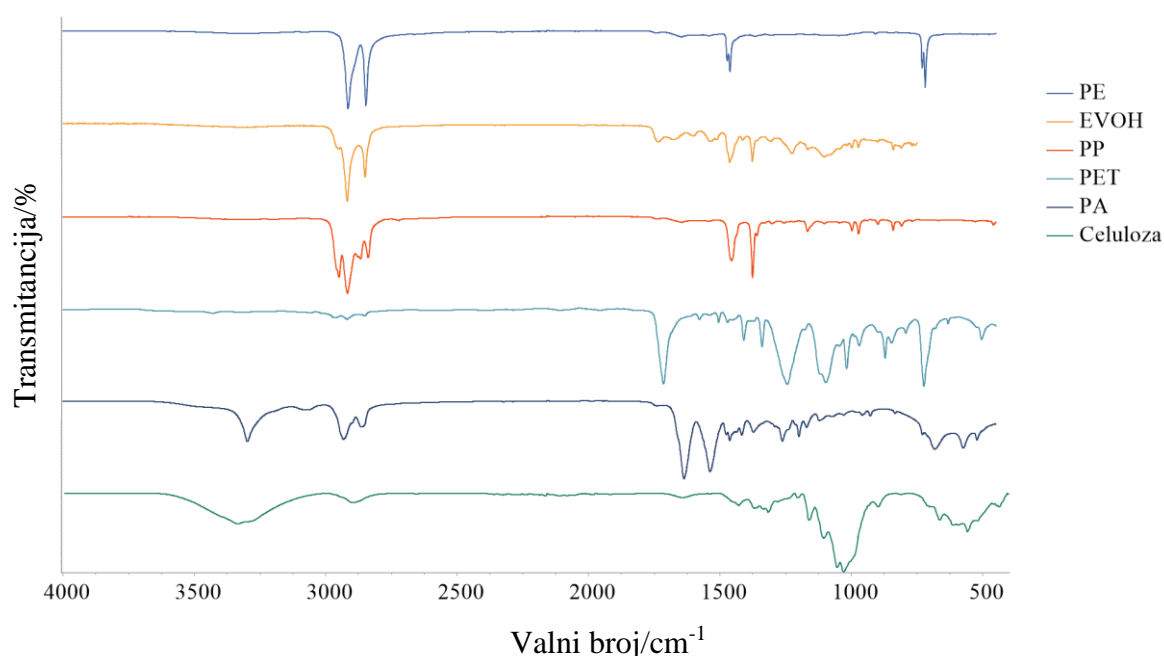
Na slici 4.1 vidljive su četiri vrste spektrograma. Jedan odgovara funkcionalnim kemijskim skupinama epoksidne smole (koja služi kao nosač uzorka), drugi skupinama polietilena niske gustoće, treći poliamida, a četvrti polipropilena. Ispitivani odabrani troslojni uzorak otpadne plastike koristi se kao ambalaža zamrznute hrane (ribe). Strana koja je u kontaktu s hranom sastoji se od polietilena, srednji sloj od poliamida, a vanjski od polipropilena. Većina preostalih uzoraka sastojala se od dva sloja (70%), a ostatak od tri sloja. Većina višeslojne plastike (VSP) korištena je kao ambalaža za hranu (86%), a ostatak kao ambalaža sredstava za čišćenje. Detaljne informacije o pripremljenim ispitivanim uzorcima dane su u tablici 4.1.

Tablica 4.1 Karakterizacija sastava višeslojnog plastičnog otpada

Br.	Unutra	$\mu\text{m}$	Sredina	$\mu\text{m}$	Izvana	$\mu\text{m}$	Pakiranje	Kategorije
1	PE-LD	112	–	–	PET	16	Kakao	Pića
2	PE-LD	55	Al	20	PET	15	Instant kava	
3	PE-LD	86	Al	16	PET	12	Kava A	
4	PE-LD	79	Al	12	PET	15	Kava B	
5	PE-LD	82	Al	15	PET	17	Kava C	
6	PE-LD	41	PET	18	PET	14	Pistacija	Grickalice i brza hrana
7	PE-LD	41	PET	18	PP	23	Kikiriki	
8	PE-LD	100	–	–	PET	15	Griz	
9	PE-LD	44	–	–	PP	21	Corn flakes	
10	PE-LD	16	PE-LD	26	PET	22	Tortilla wraps	
11	PE-LD	62	–	–	PET	16	Čokolada u prahu	
12	PE-LD	82	–	–	PET	19	Riba A	Smrzuta hrana
13	PE-LD	65	PA	55	PP	55	Riba B prozirno	
14	PE-LD	99	–	–	PA	18	Riba B print	
15	PE-LD	69	–	–	PP	24	Cordon bleu	
16	PE-LD	63	–	–	PP	43	Pileći medaljoni	
17	PE-LD	57	–	–	PET	12	Quinoa	
18	PE-LD	57	–	–	PET	12	Žute mahune	
19	PE-LD	57	–	–	PET	12	Zelene mahune	
20	PP	46	–	–	PA	21	Svježa tjestenina	
21	PE-LD	42	PA	36	PE-LD	28	Slanina	
22	PE-LD	28	–	–	PET	17	Svježe meso gornja folija	
23	PE-LD	209	–	–	PET	16	Svježe meso posuda	
24	PE-LD	28	PE-LD	33	PET	17	Salama gornja folija	
25	PE-LD	255	–	–	PET	50	Salama posuda	
26	PE-LD	76	–	–	PA	20	Svježe meso prozirna folija	
27	PE-LD	47	–	–	PET	41	Grana padano sir	
28	PP	30	–	–	PE-HD	70	Leća	Povrće i voće
29	PE-LD	46	–	–	PP	27	Grah	
30	PE-LD	128	–	–	PA	22	Riža	
31	PE-LD	48	–	–	PP	23	Krumpir etiketa	
32	PE-LD	23	–	–	PP	44	Naranča etiketa	
33	PE-LD	65	EVOH	26	PP	20	Grožđice	
34	PE-LD	119	–	–	PET	14	Hrana za pse	Hrana za ljubimce
35	PE-LD	68	–	–	PP	26	Hrana za mačke	
36	PE-LD	63	–	–	PET	17	Šećer	Začini
37	PE-LD	64	–	–	PP	25	Sol	
38	PE-LD	70	Al	15	PP	20	Origano	
39	PE-LD	156	–	–	PET	14	Tekući sapun	Sredstva za čišćenje
40	PE-HD	112	Al	14	PE-HD	16	Balzam za kosu	
41	PE-LD	66	–	–	PP	32	Deterdžent za rublje	
42	PE-LD	55	–	–	PET	14	Vlažne maramice A	
43	PE-LD	48	–	–	PET	16	Vlažne maramice B	
44	PE-LD	79	–	–	PET	18	Vlažne maramice C	

Prosječni sastav toka VSPO dobiven je izračunavanjem udjela svakog materijala u pojedinom uzorku na temelju čega je uprosječivanjem svih udjela materijala dobiven sastav mješavine 44 ispitivana uzorka. Postupak izračuna je opisan u potpoglavlju 3.3.1. *Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom u sprezi s mikroskopijom.*

Prosječni tok VSPO (mješavina 44 ispitivana uzorka) sadrži 71,2% polietilena (PE), 0,4%, etilen/vinil-alkohola (EVOH), 9,7% polipropilena (PP), 11,6% poli(etilen-tereftalata) (PET), 3,4% poliamida (PA), 0,5% celuloze i 3,3% aluminijska. Karakteristični FTIR spektrogrami materijala nađenih u VSPO u području valnih brojeva od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  prikazani su na slici 4.2. Interpretacija najznačajnijih vibracijskih vrpca je dana u tablici 4.2.



Slika 4.2 FTIR spektrogrami materijala VSP otpada

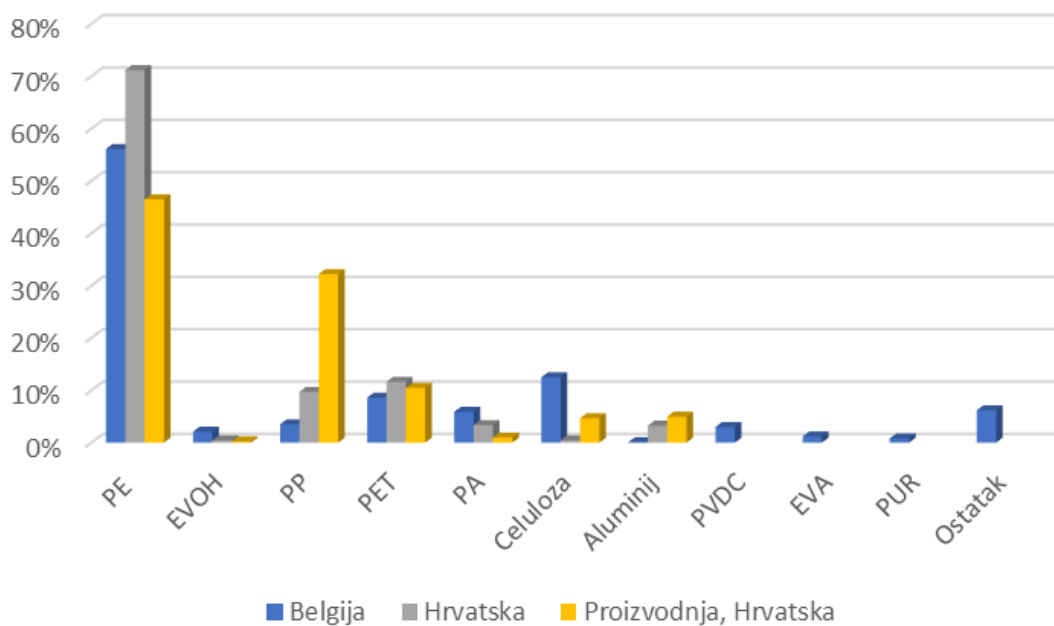
Tablica 4.2 Identifikacija FTIR spektrograma karakterističnih funkcionalnih skupina materijala VSP otpada

Materijal	Valni broj, $\text{cm}^{-1}$	Vibracijska vrpca	Oznaka
Polietilen [188]	2916	C-H istezanja, asim.	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$
	2848	C-H istezanja, sim.	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$
$-\text{[CH}_2-\text{CH}_2]_n-$	719	C-H savijanja u ravnini	$\rho(\text{CH}_2)$

<b>Etilen/vinil-alkohol</b>			
[188]	2918	C-H istezanja, asim.	$\nu(\text{CH}_2)\text{as}$
	2850	C-H istezanja, sim.	$\nu(\text{CH}_2)\text{s}$
	1463	C-H savijanja, asim.	$\delta(\text{CH}_3)\text{as}$
$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_m-[-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-]_n$	1376	C-H savijanja, sim.	$\delta(\text{CH}_3)\text{s}$
	1226		
	1103	C-O istezanja	$\nu(\text{C-O})$
<b>Polipropilen [188]</b>			
	2951	C-H istezanja, asim.	$\nu(\text{CH}_3)\text{as}$
	2917	C-H istezanja, asim.	$\nu(\text{CH}_2)\text{as}$
	2869		
	2838	C-H istezanja, sim.	$\nu(\text{CH}_2)\text{s}$
	1456	C-H savijanja, asim.	$\delta(\text{CH}_3)\text{as}$
	1376	C-H savijanja, sim.	$\delta(\text{CH}_3)\text{s}$
$[-\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-]$	1167		
	997		
	973	Razna $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$ , i C-H savijanja	$\omega$ , $\tau$ , $r$ , $\nu$
	841	izvan ravnine, C-C istezanja	
	809		
	1103		
<b>Poli(etilen-tereftalat)</b>			
[189]	2968	C-H istezanja, asim.	$\nu(\text{CH}_2)\text{as}$
	2919	C-H istezanja, asim.	$\nu(\text{CH}_2)\text{as}$
	2850	C-H istezanja, sim.	$\nu(\text{CH}_2)\text{s}$
	1715	C=O istezanja	$\nu(\text{COOH})$
	1578	C=C istezanja	$\nu(\text{aromatski prsten})$
$[-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-]_n$	1505		
	1409	C-O istezanja	$\nu$ , $\delta$
	1340		
	1243	C-O-C istezanja, asim.	$\nu(\text{C-O-C})\text{as}$
	1097		$\delta(\text{aromatski prsten})$
	872	C-H savijanja	$r(\text{CH}_2)$
	723	C-H savijanja u ravnini	
<b>Poliamid [190]</b>			
	3258	N-H istezanja	$\nu(\text{N-H})$
	2932	C-H istezanja, asim.	$\nu(\text{CH}_2)\text{as}$
	2862	C-H istezanja, sim.	$\nu(\text{CH}_2)\text{s}$
$[-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-]_n$	1636	C=O istezanja i N-H savijanja	$\nu(\text{amid I})$
	1537	C-N istezanja i N-H savijanja	$\nu(\text{amid II})$
	1463	N-H savijanja, C-C istezanja, C=O savijanja	$\nu$ , $\delta(\text{amid III})$
<b>Celuloza [191]</b>			
	3334	O-H istezanja	$\nu(\text{O-H})$
	2897	C-H istezanja	$\nu(\text{glukoza})$
$[-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2-]_n$	1428	O-H savijanja	$\delta(\text{O-H})$
	1368	C-H savijanja	$\delta(\text{glukoza})$
	1316	O-H savijanja	$\delta(\text{O-H})$
	1029	C-O istezanja	$\nu(\text{C-O})$
	898	C-O-C istezanja	$\nu(\text{C-O-C})$

$\nu$  = vibracije istezanja;  $r$  = savijanje u ravnini;  $\delta$  = savijanje ( $\omega$  = savijanje izvan ravnine,  $\tau$  = uvijanje)

Dobiveni rezultati uspoređeni su s prosječnim otpadnim tokom VSP u Belgiji [192] i prosječnim sastavom materijala korištenih u godišnjoj proizvodnji VSP u hrvatskoj tvrtki koja proizvodi višeslojnu plastičnu ambalažu za većinu hrvatskog tržišta i dio inozemnog. Na slici 4.3 vidljivo je kako su VSPO tokovi Hrvatske i Belgije (obje zemlje EU) slični. Godišnja proizvodnja hrvatskog VSPA postrojenja uzeta je u obzir budući da se ambalaža hrane obično baca odmah nakon otvaranja, zbog čega je vrlo vjerojatno da će brzo završiti u otpadu. Najveća razlika u sastavu između proizvodnje VSP i otpadnih tokova vidljiva je u udjelu PP (slika 4.3).



Slika 4.3 Usporedba VSPO tokova otpada u Belgiji, Hrvatskoj i VSPA proizvodnje u Hrvatskoj

#### 4.1.2. Posredna i neposredna analiza sastava uzorka

Kriomljeveni uzorak mješavine VSPO je analiziran i rezultati su prikazani u tablici 4.3. Elementna analiza pokazuje kako se smjesa prvenstveno sastoji od ugljika i vodika. Ovi rezultati sugeriraju da ispitivana mješavina sadrži veliku količinu prekursora ugljika, što pogoduje procesu konverzije otpada u gorivo. Količina prisutnog dušika, sumpora i klora bila je niska, ograničavajući mogućnost stvaranja toksičnih spojeva poput dušikovih oksida, sumpornog dioksida ili klorovodične kiseline koja je korozivna za opremu [193]. Mješavina ima nizak udio vlage, relativno visok postotak hlapljivih tvari i niski pepeo i fiksni ugljik. Nastajanje kondenzabilnih produkata često je pospješeno visokim sadržajem hlapljivih tvari

[194], dok se očekivani prinos čvrstog ostatka može povezati sa sadržajem vezanog ugljika [195].

Tablica 4.3 Neposredna i posredna analiza VSPO uzorka

Neposredna analiza (mas.%)				Elementna analiza (mas.%)				
Vlaga	Hlapive tvari	Pepeo	Fiksni ugljik	C	H	N	S	Cl
0,31	90,37	5,37	3,95	79,1	13,0	0,4	3E-04	4E-03

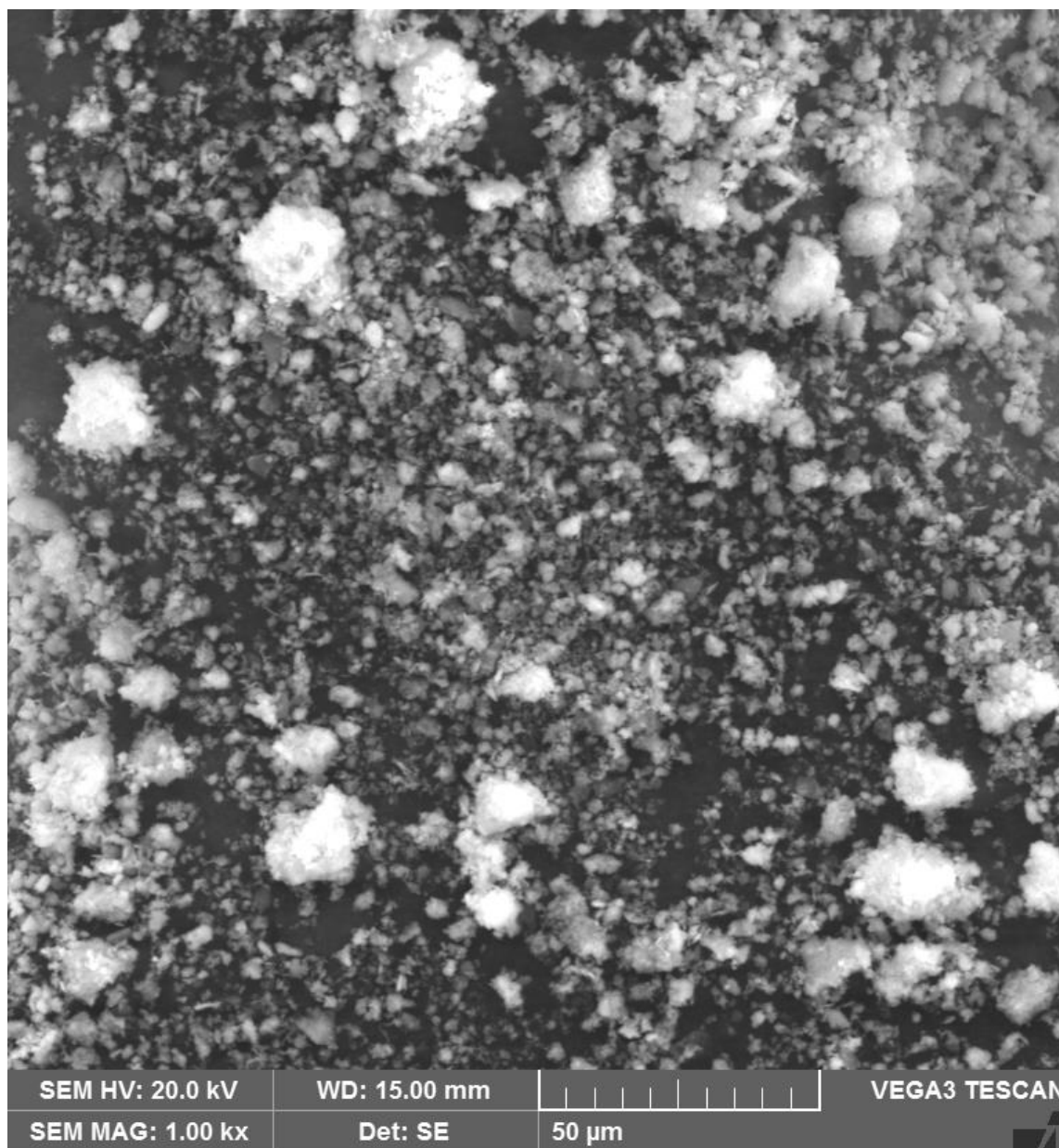
### 4.1.3. Karakterizacija katalizatora

ZSM-5 katalizator, karakteriziran kristalnom strukturom MFI (Mobil Five), korišten je kao nosač za Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a njegova kemijska i fizikalna svojstva prikazana su u tablici 4.4. Procijenjeni omjer SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u ZSM-5 iznosi 4,07. Omjer SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je nizak što ukazuje na visoku kiselost zeolita. Kiselost zeolita određuje se prisutnošću Brönstedovih kiselinskih mjesta, koja su odgovorna za katalitičku aktivnost zeolita. Niža kiselost rezultira nižom konverzijom polimera [148]. Veličina kristalne jedinične ćelije varira između 25 i 50 što odgovara veličinama pora između 2,5 i 5 nm. Površinsko područje (eng. *surface area*) iznosi 135 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, a prosječna veličina čestice 82 μm.

Tablica 4.4 Kemijska i fizikalna karakterizacija nemodificiranog komercijalnog ZSM-5 zeolita dobivenog od proizvođača (Grace)

Kemijska analiza induktivno spregnutom plazmom (ICP)			
<b>SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> omjer</b>			4,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		mas.%	25,5
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		mas.%	0,01
MgO		mas.%	0,04
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>		mas.%	12,9
Na <sub>2</sub> O		mas.%	0,23
SO <sub>4</sub>		mas.%	0,09
Fizikalne karakteristike			
Temperatura isparavanja (950 °C)		%	7,8
Površinsko područje (ZSA+MSA)		m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	135
Zeolit (ZSA, kvadratni oblik)		m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	110
Matrica (MSA, dijamantni oblik)		m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	25
Prosječna nasipna gustoća		g cm <sup>-3</sup>	na
Prosječna veličina čestice		μm	82

Na slici 4.4 prikazan je katalizator snimljen pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa pri povećanju od 1000x. EDS detektorom identificirani su elementi u pojedinim točkama. Najzastupljeniji elementi su kisik, silicij i aluminij u masenim udjelima od  $\approx 57\%$ ,  $28\%$  i  $12\%$ , a nađeni su i ostali elementi u manjim udjelima među kojima su fosfor, dušik i ugljik te željezo u udjelu od 2%. Dobiveni rezultati su u skladu s kemijskom karakterizacijom dobivenom od proizvođača zeolita (Grace). Dušik i ugljik su zaostali nakon pripreme katalizatora prilikom koje je korištena urea.



Slika 4.4 Katalizator pri povećanju od 1000x



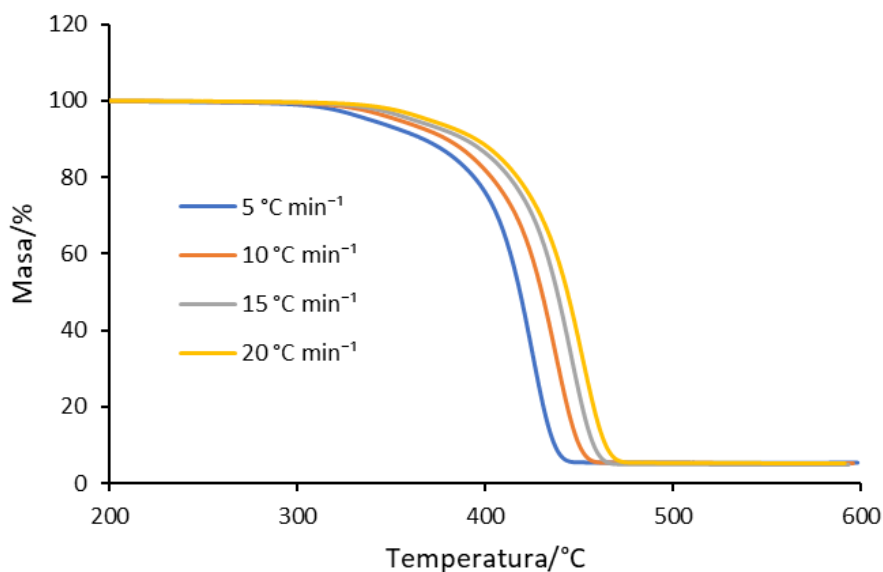
#### 4.1.4. Termogravimetrija

Na sljedećim slikama prikazane su termogravimetrijske krivulje (gubitak mase), TG, i derivirane termogravimetrijske krivulje (brzina gubitka mase), DTG, za ispitivane uzorke pri 5, 10, 15 i 20 °C min<sup>-1</sup>. Masa svakog od uzoraka bila je 5 mg, a masa katalizatora dodanog u mješavinu 0,5 mg. Termogravimetrijski parametri svakog uzorka prikazani su u tablici 4.5., a TG krivulje VSPO na slici 4.5. Prema Vyazovkinu i sur. [16], svaki vrh ili rame označava najmanje jedan stupanj reakcije. Na slici 4.6 prvo se pojavljuje rame između 320 °C i 380 °C, a drugi veliki vrh između 380 °C i 480 °C. Stoga ispitivanje podataka implicira da se uzorak VSP mješavine otpada (71,2% polietilena (PE), 0,4%, etilen/vinil-alkohola (EVOH), 9,7% polipropilena (PP), 11,6% poli(etilen-tereftalata) (PET), 3,4% poliamida (PA), 0,5% celuloze i 3,3% aluminija) vjerojatno razgrađuje u dva koraka (slika 4.6).

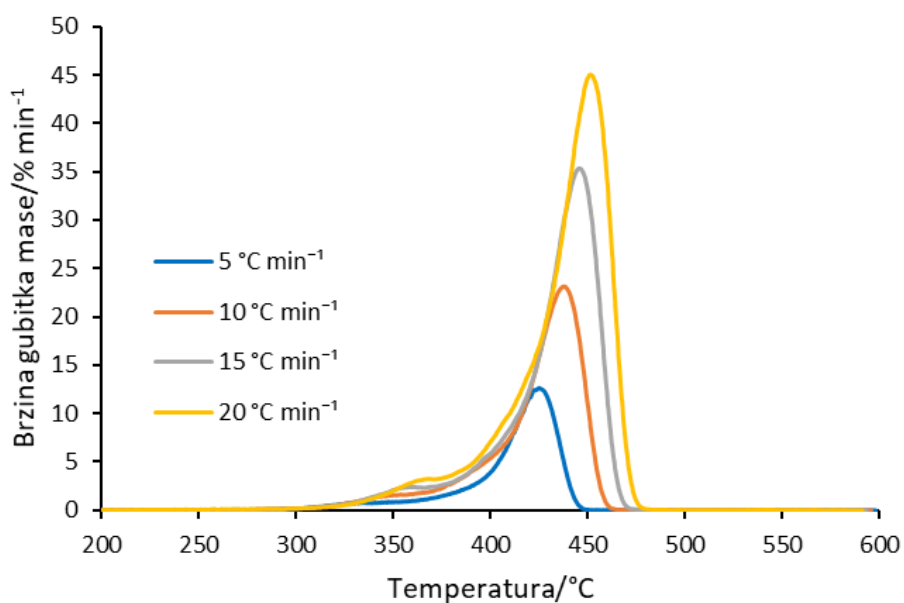
Tablica 4.5 Termogravimetrijski parametri ispitivanih uzoraka pri 10 °C min<sup>-1</sup>

Uzorak	$T_{on}/^{\circ}C$	$T_1/^{\circ}C$	$R_1/\% \text{ min}^{-1}$	$T_2/^{\circ}C$	$R_2/\% \text{ min}^{-1}$	$T_f/^{\circ}C$	$m_f/\%$
PE	411	–	–	443	30,64	453	0,62
PE+EVOH	326	340	3,09	443	32,19	453	3,27
PP	401	–	–	428	33,78	439	3,90
PET	370	–	–	400	21,15	418	9,01
PA	376	–	–	411	21,91	425	7,51
Celuloza	270	–	–	323	13,01	336	23,44
Mix	331	342	1,41	437	23,13	450	5,20
Mix+katalizator	330	346	1,25	435	20,73	447	14,83

$T_{on}$  = Temperatura početka razgradnje, toplinska stabilnost;  $T_1$  = Temperatura prvog vrha;  $R_1$  = Maksimalna brzina gubitka mase prvog vrha;  $T_2$  = Temperatura drugog vrha;  $R_2$  = Maksimalna brzina gubitka mase drugog vrha;  $T_f$  = Temperatura kraja razgradnje;  $m_f$  = ostatna masa



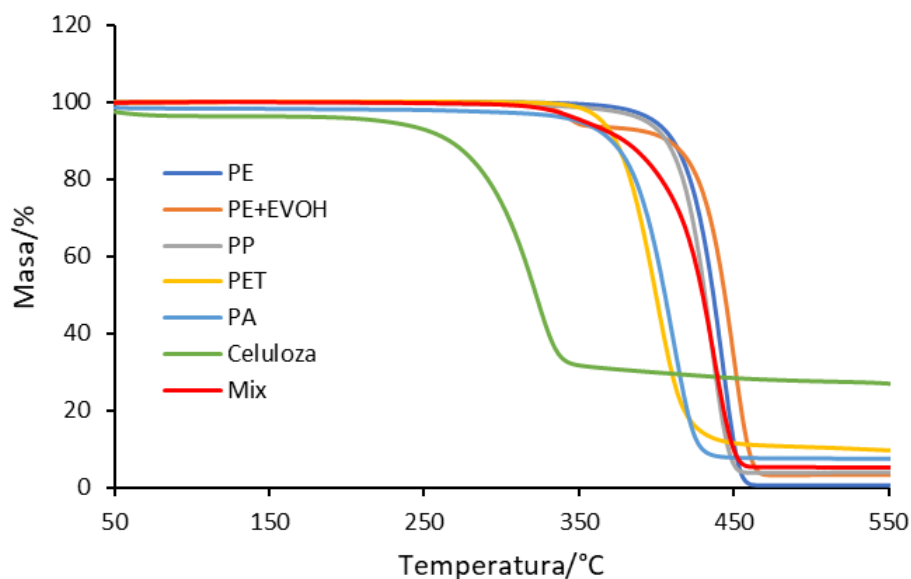
Slika 4.5 TG krivulje za VSPO pri 5, 10, 15 i 20 °C min<sup>-1</sup>



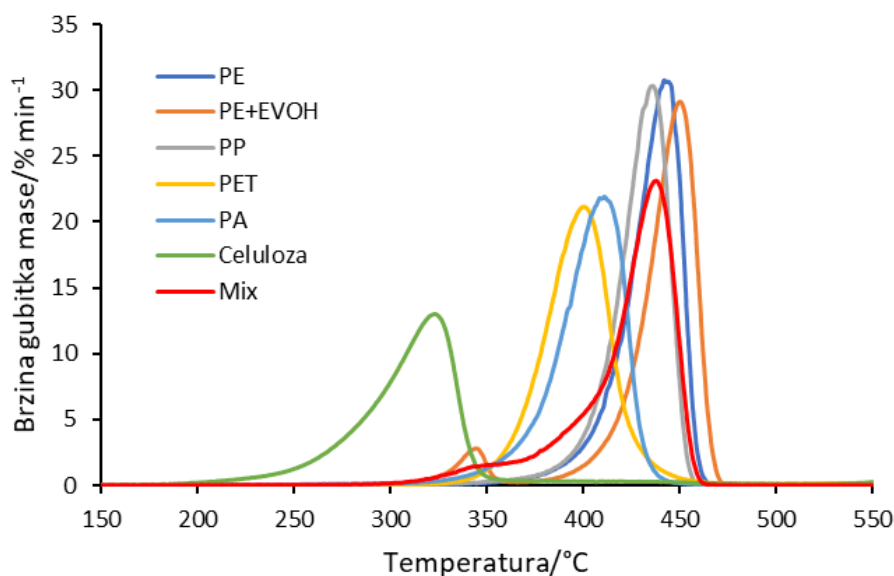
Slika 4.6 DTG krivulje za VSPO pri 5, 10, 15 i 20 °C min<sup>-1</sup>

Na slici 4.7 i slici 4.8 termogravimetrijske i derivirane termogravimetrijske krivulje za pojedinačne uzorke i smjesu uspoređene su pri 10 °C min<sup>-1</sup>. Pojedinačni uzorak koji je sadržavao EVOH dobiven je kao PE+EVOH (95% : 5%). Termogravimetrijska mjerenja aluminijske su provedena jer mu je talište 660 °C [196]. Uzorci PET, PA i papir imaju veći udio ostatne mase (slika 4.7) jer imaju atome kisika u svojoj strukturi [197]. S druge strane, PE i PP,

imaju vrlo malu količinu krutog ostatka, praktično se razgrađuju bez ostatka. Ostatna masa VSP mješavine predstavlja prosječnu vrijednost čvrstih ostataka svih prisutnih komponenti. Prvo vidljivo rame u smjesi odgovara maksimalnoj temperaturi razgradnje papira i blizu je temperature razgradnje EVOH-a (slika 4.8 i tablica 4.5). Međutim, oblik ramena je promijenjen (smanjen) što ukazuje na promjenu mehanizma razgradnje. PE je prisutan u najvećem udjelu u smjesi s početnom temperaturom razgradnje od 411 °C i maksimalnom temperaturom razgradnje od 443 °C. Međutim, zbog interakcije s drugim polimerima u smjesi koji imaju nižu toplinsku stabilnost (slika 4.8 i tablica 4.5), početna temperatura i maksimalna temperatura razgradnje smjese pomaknule su se prema nižim temperaturama od 331 °C i 437 °C. Stoga je toplinska razgradnja PE-a donekle ubrzana tijekom pirolize ispitivane mješavine.

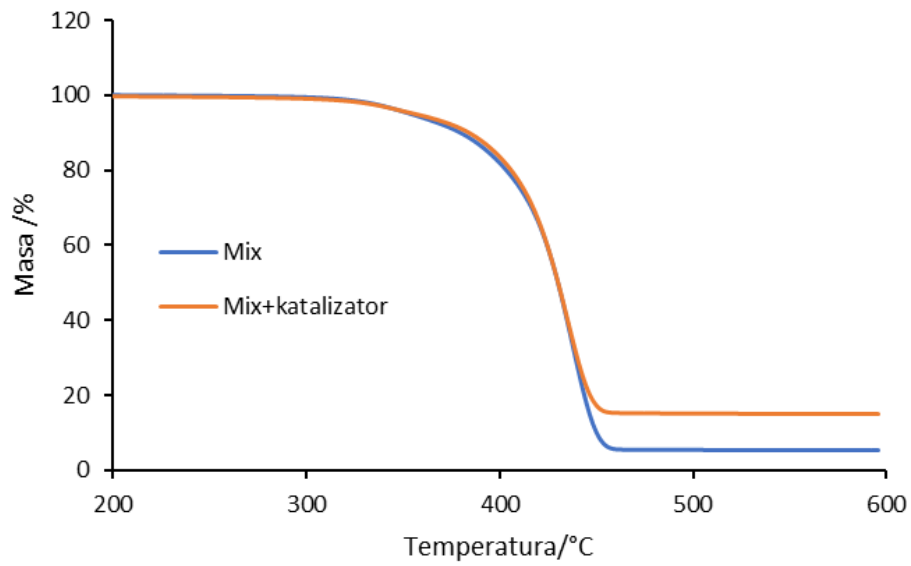


Slika 4.7 TG krivulje za pojedinačne uzorke i VSPO mješavinu uspoređene pri 10 °C min<sup>-1</sup>



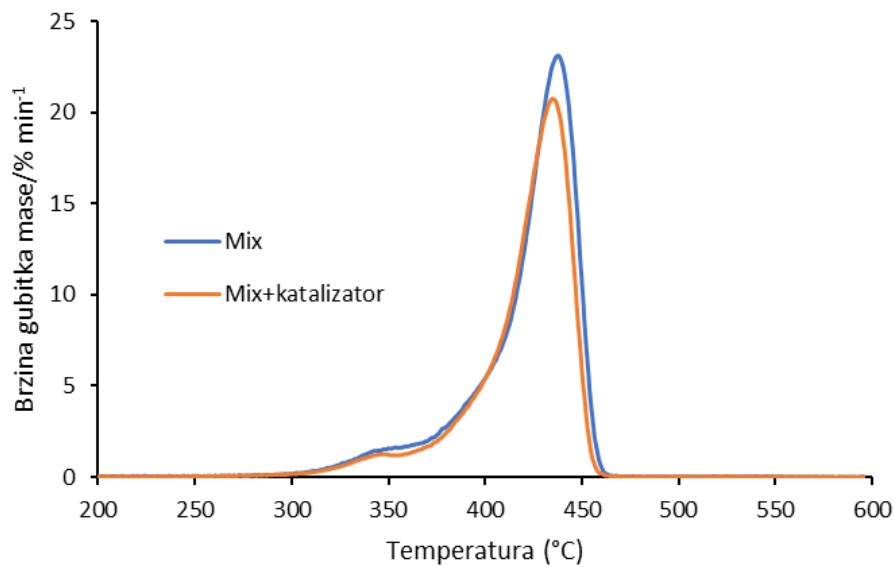
Slika 4.8 DTG krivulje za pojedinačne uzorke i VSPO mješavinu uspoređene pri  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Utjecaj ZSM-5 katalizatora dopiranog željezom na toplinsku razgradnju VSP mješavine ispitan je usporedbom odgovarajućih TG (slika 4.9) i DTG (slika 4.10) krivulja izvedenih pri  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Oblik DTG vrha uzorka s katalizatorom sličan je onom izvornog uzorka, što ukazuje samo na blagu promjenu u mehanizmu reakcije. Katalizator korišten u ovom istraživanju [19] ima nizak omjer  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , što je u korelaciji s višom kiselosti i visokom reaktivnošću na površini kada se odvijaju procesi na granici faza plin-krutina [198]. Kao rezultat ovog svojstva katalizatora, energija aktivacije pirolitičkog procesa se smanjuje, što dovodi do razgradnje uzorka na nižim temperaturama, a posljedično i do smanjenja potrošnje energije. Međutim, također je utvrđeno da je niži omjer  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  povezan s većom adsorpcijom plina (zadržavanje u porama) [199] i nešto nižim brzinama gubitka mase. Stoga je pronađena mala razlika između brzina gubitka mase izvornih uzoraka i onih uzoraka s katalizatorom. Na slici 4.9 vidljivo je da je ostatna masa veća u prisutnosti katalizatora, zbog činjenice da se sastoji od anorganskih tvari, za koje je poznato da su vrlo stabilne na visokim temperaturama.



Slika 4.9 TG krivulje VSPO mješavinu i mješavinu s katalizatorom uspoređene pri 10 °C min<sup>-1</sup>

1



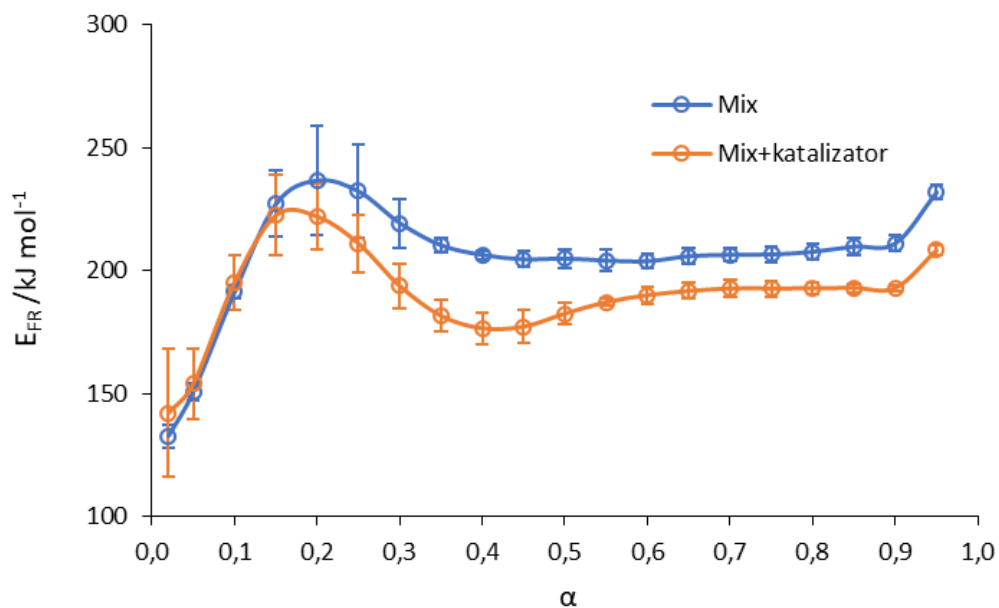
Slika 4.10 DTG krivulje VSPO mješavinu i mješavinu s katalizatorom uspoređene pri 10 °C min<sup>-1</sup>

#### 4.1.5. Kinetika toplinske razgradnje višeslojnoga plastičnog otpada

Prema postupku opisanom u „4.1.5. Kinetika toplinske razgradnje višeslojnoga plastičnog otpada“ provedena je prilagodba matematičkih modela na eksperimentalne podatke te je statističkom analizom dobiven set kinetičkih parametara i reakcijski mehanizam za svaki stupanj procesa pirolize višeslojnog plastičnog otpada.

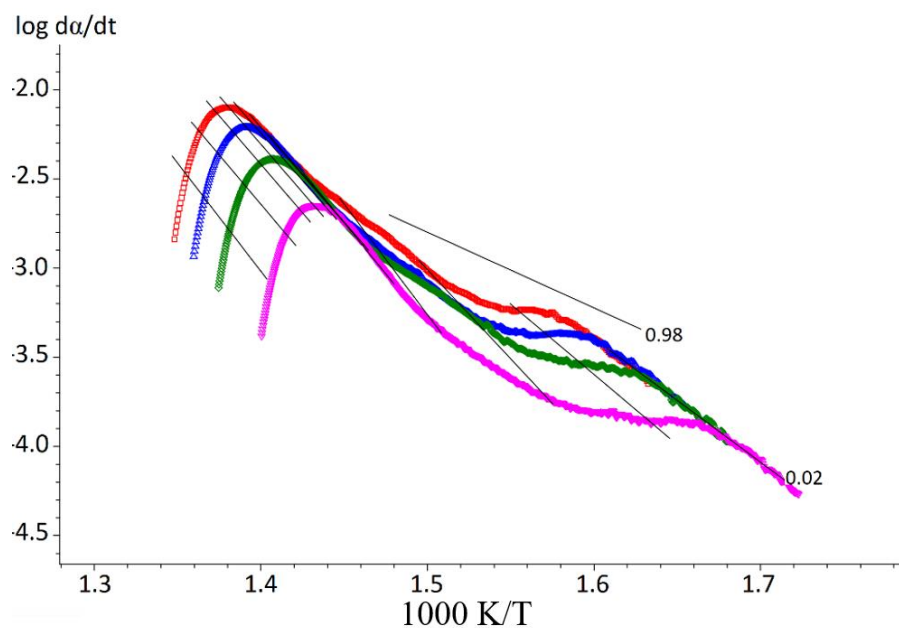
Slijeđen je postupak prikazan na slici 2.13 kako bi se odredio pravi kinetički model reakcije pirolize smjese VSPO [185]. Kao što je prikazano na slici 4.5, ostatna masa smjese ne mijenja se s povećanjem brzine zagrijavanja. Ovo sugerira da se ne odvijaju reakcije grananja tijekom procesa pirolize. Oblik DTG krivulja smjese pokazuje dva vrha koji ukazuju na razgradnju u najmanje dva stupnja razgradnje (slika 4.6).

Slika 4.11 prikazuje ovisnost aktivacijske energije o konverziji za proces toplinske razgradnje VSP smjese sa i bez prisutnosti katalizatora, izračunatu prema Friedmanovoj metodi ( $E_{FR}$ ). Rezultati na slici 4.11 potvrđuju pretpostavku razgradnje u više koraka za oba uzorka budući da je razlika između izračunate maksimalne i minimalne vrijednosti veća od 30% u usporedbi sa srednjom vrijednošću aktivacijske energije. To znači da je proces složen jer uključuje više koraka reakcije. Vrijednosti  $E_{FR}$  za smjesu rastu sa 133 kJ mol<sup>-1</sup> na 227 kJ mol<sup>-1</sup> na početku reakcije ( $\alpha = 0,01 - 0,15$ ). U prisutnosti katalizatora ZSM-5 dopiranog željezom,  $E_{FR}$  vrijednosti pirolize vidljivo su se smanjile u rasponu konverzije od 0,15 do kraja reakcije (slika 4.11 i tablica 4.6).

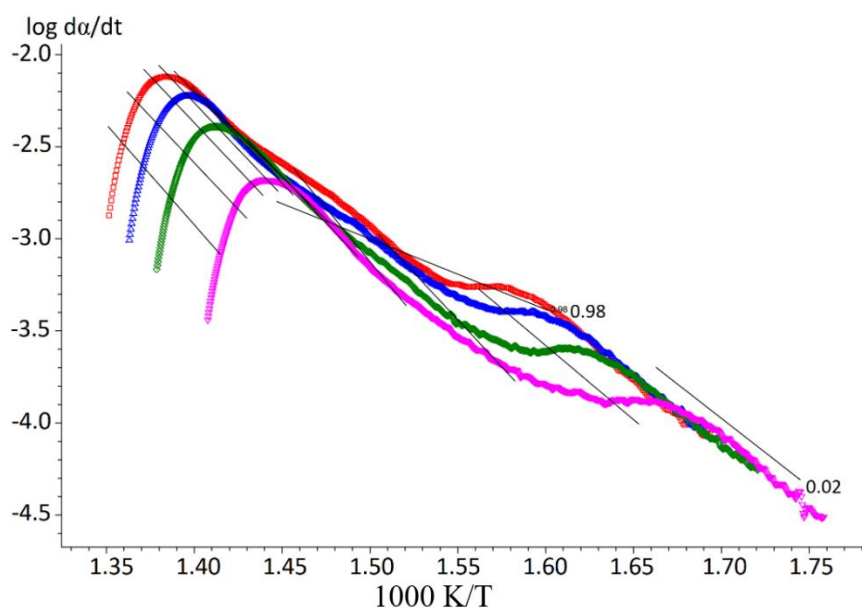


Slika 4.11 Ovisnost energije aktivacije izračunate Friedmanovom metodom ( $E_{FR}$ ) o konverziji ( $\alpha$ ) za VSP smjesu i smjesu s katalizatorom

Nakon što se utvrdi da je proces pirolize složen, sljedeći korak je procjena kinetičkog modela na početku reakcije ( $\alpha = 0,01-0,10$ ). Prema postupku opisanom u slici 2.13, moguće je iz Friedmanovih dijagrama na slici 4.12 i slici 4.13 zaključiti kako početni proces (prvo vidljivo rame) odgovara difuziji u oba uzorka. Drugo vidljivo rame (vrh) ukazuje na još jedan stupanj reakcije koji slijedi nakon procesa difuzije. Ova otkrića upućuju na to da se neizotermna razgradnja odvija u dva stupnja.



Slika 4.12 Friedmanovi dijagrami neizotermne razgradnje za VSPO mješavinu



Slika 4.13 Friedmanovi dijagrami neizotermne razgradnje za VSPO mješavinu s katalizatorom

Nakon ispitivanja Friedmanovih dijagrama i utvrđivanja da se proces odvija u više faza, eksperimentalni podaci se uspoređuju sa skupom modela reakcija [16][183] koristeći nelinearni multivarijatan regresijski pristup prilagođen modelu. Pravi kinetički model određen je pomoću



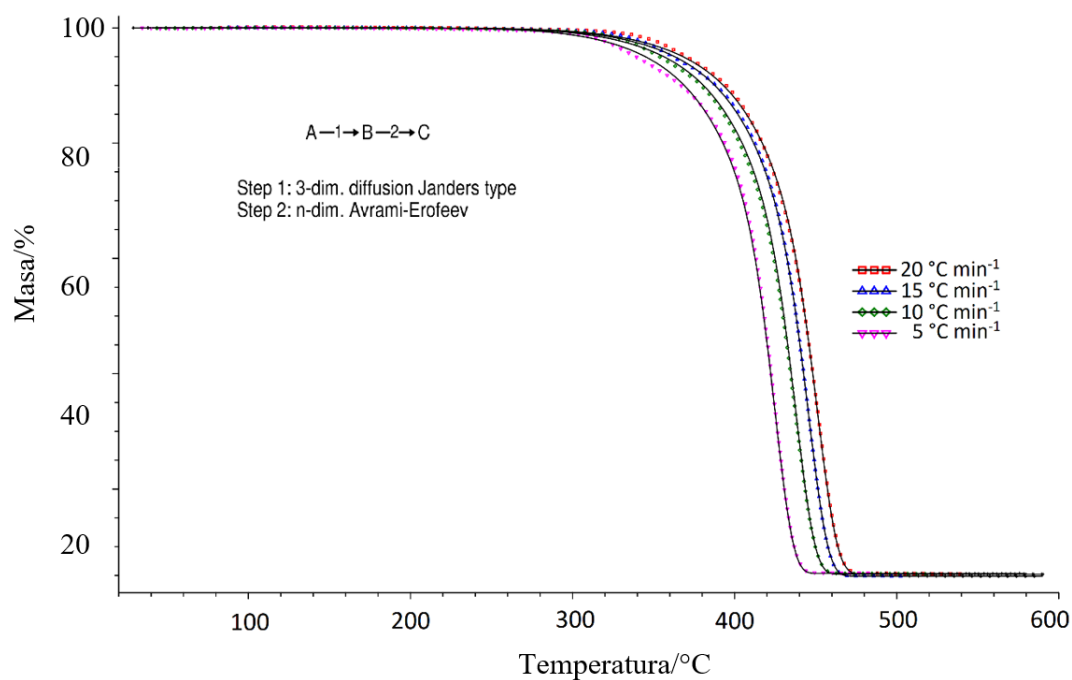
statističke metode F-testa. Softver Netzsch Thermokinetics 3.0 definira parametar  $F_{krit}$  i koristi ga u svim proračunima [183]. Vrijednost parametra  $F_{krit}$  bila je 1,04 za smjesu i 1,03 za smjesu s katalizatorom. Model koji ispunjava zahtjev  $F_{exp} < F_{krit}$  smatra se najboljim opisom istraživanog procesa. U ovom slučaju, modeli koji su zadovoljili zahtjev dali su vrijednost  $F_{exp}=1,0$  za smjesu i smjesu s katalizatorom, a rezultati su prikazani u tablici 4.6. Kinetički parametri dobiveni statističkom prilagodbom ( $E$ ,  $\log A$ ) uspoređeni su s kinetičkim parametrima dobivenim izokonverzijskom Friedmanovom metodom ( $E_{FR}$ ,  $\log A_{FR}$ ) u tablici 4.6. Vrijednosti  $E$  za moguće kinetičke modele slične su u usporedbi s eksperimentalnim vrijednostima  $E_{FR}$ , s izuzetkom eksperimentalne pogreške. Iz toga se može zaključiti kako se dobiveni kinetički model može koristiti za karakterizaciju ispitivanih procesa pirolize.

Tablica 4.6 Kinetički parametri za VSPO mješavinu i mješavinu s katalizatorom – statistička analiza i Friedman metoda

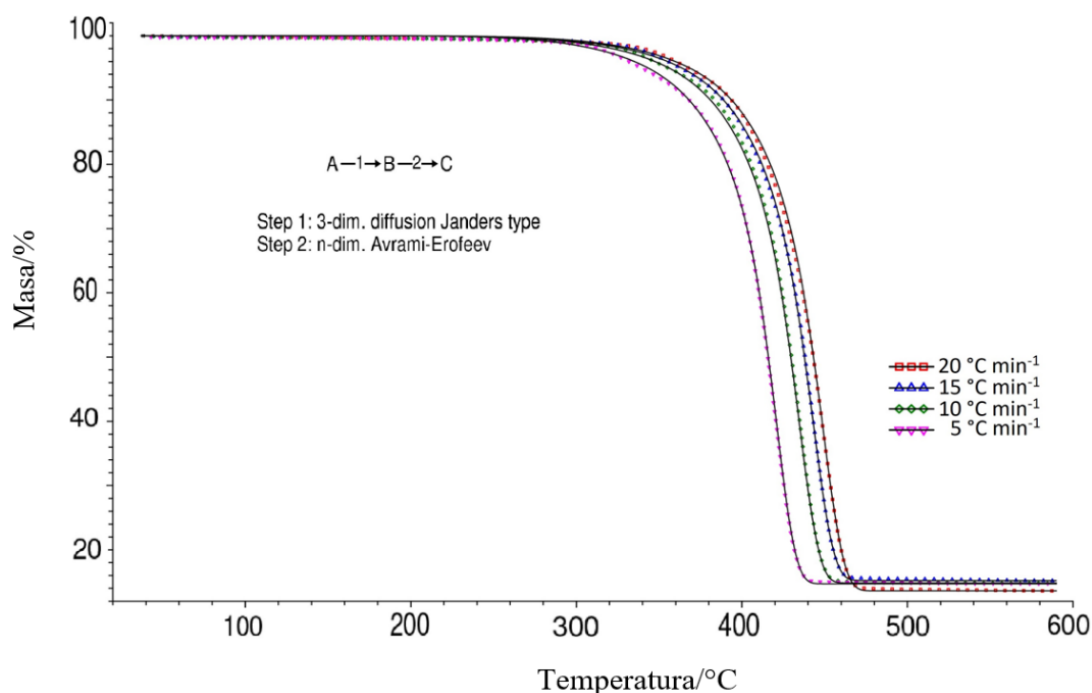
Stupanj reakcije	Parametar	Mix		Mix+katalizator	
		Statistički	Friedman	Statistički	Friedman
Stupanj 1	$E1$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	182,6	175,5	161,4	163,8
	$\log A1$ (s <sup>-1</sup> )	11,5	10,9	9,8	10,13
	$n$	–	–	–	–
	Model	D3	–	D3	–
	Područje konverzije	0,01 – 0,15		0,01 – 0,10	
Stupanj 2	$E2$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	209,8	212,6	193,4	194,7
	$\log A2$ (s <sup>-1</sup> )	13,3	13,7	12,1	12,4
	$n$	1,8	–	1,8	–
	Model	An	–	An	–
	Područje konverzije	0,15 – 0,95		0,10 – 0,95	

Rezultati prikazani u tablici 4.6 potvrđuju pretpostavke na temelju oblika TG i DTG krivulja i Friedmanovih dijagrama smjese i smjese s katalizatorom (slika 4.5 i slika 4.6). Razgradnja obaju uzoraka odvija se u dva stupnja. Prvi je karakteriziran trodimenzionalnom difuzijom (Janderov tip) kako je predviđeno iz Friedmanovih dijagrama mješavine i mješavine s katalizatorom na početku reakcije (slika 4.12 i slika 4.13). Drugi stupanj u oba uzorka odgovara An modelima (tip reakcije Avrami-Erofeev). Katalizator je imao najveći utjecaj na proces razgradnje smjese u području konverzije od 0,15 do 0,5 gdje se aktivacijska energija smanjila za 30 kJ mol<sup>-1</sup>. ZSM-5 katalizatori su obično mikroporozni, a mikropore ograničavaju brzinu difuzije [114]. Međutim, katalizator ZSM-5 dopiran željezom korišten u ovom istraživanju je

mezoporožan, čime se povećava difuzija na početku procesa. Dopiranjem katalizatora također se povećava kiselost zeolita [114], a posljedično i reaktivnost na površini katalizatora [198]. U kasnijim fazama procesa, ZSM-5 katalizator dopiran željezom nije značajno inducirao smanjenje aktivacijske energije procesa pirolize. Mogući razlog je taloženje čađe unutar pora. Upotrebom makroporoznog katalizatora smanjila bi se vjerojatnost taloženja čađe. Međutim, makroporozni katalizatori obično su slabo kiseli i nemaju kontakt s aktivnim mjestima polimernih lanaca [114].



Slika 4.14 Usporedba eksperimentalnih podataka (točke) i najbolje odgovarajućih kinetičkih modela (linije) izračunatih nelinearnom regresijskom metodom za VSPO mješavinu

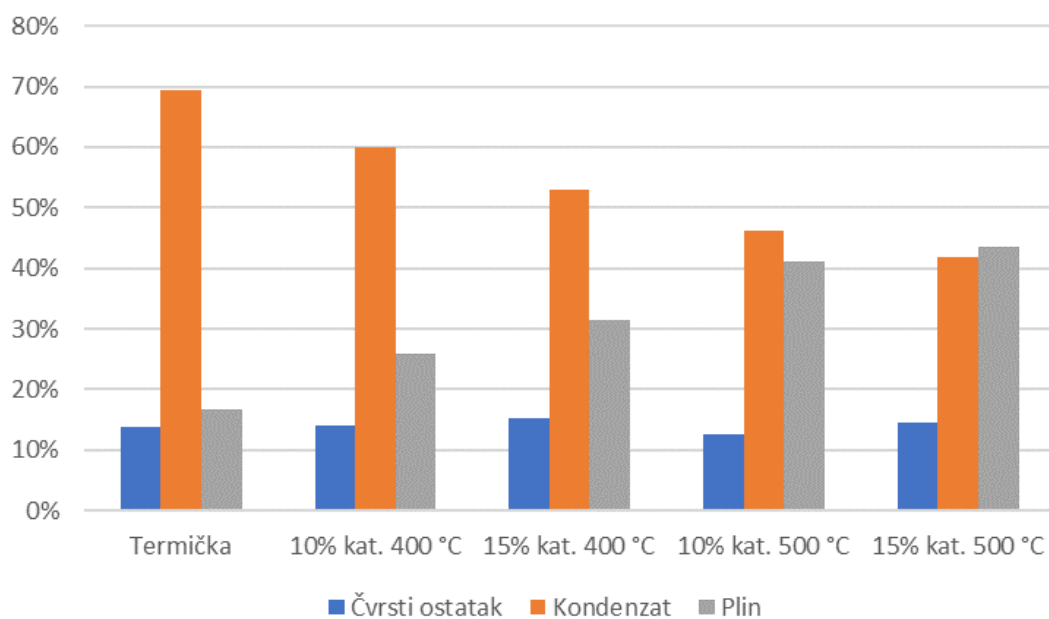


Slika 4.15 Usporedba eksperimentalnih podataka (točke) i najbolje odgovarajućih kinetičkih modela (linije) izračunatih nelinearnom regresijskom metodom za VSPO mješavinu s katalizatorom

Analiza prikazana na slici 4.14 i slici 4.15 pokazuje izvrsno podudaranje između eksperimentalnih podataka i kinetičkog modela neizotermne razgradnje mješavine VSPO i mješavine s katalizatorom dobiveno metodom prilagođavanja nelinearnog regresijskog modela. Svi prikupljeni podaci korišteni su za planiranje radnih uvjeta (temperatura, vrijeme zadržavanja, omjer katalizatora i polimera) u reaktoru za pirolizu u laboratorijskom mjerilu kako bi se dobili produkti (ulje i plin pirolize) s najvećim energetske potencijalom.

## 4.2. Rezultati eksperimenata pirolize u laboratorijskom reaktoru

Na slici 4.16 prikazani su rezultati eksperimenata termičke i katalitičke pirolize otpadne višeslojne plastike pri različitim temperaturama katalitičke komore i različitim masenim koncentracijama katalizatora. Termičkom pirolizom dobiveno je najviše kondenzata i najmanje plina. Kondenzat dobiven katalitičkom pirolizom je bio manje viskoznosti od kondenzata dobivenog termičkom pirolizom. Veća koncentracija katalizatora, kao i povećanje temperature katalitičke komore pogodovalo je nastajanju plinova čime se smanjio udio kondenzata. Udio čvrstog ostatka je bio neznatno povećan pri većim koncentracijama katalizatora.



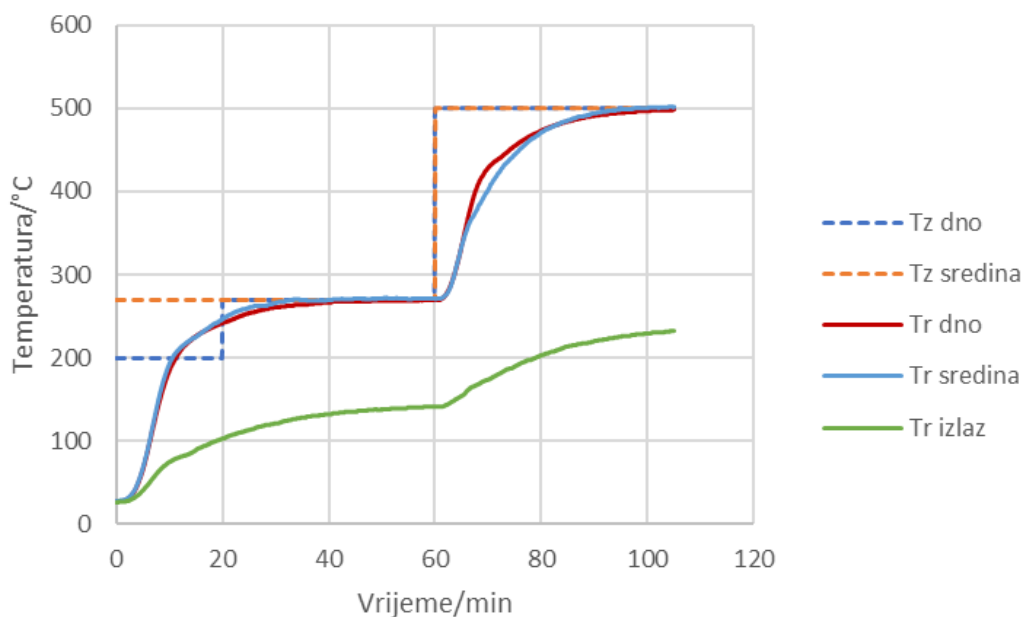
Slika 4.16 Masena bilanca produkata dobivenih termičkom i katalitičkom pirolizom

Na slici 4.17 prikazani su pirolitički kondenzati u poretku koji je prikazan na slici 4.16. Vidljivo je smanjenje količine kondenzata s povećanjem koncentracije katalizatora i temperature te promjena boje iz svjetlije u tamniju.



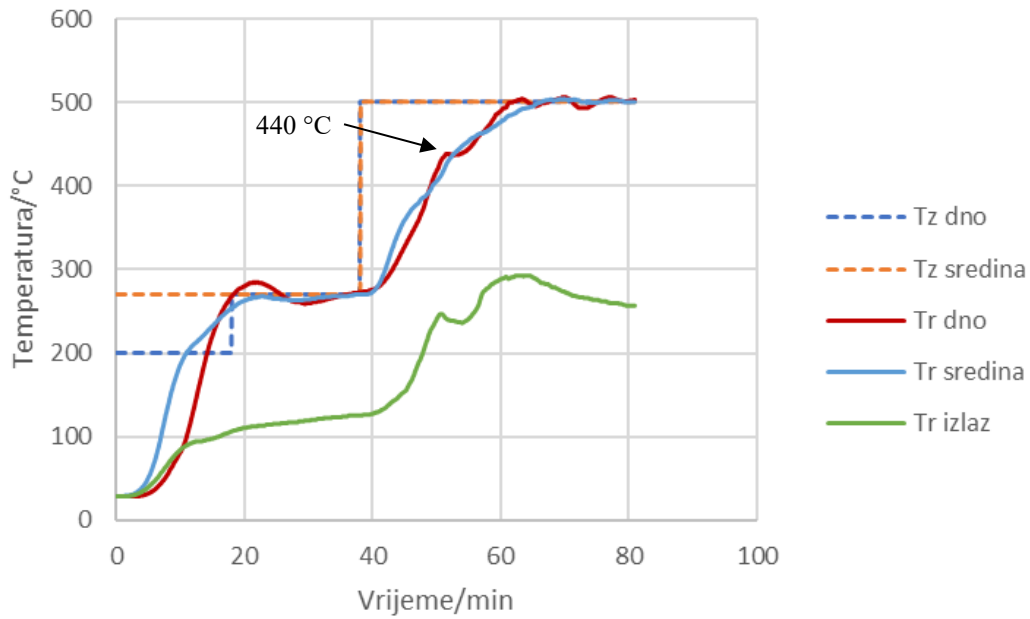
Slika 4.17 Pirolitički kondenzati

Na slici 4.18 i slici 4.19 prikazani su profili praznog reaktora i reaktora pri uvjetima termičke pirolize pri čemu je  $T_z$  zadana temperatura koja je postavljena putem računala, a  $T_r$  izmjerena temperatura u reaktoru na dnu, sredini ili na izlazu (vrhu) u određenom vremenu. Usporedbom grafova vidljivo je kako je vrijeme potrebno za postizanje zadane temperature dulje u praznom reaktoru (34 min) te je brzina zagrijavanja manja (slika 4.18).



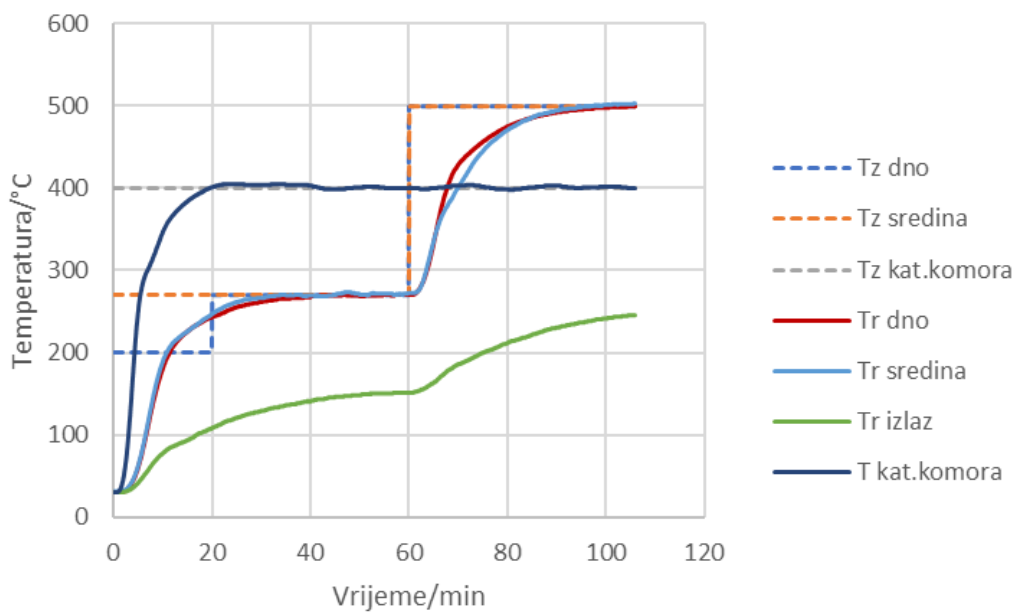
Slika 4.18 Profil praznog reaktora

Dodatkom ulazne sirovine (višeslojne otpadne plastike), zadana temperatura u reaktoru se brže dostiže (za 18 min) te je brzina zagrijavanja veća u slučaju termičke pirolize (slika 4.19). Pri temperaturi od 440 °C ( $T_r$  dno) temperatura u reaktoru naglo poraste što je vidljivo na slici 4.19 što upućuje na egzotermnu reakciju. To je očekivano budući da je termogravimetrijskim ispitivanjima utvrđeno kako se pri toj temperaturi odvija maksimalna toplinska razgradnja višeslojnoga plastičnog otpada.



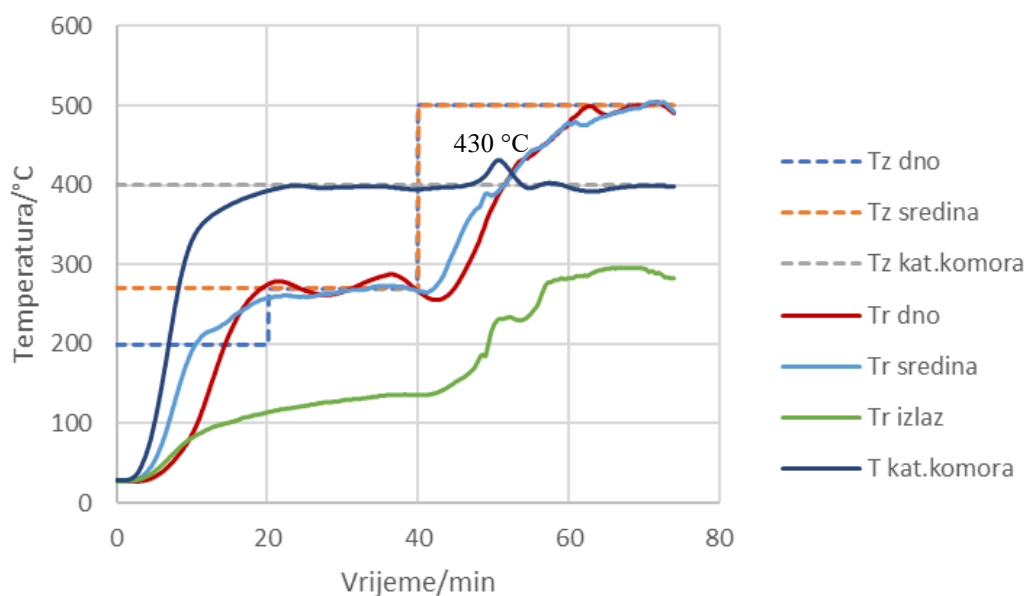
Slika 4.19 Profil reaktora pri uvjetima termičke pirolize

Na slici 4.20 su prikazani profili praznog reaktora i katalitičke komore koja je grijana na temperaturu od 400 °C. Nema značajnih razlika u usporedbi s profilima praznog reaktora bez zagrijavanja katalitičke komore prikazanih na slici 4.18.

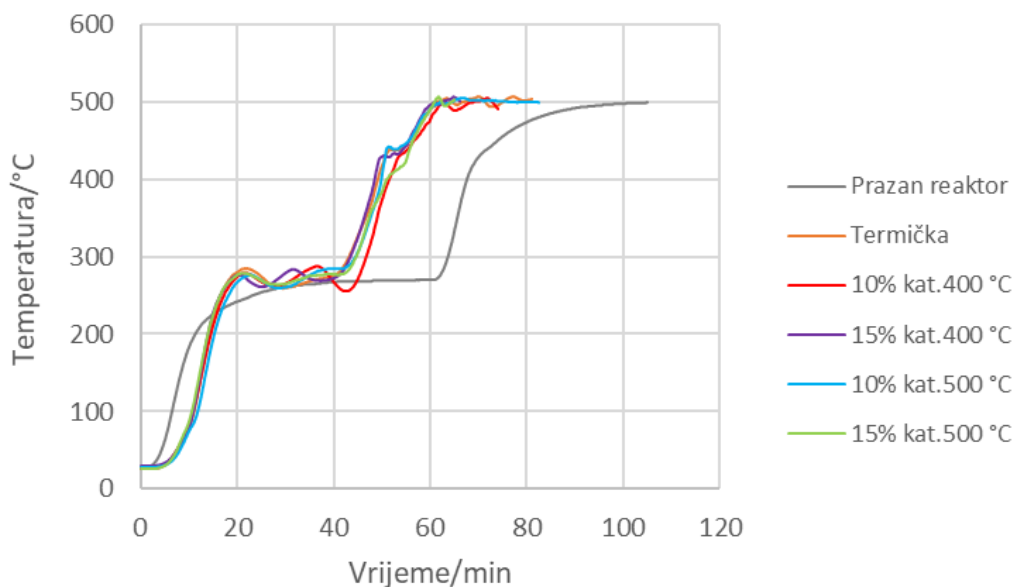


Slika 4.20 Profil praznog reaktora i katalitičke komore (400 °C)

Na slici 4.21 prikazan je profil reaktora pri uvjetima katalitičke pirolize gdje je temperatura katalitičke komore bila podešena na 400 °C, a koncentracija katalizatora je bila 10%. Profili krivulja punog reaktora ( $T_r$  dno) u uvjetima katalitičke pirolize (slika 4.21) su slični onima pri uvjetima termičke pirolize (slika 4.19) s time da se toplinska razgradnja odvija na 430 °C. Sličan trend krivulja reaktora vidljiv je i pri ostalim uvjetima katalitičke pirolize (slika 4.22). Pri 430 °C ( $T_{kat.komora}$ ) na slici 4.21 vidljiva je toplinska razgradnja u obliku naglog porasta temperature u katalitičkoj komori što opet ukazuje na egzotermnu reakciju. Katalizator je smanjio temperaturu na kojoj se odvija toplinska razgradnja uzorka za 10 °C u usporedbi s termičkom pirolizom prikazanom na slici 4.19.

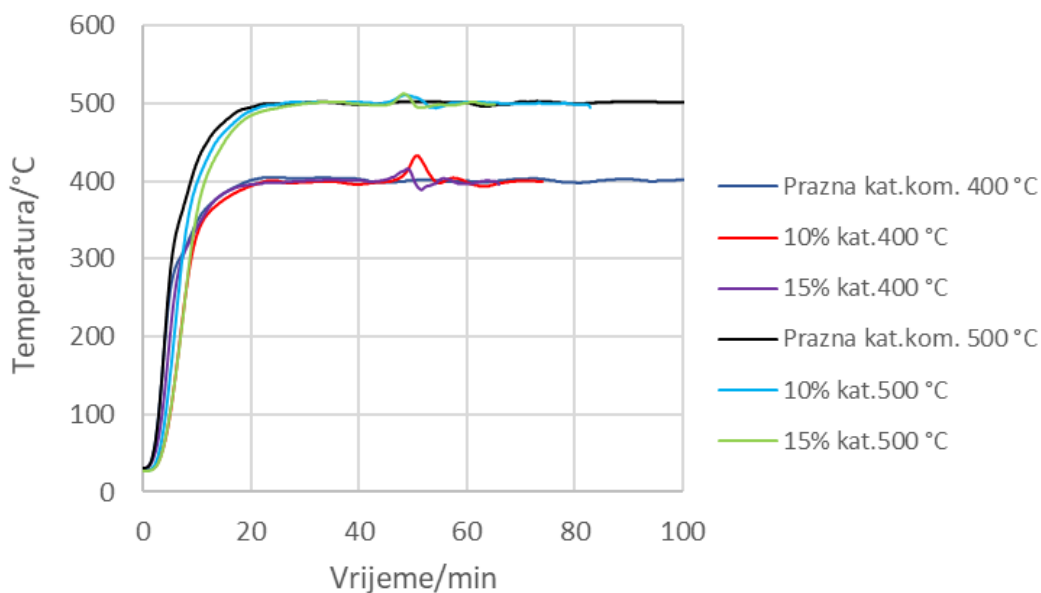


Slika 4.21 Profil reaktora pri uvjetima katalitičke pirolize (400 °C, 10% katalizatora)



Slika 4.22 Temperaturni profili dna reaktora pri različitim uvjetima

Na slici 4.23 prikazani su temperaturni profili katalitičke komore pri različitim uvjetima. Nema značajne razlike u vremenu dostizanja zadane temperature između profila praznih katalitičkih komora i onih pri uvjetima katalitičke pirolize. Na krivuljama nastalim pri uvjetima katalitičke pirolize vidljiva je toplinska razgradnja u obliku porasta temperature pri 415, 430, 510 i 512 °C.



Slika 4.23 Temperaturni profili katalitičke komore pri različitim uvjetima



U cilju ispitivanja i statističke potvrde utjecaja temperature (Factor A) i koncentracije katalizatora (Factor B) na prinos plinovitih i kondenzabilnih produkata pirolize proveden je faktorijalni eksperiment pomoću softvera Design-Expert (Stat-Ease). Faktorijalni eksperiment je statistički eksperimentalni dizajn koji se koristi za istraživanje utjecaja dvije ili više nezavisnih varijabli (faktora) na zavisnu varijablu. Oba faktora su varirani na dva nivoa utjecaja (400 °C; 500 °C i 10%; 15% koncentracije katalizatora) s dva ponavljanja, što je omogućilo ispitivanje značajnosti i postojanja 2FI (eng. *Two-factor interaction models*). Na slici 4.24 i slici 4.25 dani su grafički prikazi 2FI modela, tj. matematičkog modela utjecaja temperature i koncentracije katalizatora na prinose kondenzabilnih i plinovitih produkata u ispitivanom prostoru dizajna eksperimenta. Analizom navedenih grafova dolazi se do sljedećeg zaključka; na obje slike vidljivo je da pri višim temperaturama nema značajne razlike u prinosu kondenzabilnih i plinovitih produkata pri različitim koncentracijama katalizatora.

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

Condesate yield (%)

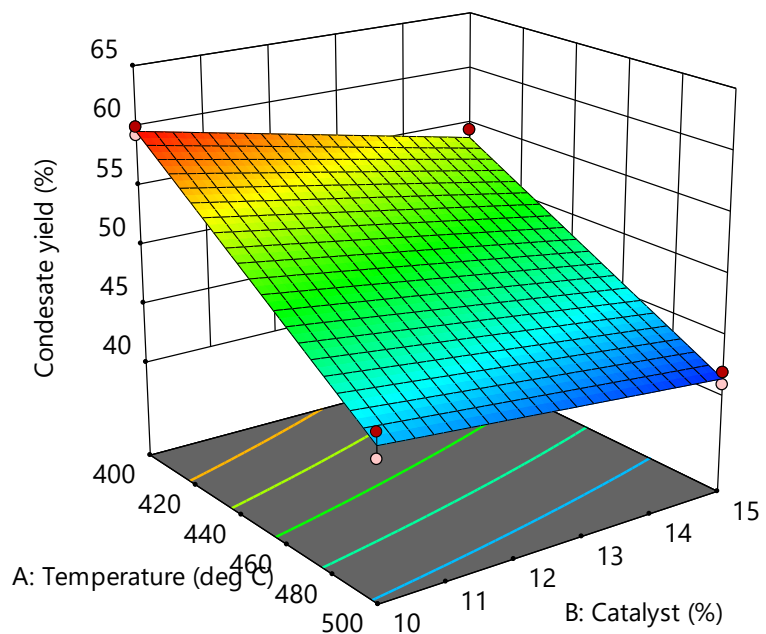
● Design points above predicted value

○ Design points below predicted value

40.  60

X1 = A: Temperature

X2 = B: Catalyst



Slika 4.24 Utjecaj operativnih parametara na prinos pirolitičkog kondenzata

## Gas yield (%)

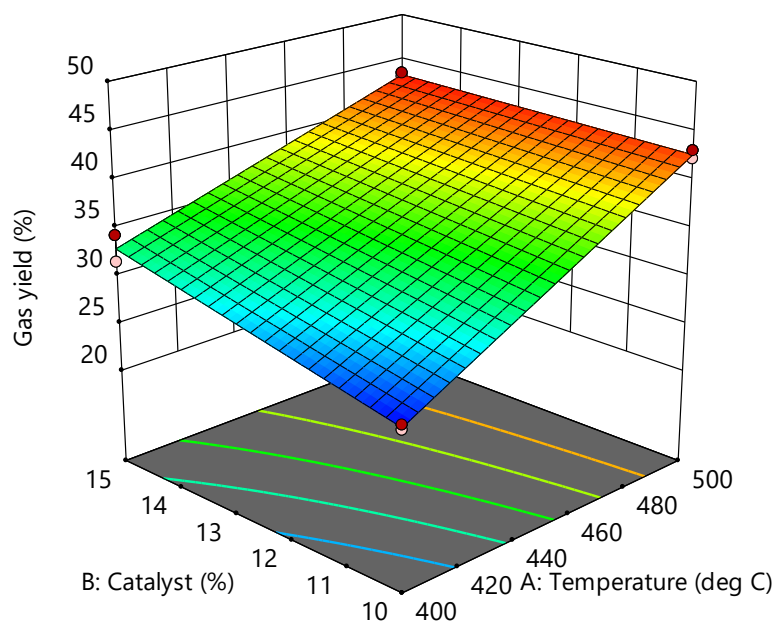
● Design points above predicted value

○ Design points below predicted value

26.02  43.48

X1 = A: Temperature

X2 = B: Catalyst

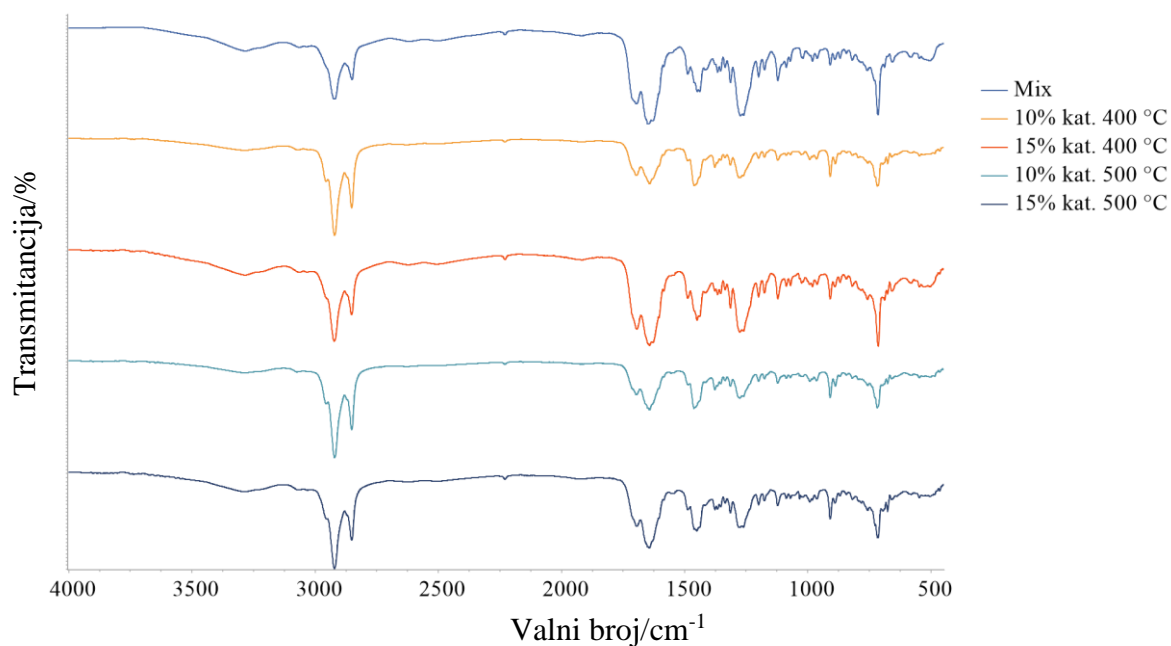


Slika 4.25 Utjecaj operativnih parametara na prinos pirolitičkog plina

### 4.3. Rezultati analize pirolitičkih produkata

#### 4.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Vibracijske vrpce prisutne u pirolitičkim kondenzatima identificirane su pomoću FTIR analize. Na slici 4.26 su prikazani FTIR spektrogrami pirolitičkih kondenzata dobivenih termičkom i katalitičkom pirolizom, a u tablici 4.7 njihova interpretacija. Široki pojas u rasponu od 3500-3150  $\text{cm}^{-1}$  predstavlja istežanje -OH skupine, kao i pik na 3285  $\text{cm}^{-1}$  (uzorci Mix i uzorci s 15% katalizatora). Metilne i metilenske skupine javljaju se na 2922  $\text{cm}^{-1}$  (asim. istežanje C-H veze u  $\text{CH}_2$  skupini), 2852  $\text{cm}^{-1}$  (sim. istežanje C-H veze u  $\text{CH}_2$  skupini), 1450  $\text{cm}^{-1}$  (sim. savijanje C-H veze u ravnini u  $\text{CH}_2$  skupini) i 1377  $\text{cm}^{-1}$  (sim. savijanje C-H veze u ravini u  $\text{CH}_3$  skupini). Olefinske skupine prisutne su na 992  $\text{cm}^{-1}$  i 909  $\text{cm}^{-1}$  (vinil) te 889  $\text{cm}^{-1}$  (viniliden). Na 1695  $\text{cm}^{-1}$  mogu se uočiti C=O istežanja zasićenih alifatskih aldehidnih skupina. Aromatske skupine koje se mogu pripisati C-O istežanjima prisutne su na 1315  $\text{cm}^{-1}$  i 1276  $\text{cm}^{-1}$ , C-H savijanjima u ravnini na 1200  $\text{cm}^{-1}$ , 1176  $\text{cm}^{-1}$  i 1122  $\text{cm}^{-1}$ , a savijanjima izvan ravnine na 715  $\text{cm}^{-1}$  i 675  $\text{cm}^{-1}$ [200][19].



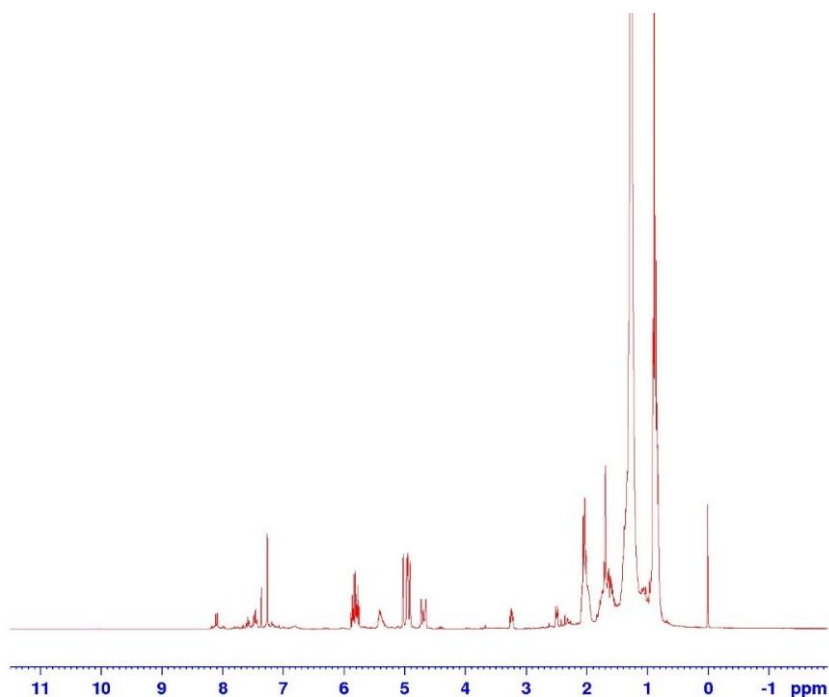
Slika 4.26 FTIR spektrogrami pirolitičkih kondenzata

Tablica 4.7 Identifikacija FTIR spektrograma karakterističnih funkcionalnih skupina pirolitičkih kondenzata

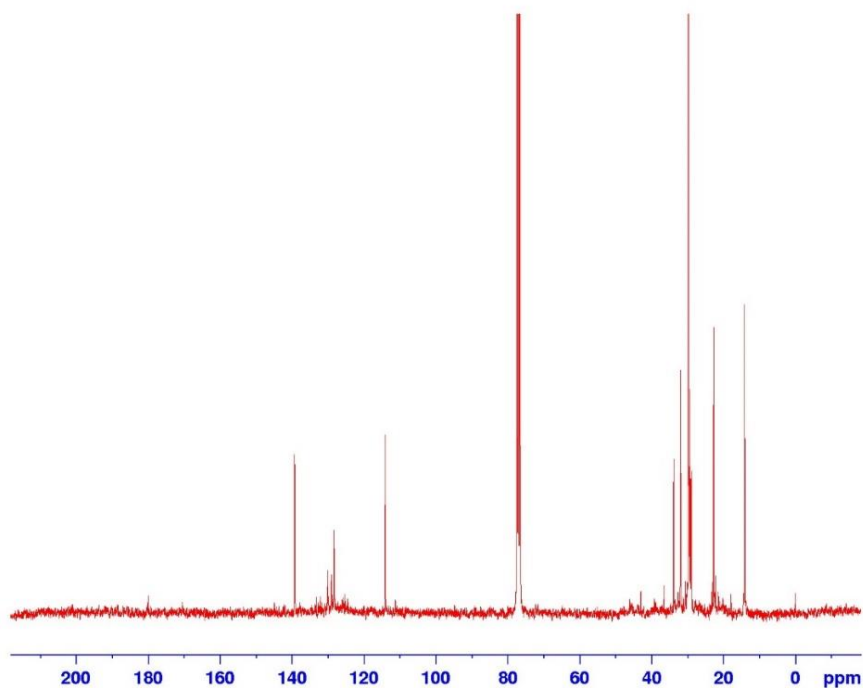
Valni broj, $\text{cm}^{-1}$	Vibracijska vrpca	Funkcionalna skupina
3285	O–H istežanja	Alkoholi
2922	C–H istežanja	Alkani (parafini)
2852	C–H istežanja	Alkani
1696	C=O istežanja	Aldehidi
1643	C=C istežanja u prstenu	Aromati
1450	C-H savijanja, sim.	Alkani
1377	C-H savijanja, sim.	Alkani
1315	C-O	Aromati
1276	C-O	Aromati
1200	C-H savijanja u ravnini	Aromati
1176	C-H savijanja u ravnini	Aromati
1122	C-H savijanja u ravnini	Aromati
992	C-H savijanja izvan ravnine	Alkeni (olefini)
909	$\text{CH}_2$ savijanja izvan ravnine	Alkeni
889	$\text{CH}_2$ savijanja izvan ravnine	Alkeni
715	C-H savijanja izvan ravnine	Aromati
675	C-H savijanja izvan ravnine	Aromati

### 4.3.2. Nuklearna magnetska rezonancija

Pirolitički kondenzati karakterizirani su  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopijom. Tipični  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektri odabranog pirolitičkog uzorka prikazani su na slici 4.27 i slici 4.28. Karakteristična područja NMR spektra vodikovih i ugljikovih atoma prikazana su u tablici 4.8, a njihov kemijski sastav određen je pomoću prethodno objavljenih podataka [201][202][203].



Slika 4.27 Tipični  $^1\text{H}$  NMR spektar pirolitičkog kondenzata



Slika 4.28 Tipični  $^{13}\text{C}$  NMR spektar pirolitičkog kondenzata

Tablica 4.8 Karakteristična područja NMR spektra vodikovih i ugljikovih atoma

Funkcionalne skupine	Područje spektra $\delta/\text{ppm}$	Mix	10% kat. 400 °C	15% kat. 400 °C	10% kat. 500 °C	15% kat. 500 °C
%H (Poliaromati)	7,5 – 9,0	0,73	0,94	0,87	1,20	1,10
%H (Monoaromati)	6,0 - 7,5	1,47	2,76	2,57	3,53	3,94
%H (-OH, voda, vinil, CH=CH, CH <sub>3</sub> -O-Ar, CH <sub>3</sub> -O-alifatski)	4,0 - 6,0	5,48	5,85	5,83	6,75	6,58
%H (CH <sub>3</sub> -Ar)	2,1-3,8	1,88	3,09	2,80	3,87	3,63
%H(CH-,CH <sub>2</sub> -alifatski)	1,0-2,1	74,31	70,76	70,76	68,70	69,18
%H (CH <sub>3</sub> -alifatski)	0,5-1,0	16,13	16,16	17,17	15,96	15,57
<b>BI</b>		0,145	0,156	0,162	0,155	0,150
% C (Aromatski)	10-50	12,58	17,82	15,16	23,00	19,30
% C (Alifatski)	100-150	87,42	82,18	84,84	77,00	80,70
<b>C/H</b>		1,87	1,82	1,85	1,77	1,81
% v/v Aromati		3,95	5,80	3,91	6,53	8,31
% v/v Parafini		64,46	59,32	71,45	52,75	52,35
% v/v Olefini		31,59	34,88	24,64	40,72	39,34
<b>RON</b>		82,33	82,38	82,02	82,59	82,42

Rezultati u tablici 4.8 pokazali su da su uzorci sastavljeni od aromata, alkana i alkena zajedno s malom količinom aldehidnih, vinilnih i -OH skupina što se slaže s rezultatima FTIR analize. Svi kondenzati pretežno su sastavljeni od alifatskih spojeva (alkana i alkena) što je u skladu s rezultatima objavljenim u prethodno objavljenim radovima [201], [202], [203]. Pomni pregled podataka prikazanih u tablici 4.8 otkriva da je najniži postotak aromatskih spojeva uočen u uzorku dobivenom bez katalizatora. Veća koncentracija katalizatora i povećanje temperature katalitičke komore povećali su sadržaj aromatskih i olefinskih ugljikovodika. Uočeno je povećanje postotka olefina i alifata uz kisik i hidroksilne skupine, dok se omjer C/H i indeks grananja (BI) smanjuju. Te su razlike očekivane pri korištenju miješanih uzoraka s promjenjivom koncentracijom katalizatora i temperaturom reakcije. Indeks grananja (BI) uzoraka pirolitičkog ulja može se dobiti iz alifatskih vodika pomoću jednadžbe (12) [201]:

$$BI = \frac{\frac{1}{3}I(CH_3)}{\frac{1}{2}I(CH, CH_2)} \quad (12)$$

gdje  $I(CH_3)$  i  $I(CH, CH_2)$  predstavljaju količinu protona u  $CH_3$ ,  $CH_2$  i  $CH$  regijama.

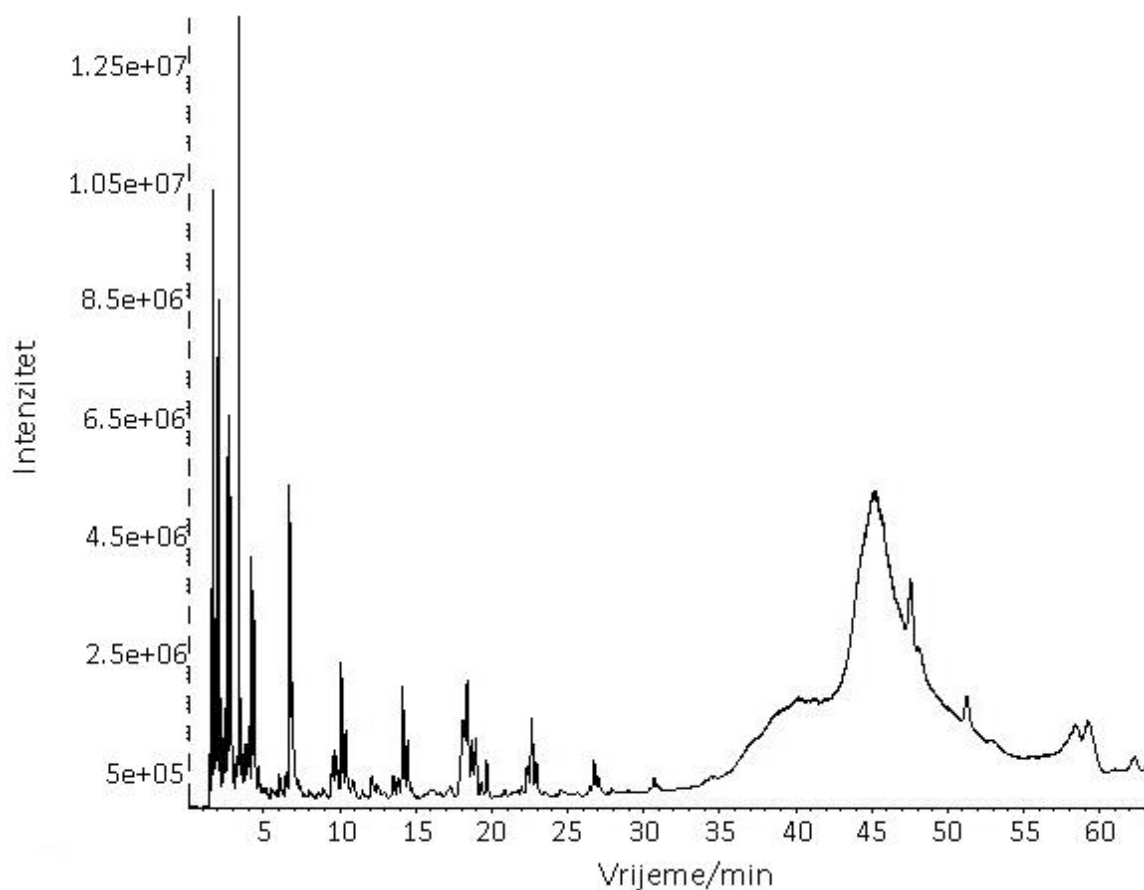
Nadalje, istraživački oktanski broj – RON (eng. *Research Octane Number*) proučavanih uzoraka može se izračunati korištenjem jednadžbi koje su prethodno navedene [203] prema izrazu (13):

$$RON = 80,2 + 8,9 \cdot BI + 0,107 \cdot \% C \text{ (Aromatski)} \quad (13)$$

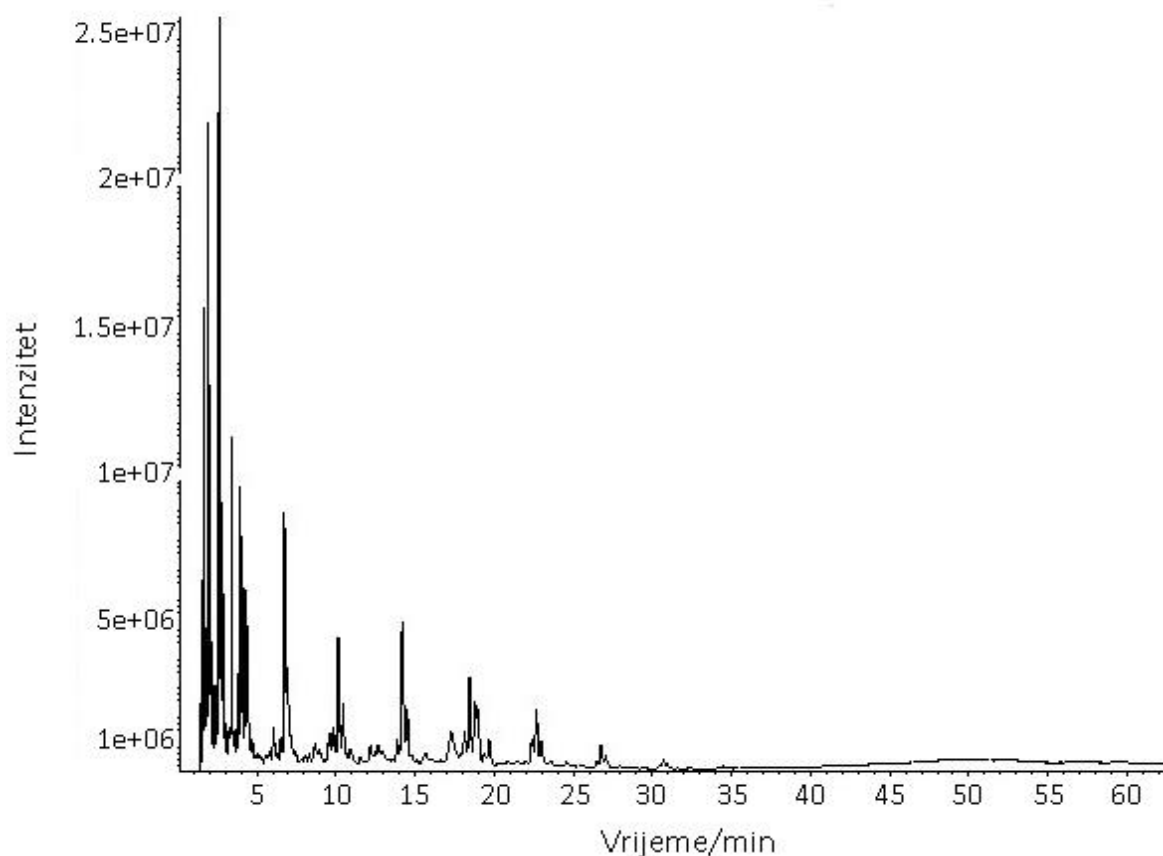
Oktanski broj (ON) predstavlja mjeru kvalitete paljenja benzina kao omjer volumnog udjela specifičnog izo-okšana u smjesi izo-okšana i n-heptana koji se ponaša kao ispitivani motorni benzin u laboratorijskom motoru. RON je jedna od najčešće korištenih oktanskih vrijednosti koja se koristi u kontroli kvalitete benzina. Motorni benzin s višim oktanskim brojem manje je sklon detonaciji. Također, veći RON ukazuje na bolje performanse i veću učinkovitost goriva [204]. Nekoliko istraživačkih skupina istraživalo je oktanski broj benzina korištenjem NMR tehnika [205]. Rezultati prikazani u tablici 4.8 pokazuju da različiti sastav analiziranih uzoraka i uvjeti reakcije nisu značajno utjecali na vrijednost istraživačkog oktanskog broja i da je potrebna daljnja dorada za korištenje u motorima s unutrašnjim izgaranjem.

### 4.3.3. Plinska kromatografija sa spektrometrom masa

Analiza vezanim sustavom plinska kromatografija-spektrometrija masa pokazala je da dodatak katalizatora, bilo u koncentraciji od 10% ili 15%, utječe na kemijski sastav isparljivih spojeva pirolitičkih kondenzata što je vidljivo iz kromatograma na slici 4.29 i slici 4.30. Na kromatogramu prikazanom na slici 4.29 vidljiv je glavni spoj heksadekanska kiselina ( $C_{16}H_{32}O_2$ ) od 35 minute, dok u kromatogramu s katalizatorom nije vidljiva (slika 4.30). Taj rezultat upućuje na to da katalizator na sebe veže spojeve s kisikom koji nisu poželjni u gorivima.



Slika 4.29 Reprezentativni kromatogram ukupne ionske struje pirolitičkog kodenzata bez katalizatora



Slika 4.30 Reprezentativni kromatogram ukupne ionske struje pirolitičkog kodenzata s 10% katalizatora pri temperaturi katalitičke komore od 400 °C

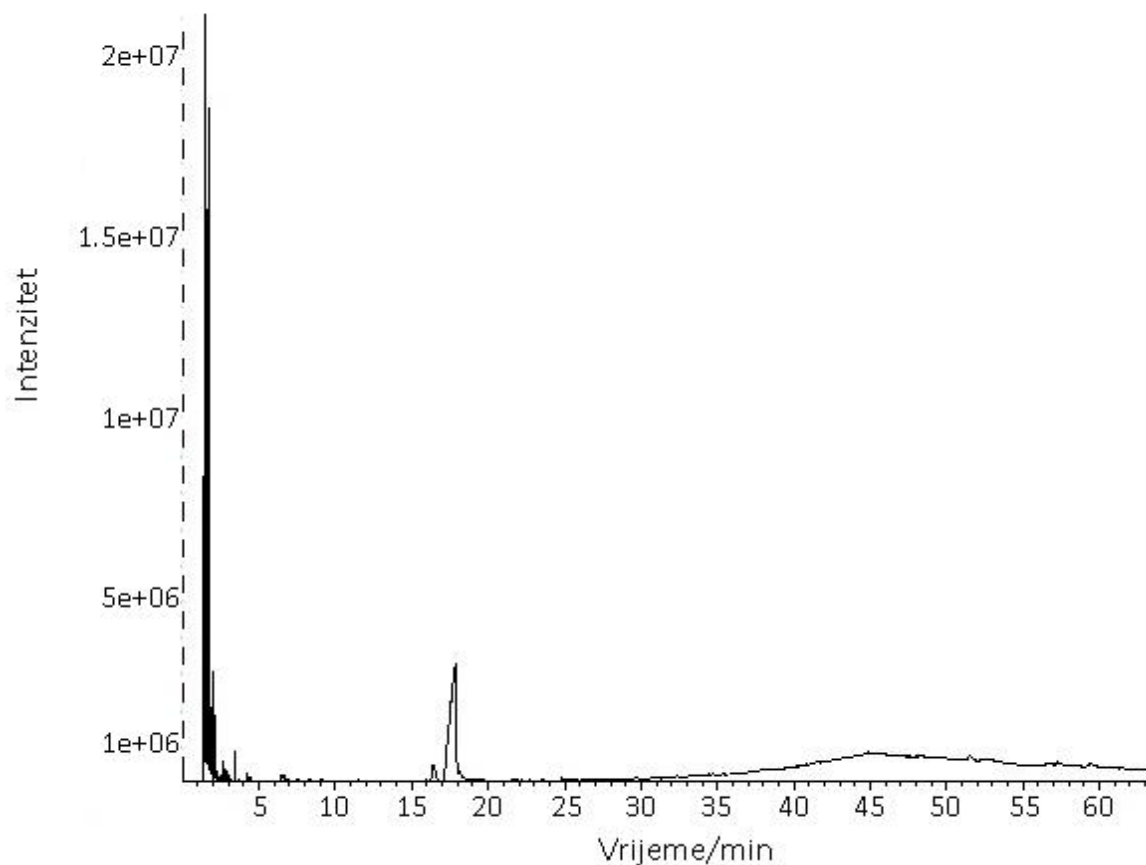
U tablici 4.9 su prikazani detektirani spojevi u rasponu brojeva ugljikovih atoma C4-C16. Najzastupljeniji spojevi čiji udio je veći u uzorku bez katalizatora su heks-1-en, 2,4-dimetilhept-1-en, benzonitril i undek-1-en, dok su ostali najzastupljeniji spojevi benzen, toluen, 1,3-dimetil-benzen, naftalen i tridek-1-en i njihov udio je veći u uzorcima s katalizatorom. U istraživanju [27] sa sličnim ulaznim sastavom gdje se također provodila katalitička piroliza, u pirolitičkom kondenzatu nađeni su spojevi u rasponu brojeva ugljikovih atoma C6-C35. Također su potvrdili rezultat izostanka spojeva s kisikom u uzorcima s katalizatorom.



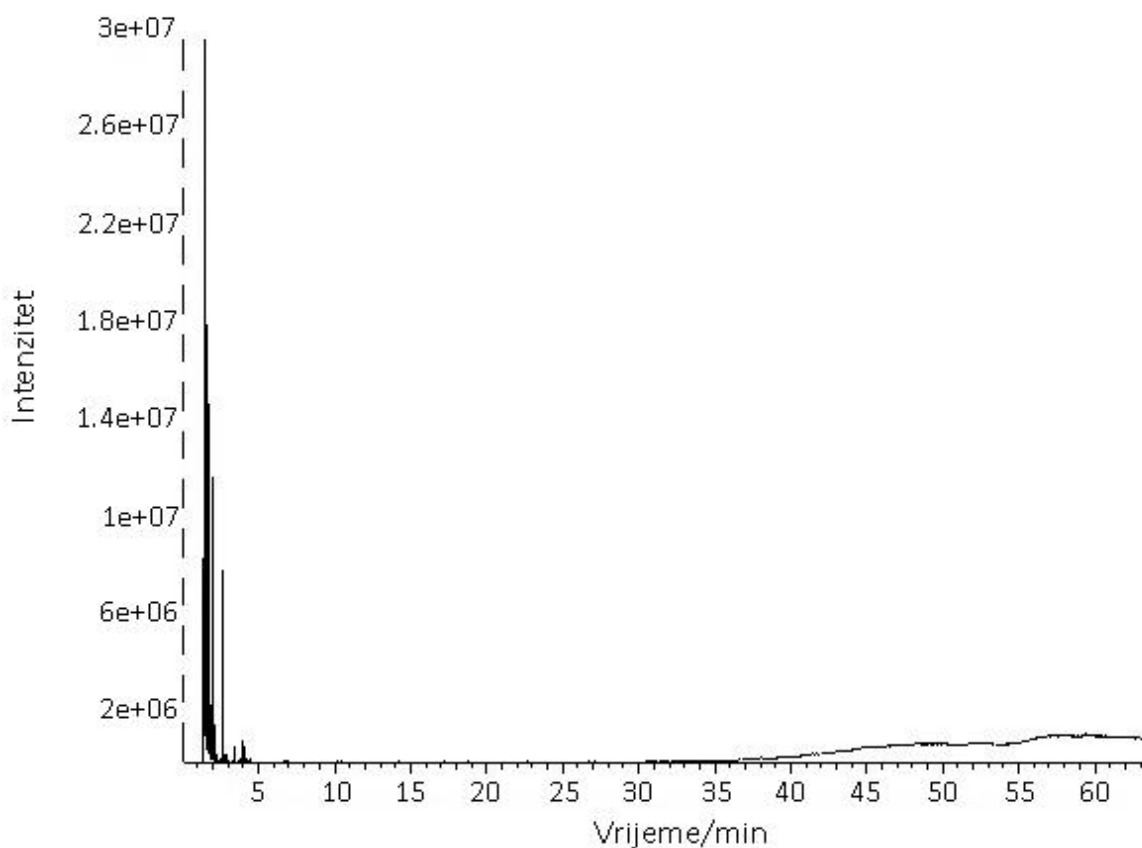
Tablica 4.9 Spojevi detektirani u pirolitičkim kodenizatima pomoću GC-MS

Formula	Spoj	Mix	10% kat.	15% kat.	10% kat.	15% kat.
			400 °C	400 °C	500 °C	500 °C
Površina (%)						
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	buta-1,3-dien	0,53	–	–	0,43	0,36
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	2-metil-butan	1,83	–	–	–	–
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	pent-1-en	–	2,07	–	1,52	–
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	pentan	–	–	1,85	–	–
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	pent-1,3-dien	1,19	0,58	–	0,75	0,61
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	heks-1-en	5,85	3,9	4,04	3,82	2,79
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	1-metil-ciklopent-1-en	1,43	1,65	1,16	1,43	1,09
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benzen	3,83	6,9	4,22	5,91	6,48
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	hept-1-en	3,91	2,88	2,27	–	2,3
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	heptan	2,54	1,7	1,74	1,59	1,27
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	3-metil-heks-1,4-dien	–	–	1,17	1,22	0,9
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	hept-2,4-dien	–	–	0,21	–	–
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	metil-cikloheksan	0,72	0,49	1,12	0,81	1,69
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	4-metil-heptan	0,91	–	0,66	1,03	1,5
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	metil-benzen (toluen)	3,95	13,79	8,58	10,18	12,15
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	okt-1-en	3,94	2,28	2,1	3,16	2,63
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	oktan	3,94	1,58	2,31	2,02	1,85
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	2,4-dimetil-hept-1-en	9,78	5,54	5,03	3,97	3,75
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	etil-benzen	–	2,49	1,68	1,3	1,58
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	1,3-dimetil-benzen	–	12,31	6,54	6,62	6,48
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	1,2-dimetil-benzen	–	–	1,78	–	1,73
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	non-1-en	2,44	2,43	1,78	3,04	2,74
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	nonan	2,4	–	–	–	–
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	stiren	–	2,79	4,57	3,36	3,75
C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N	benzoni-tril	11,41	13,03	10,41	8,72	9,19
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	dekan	2,48	–	2,52	1,78	1,77
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	ciklodek-1-en	–	–	–	1,18	–
C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	undek-1-en	6,64	2,18	5,63	5,63	5,34
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	naftalen	–	2,83	–	6,12	6,92
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	dodek-1-en	4,53	–	4,5	–	–
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	dodekan	1,91	–	1,91	1,76	1,68
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO	kaprolaktam	5,59	–	–	–	–
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O	tridek-1-ol	5,03	–	–	–	–
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	tridek-1-en	2,66	–	2,55	5,88	3,12
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	tridekan	–	–	2,65	–	–
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	2-metil-naftalen	–	2,22	2,45	–	5,57
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	tetradek-1-en	–	–	1,6	1,98	2,16
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	heksadekanska kiselina	6,74	–	–	–	–

Dodatak katalizatora također utječe na kemijski sastav isparljivih spojeva pirolitičkih nekondenziranih plinova što je vidljivo iz kromatograma na slici 4.31 i slici 4.32. Na kromatogramu prikazanom na slici 4.31 vidljiv je glavni spoj kaprolaktam ( $C_6H_{11}NO$ ) na 18 minuta, dok u kromatogramu s katalizatorom taj spoj nije vidljiv (slika 4.32). Opet, taj rezultat upućuje na to da katalizator na sebe veže spojeve s kisikom koji nisu poželjni u gorivima.



Slika 4.31 Reprezentativni kromatogram ukupne ionske struje u pirolitičkim nekondenziranim plinovima bez katalizatora



Slika 4.32 Reprezentativni kromatogram ukupne ionske struje u pirolitičkim nekondenziranim plinovima s 10% katalizatora pri temperaturi katalitičke komore od 400 °C

U tablici 4.10 su prikazani detektirani spojevi u rasponu brojeva ugljikovih atoma C3-C9. Najzastupljeniji spojevi su prop-1-en, but-1-en, pent-1-en, benzen i toluen čiji je udio povećan u uzorcima s katalizatorom, dok je udio heks-1-ena smanjen. U sličnom istraživanju [27] su detektirani spojevi u rasponu brojeva ugljikovih atoma C1-C5 (alkani i alkeni) s malim količinama acetilena i diena. Također je detektiran ugljikov monoksid i ugljikov dioksid. U drugom istraživanju koje je usporedivo [206], toluen (~12%), 2,4-dimetil-1-hepten (~33%) i p-ksilen (~16%) predstavljali glavne spojeve serije eksperimenata provedenih na 600 °C, dok su toluen (17%), 2,4-dimetil-1-hepten (24%) i benzen, 1,3-dimetil (9,52%) činili najveći dio pirolitičkog bioplina u seriji eksperimenata na 700 °C.

Tablica 4.10 Spojevi detektirani u pirolitičkim nekondenziranim plinovima pomoću GC-MS

Formula	Spoj	Mix	Površina (%)			
			10% kat. 400 °C	15% kat. 400 °C	10% kat. 500 °C	15% kat. 500 °C
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	prop-1-en	11,94	19,5	16,11	21,14	20,39
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	but-1-en	12,87	23,24	20,25	22,21	21,29
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	pent-1-en	14,21	17,65	15,65	23,34	22,65
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	penta-1,3-dien	1,24	–	–	–	–
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	2-metil-but-1-en	–	6,3	4,85	–	–
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	ciklopent-1,3-dien	–	–	–	2,2	2,55
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	ciklopent-1-en	–	–	–	3,2	–
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	heks-1-en	12,1	7,41	6,51	11,35	11,34
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	heksan	3,7	2,38	3,7	–	–
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	3-metil-pent-1-en	–	1,92	–	–	–
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	1-metil-ciklopent-1-en	2,01	1	1,75	1,23	2,77
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benzen	1,82	7,07	5,85	7,7	9,21
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	hept-1-en	1,57	1,04	0,89	1,45	–
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	heptan	0,68	0,63	0,59	0,59	0,58
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	metil-benzen (toluen)	–	6,48	6,72	4,4	4,7
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	2,4-dimetil-hept-1-en	–	–	0,91	–	–
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	1,3-dimetil-benzen	–	1,01	1,91	–	–
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO	kaprolaktam	39,23	–	–	–	–

#### 4.3.4. Kalorimetrija

Vrijednosti HHV ispitivanih pirolitičkih kondenzata povećale su se u usporedbi s vrijednostima izvorne mješavine otpadne višeslojne plastike (VSP). Vrijednosti HHV ispitivanih pirolitičkih kondenzata kreću se od 45,2 MJ kg<sup>-1</sup> do 46,8 MJ kg<sup>-1</sup> (tablica 4.11), što je slično vrijednostima HHV poliolefina (polietilen i polipropilen). Ovaj se rezultat očekivao jer je uzorak sadržavao 81% poliolefina. Budući da otpadna VSP i njeni pirolitički kondenzati imaju relativno visoku energetska vrijednost isplativo ih je termokemijski oporabiti za dobivanje energije i goriva.

Tablica 4.11 HHV vrijednosti izvorne mješavine višeslojnog plastičnog otpada i njezinih pirolitičkih kondenzata

Uvjeti		Kalorimetrija HHV (MJ kg <sup>-1</sup> )
Izvorna mješavina	Mix-izvorna mješavina VSP	42,30
Pirolitički kondenzati	Mix	46,11
	Mix 10% kat. 400 °C	46,03

Mix 15% kat. 400 °C	46,55
Mix 10% kat. 500 °C	45,21
Mix 15% kat. 500 °C	46,77

#### 4.4. Tehno-ekonomska procjena

U ovom radu prikupljeni su i pregledani podaci za 30 različitih postrojenja za pirolizu (tablica 4.12). Što se tiče sastava sirovine, kao što se može vidjeti, većina postrojenja s dostupnim podacima navodi prikladnost za frakcije komunalnog plastičnog otpada koje su prijavljene kao dio RIC sustava – PET, PE-HD, PVC, PE-LD, PP, PS i miješana (Ostalo 7) frakcija plastike. Također, postoje tehnologije koje ne prihvaćaju sve frakcije komunalnog plastičnog otpada te se označava prihvatljivost nekih drugih polimera (većinom u slučaju postrojenja za pirolizu) poput poliamida (tj. najlona), akrilonitril butadien stirena (ABS), ali i gume, i drugih, neplastičnih materijala.

Tablica 4.12 Pregled tehnologije pirolize – sastav ulazne sirovine [207]

Vrste plastike	PET	PE-HD	PVC	PE-LD	PP	PS	Ostala	PA	Guma	ABS	dr. mat.	Dodatni uvjeti
Postrojenje												
Envion [208]	-	+	+/-	+	+	+	+					Veličina čestica < 4 cm, PET u malim količinama, PVC < 10%, vlaga < 2%
Agilyx [208],[209]	+/-	+	+/-	+	+	+	+					PVC + PET < 10%
Climax [208]	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	Vlaga < 5%
Veba [208], [210]		+	-	+	+							Veličina čestica < 1 cm, PVC < 4 %, anorganski materijal < 5%, vlaga < 1%
BP Chem. [211]		+		+	+	+						-
BP Chem. [212]	-	+	-	+	+	+						PET < 3-5 %, PVC < 2-4 %, PS 15-30 %, vlaga < 1%
BP Chem. [213], [3]		+	-	+	+							Klor < 2,5%, pepeo < 4,5%, vlaga < 1%
Veba [213]		+		+	+							-
Agilyx [211]	+	+	+	+	+	+	+					Usitnjena plastika i granulat
Climax [211],[214],[215]	+	+	+	+	+	+	+					Prioritet plastika (3)-(7)
Pyrolysis [216]	+	+	+	+	+	+	+					vlaga < 5%
Cynar [209]	-	+	-	+	+	+						Veličina čestica < 1 cm, PET < 2 %, PVC < 0%
Golden Renew. [209]		+	+	+	+	+	+					Čista, osušena i usitnjena plastika
Sustane Tech. [217]	-	+	-	+	+	+						Veličina čestica < 6 mm, PET i PVC < 0%, vlaga < 1%, čista i usitnjena plastika
Pyrolysis system [218]		+		+	+	+						-

NRP [219]		+		+	+						40% PET, 60% PP
Polyflow [220]	+	+	+	+	+	+				+/-	Prihvaća tepihe i gumu
Nexus Fuels [209]	-	+	-	+	+	+				-	PET < 2 %, PVC < 1%
JBI Inc. [208],[214],[221]	-	+	-	+	+	+					Usitnjena plastika, PET i PVC < 0%, anorganski materijal < 5%, vlaga < 10%
JBI Inc. [211]	+/-	+	-	+	+				-		PET u malim količinama, PVC i PA < 0%
Catalytic [216]	+	+	+	+	+	+					Suha plastika, vlaga < 5%
PK Clean [209]	+	+	+	+	+	+					Usitnjena plastika, PET i PVC < 40%
Vadxx [209]	-	+	-	+	+	+			-	+	Veličina čestica < 5 cm, PET, PVC i PA < 0%
Polyfuel [222]	+/-	+	-	+	+	+				+	PET < 15 %, PVC < 1%, vlaga < 5%
PARC [223]	-	+	-	+	+	+				+	PET < 0 %, PVC < 5%
R-ONETM [224]	+/-	+	+/-	+	+	+			+/-	+/-	15 % (ABS+PET+PVC+ostalo) 85 % (PP+PE+PS)
MK Aromatics [209]	-	+	-	+	+	+					Odvajanje PET-a, PVC-a i kontaminanata
Pyrocrat Systems LLP [209]	-	+	-	+	+	+					PET < 5 %, PVC < 1%
Klean Industries [209]	-	+	-	+	+	+			-	-	Veličina čestica < 10 cm, PET i PVC < 0%, poluprikladno: ABS, PA, PUR, EVA

Nakon pregleda karakteristika postrojenja, za realnu studiju slučaja odabrano je postrojenje za katalitičku pirolizu JBI Inc. P2O koje je skalirano za potrebe kapaciteta grada Zagreba i Zagrebačke županije. Odabrane tehničke i financijske specifikacije temelje se na stvarnim postrojenjima koja su već u pogonu. Informacije su dobivene iz izvješća proizvođača opreme ili operatora tih postrojenja. Cijene usluga i proizvoda su prilagođene tržišnim cijenama u Republici Hrvatskoj. Ključni faktori procjene su ekonomski pokazatelji poput interne stope povrata i vremena povrata investicije.

#### 4.4.1. Opis procesa

P2O jedinica neprekidno radi i ubacuje do 2 tone plastičnog otpada na sat uz pomoć viličara. Plastični otpad koji se čuva u višekratnoj posudi pada u lijevak i neprekidno se utovaruje u cilindrični rotirajući spremnik u kojem se tali plastika. Spremnik za taljenje radi na temperaturi između 300 i 500 °C. Prije ulaska u spremnik za taljenje, plastični otpad u lijevku se pročišćava dušikom kako bi se uklonio sav prisutan kisik. Lijevak je namijenjen za držanje otprilike 1 tone plastičnog otpada s gustoćom od otprilike 400 kg m<sup>-3</sup>.

JB Inc. osigurava kontinuiranu brzinu dobave spremniku za taljenje. Plastični otpad ulazi u spremnik otprilike svake 2 minute putem puža za napajanje i kliznih vrata. Puž za napajanje je vlastitog dizajna tvrtke JBI Inc. i prema njima, razlog je zašto se spremnik može neprekidno napajati. Kontrolirana brzina napajanja je usklađena kako se zagrijana plastika ne bi stvrdnula prije ulaska u spremnik za taljenje, čime se izbjegava glavni mehanički problem koji se često javlja kod ekstrudiranja plastike.

Nakon ulaska u spremnik za taljenje, plastični otpad se izravno zagrijava pomoću dva plamenika smještena na svakom kraju spremnika. Izvor goriva za plamenike je reciklirani ispušni plin iz samog procesa. Ispušni plin se sagorijeva u prostoru spremnika za taljenje. Rastaljeni plastični otpad miješa se s kapljevitim recirkulacijskim tokom koji sadrži JBI Inc.-ov katalizator. Čelik, koji je pomiješan s plastičnim otpadom iz proizvodnje automobila, i metal se odvajaju tijekom faze taljenja.

Sav čelik i metal koji se nalazi u P2O sirovini ostaje u spremniku za taljenje i uklanja se svakih 70 tona obrađenog plastičnog otpada. Čelik i metal se uklanjaju zajedno s ostacima petrolejskog koksa koji se generiraju u pirolitičkom reaktoru. Ostaci iz lijevka, spremnika za taljenje i pirolitičkog reaktora sakupljaju se u spremniku smještenom ispod lijevka. Trenutno uklanjanje ostataka ne zahtijeva potpuno gašenje. Međutim, tijekom uklanjanja, napajanje se zaustavlja i spremnici se hlade. JBI Inc. je dodao treći spremnik u P2O jedinicu i automatska klizna vrata izravno ispod lijevka kako bi poboljšao stopu uklanjanja ostataka. Treći spremnik je dizajniran za obradu ostataka kako bi se uklonili u stvarnom vremenu brzinom od  $32 \text{ kg h}^{-1}$ .

Nakon faze taljenja, rastaljena plastika se transportira u pirolitički reaktor pomoću puža. Kao i spremnik za taljenje, pirolitički reaktor također je cilindrični rotirajući spremnik. U reaktoru se plastika pirolizira na radnoj temperaturi između 300 i 500 °C. Tijekom pirolize, plastična smjesa se miješa s istim katalizatorom koji se koristi u fazi taljenja. Plamenici u pirolitičkom reaktoru pokreću se ispušnim plinom koji generira proces. JBI Inc. koristi in-situ hidrogenaciju u pirolitičkom reaktoru kako bi osiguralo da konačni gorivi proizvodi ne sadrže alkene i stoga su u skladu s propisima.

Naftni plinski produkti iz pirolitičkog reaktora prolaze kroz ciklon kako bi se uklonila bilo kakva kruta čestica, a zatim ulaze u reakcijski toranj *Tower 1* gdje se plinovi dalje piroliziraju. Pirolizirani plinovi zatim se šalju u *Tower 2, 3 i 4* gdje se odvaja ulje broj 6, ulje broj 2 i produkt

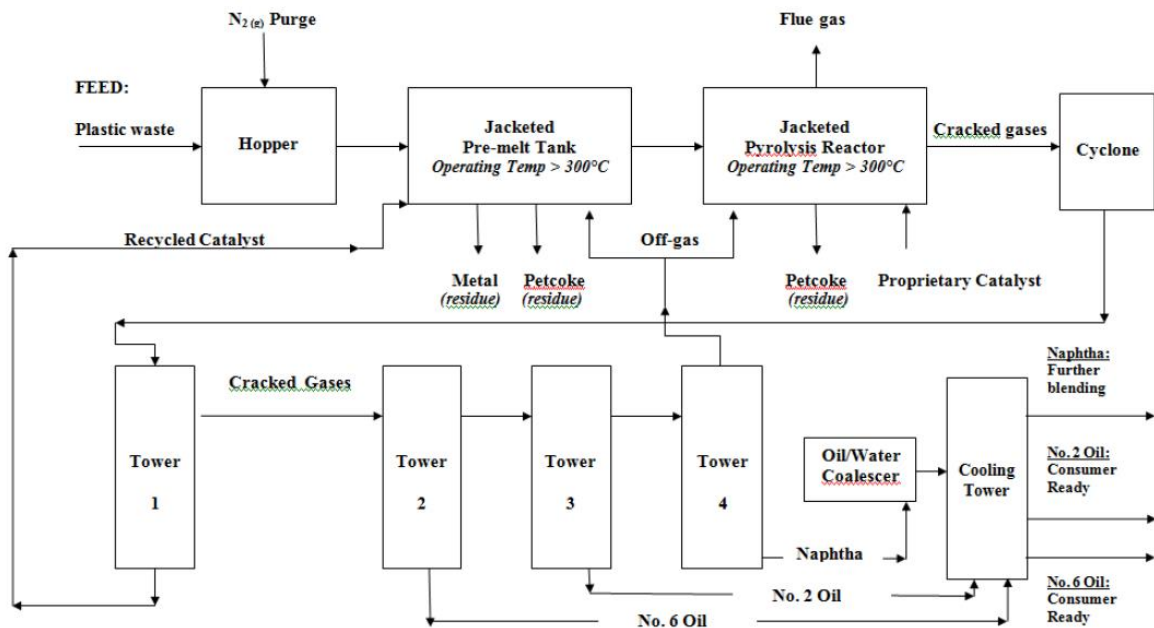
svojstvima sličan nafti. Lagani plinski ugljikovodici iz *Towera 4* komprimiraju se na otprilike 0,14 bar, a komprimirani ispušni plin koristi se kao gorivo za plamenike spremnika za taljenje i pirolizu. Sastav ispušnog plina uključuje metan, etan, propan, butan i vodik.

Konačni proizvodi P2O procesa sakupljaju se iz reaktorskih tornjeva, hlade se i šalju na skladištenje. Prije skladištenja, produkt sličan nafti prolazi kroz koalescentnu jedinicu ulja/vode kako bi se uklonila bilo kakva preostala voda u produktu.

Sustavi odvajanja instalirani u četiri reaktorska tornja potpuno su automatizirani. To omogućuje JBI Inc. da pažljivo kontrolira sastav svog izlaznog goriva. Stupanj kontrole kojeg JBI Inc. može primijeniti u svom P2O procesu omogućio im je konzistentnu proizvodnju goriva broj 6 i broj 2 u skladu s propisima koji se mogu prodavati izravno potrošačima. Produkt sličan nafti se trenutno prodaje na mjestu miješanja goriva gdje se injektira aditivima kako bi postalo komercijalno gorivo. Svi naftni proizvodi iz P2O procesa analiziraju se u laboratoriju tvrtke na samom mjestu kako bi se osiguralo da su ulja u skladu s trenutnim tržišnim proizvodima [211].

Opisano postrojenje je primjer na temelju kojeg je prema dostupnim podacima napravljena vlastita procjena za realnu studiju slučaja. Pojedini dijelovi procesa su modificirani tijekom provedbe tehno-ekonomske analize. Na primjer, pretpostavljena je proizvodnja samo jedne vrste kondenziranog produkta svojstvima sličnog nafti, budući da je laboratorijski eksperimentalni postav na kojem je provedeno istraživanje u ovom doktorskom radu mogao proizvesti samo takav produkt.





Slika 4.33 Proces P2O (JBI Inc) [211]

#### 4.4.2. Tehničke informacije o postrojenju

Kapacitet odabranog postrojenja je 6 tona po danu, a radi 6600 sati godišnje, tj. 275 dana u godini. Na temelju toga može se izračunati kako se tijekom godine obradi 1650 tona višeslojnoga plastičnog otpada godišnje. Proces se odvija kontinuirano pet do šest dana u tjednu, a preostalo vrijeme se koristi za održavanje postrojenja. Jednom godišnje provodi se remont postrojenja koji traje 20 dana. Potrebno je 240 m<sup>2</sup> za postavljanje postrojenja, neophodne opreme i spremnika za pohranu pirolitičkog kondenzata. Procijenjeno je da će postrojenje imati vijek trajanja od 25 godina.

Godišnju raspoloživost postrojenja ( $\tau$ ) moguće je izračunati prema izrazu (14) uzimajući u obzir kako ono radi 6600 sati godišnje:

$$\tau = \frac{6600 \text{ h/god}}{8760 \text{ h/god}} \cdot 100 = 75,34 \% \quad (14)$$

### 4.4.3. Tehničke informacije o procesu

Za postrojenje kapaciteta od 5 tona po danu s godišnjom raspoloživosti od 56,98% potrošnja električne energije iznosi 192 kWh po toni [209]. Uz povećanu godišnju raspoloživost predloženog pirolitičkog postrojenja (75,34%), za obradu tone višeslojnoga plastičnog otpada potrebno je utrošiti 260 kWh električne energije koja se koristi u svrhu pogona mlinova, motora, pumpi i sustava kontrole te dodatne procesne opreme za iskorištavanje produkata iz čvrstog ostatka. Kako bi se postigla inertna atmosfera u procesu koristi se 45 kg dušika po toni ulaznog plastičnog otpada. Za kondenziranje pirolitičkih para potrebno je 2000 L vode pri čemu gubici iznose oko 900 L po toni ulazne sirovine. Prilikom pokretanja postrojenja potrebno je utrošiti oko 600 kWh prirodnog plina po toni otpada.

### 4.4.4. Energetski produkti procesa

Zbog nemogućnosti provođenja vlastitih analiza kojima se određuju pojedina fizikalna svojstva (premala količina uzorka), u tablici 4.13 su dane vrijednosti uzorka koji je dobiven pri sličnim eksperimentalnim uvjetima (sastav ulazne sirovine i operativni parametri) [225] i vrijednosti sirove nafte. Iz tablice 4.13 je vidljivo kako su svojstva uzorka i sirove nafte usporediva. U daljnim proračunima će se koristiti podaci vezani uz sirovu naftu budući da je za nju poznata tržišna cijena, a svojstvima je najbližnja pirolitičkom kondenzatu.

Tablica 4.13 Svojstva pirolitičkog kondenzata [225]

Svojstvo	Sličan uzorak	Sirova nafta
Viskoznost pri 50 °C, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	115,36	80,4
Gustoća, kg l <sup>-1</sup>	0,809	0,866
Specifična težina	0,812	0,7805-0,894
Specifična težina po API obrascu	42,85	38,06
Cetanski indeks	74,07	-
Donja ogrjevna vrijednost, MJ kg <sup>-1</sup>	42,43	42,69

Prema dobivenim eksperimentalnim udjelima opisanim u potpoglavlju 4.2. *Rezultati eksperimenata pirolize u laboratorijskom reaktoru*, u tablici 4.14 su prikazani izračunati prinosi pirolitičkih produkata po toni ulaznog višeslojnoga plastičnog otpada. Volumen pirolitičkog kondenzata izračunat je koristeći vrijednost gustoće sirove nafte (tablica 4.13), a volumen pirolitičkog plina uz pretpostavku vrijednosti gustoće prirodnog plina. Donja ogrjevna vrijednost plinske frakcije procijenjena je na 30 MJ m<sup>-3</sup>, tj. 8,3 kWh m<sup>-3</sup> iz eksperimentalno

određenog sastava u potpoglavlju 4.2. *Rezultati eksperimenata pirolize u laboratorijskom reaktoru*. Nakon pokretanja procesa prirodnim plinom, proizvedena plinska frakcija koristi se za zagrijavanje reaktora. Višak plinske frakcije koja se proizvede tijekom procesa dolazi na termički oksidator, gdje se spaljuje. Iz čvrstog ostatka koji nastaje pirolizom višeslojnoga plastičnog otpada mogu se proizvesti vrijedni produkti. U jednom istraživanju dobiven je čvrsti ostatak pri sličnim eksperimentalnim uvjetima (sastav ulazne sirovine i operativni parametri) [206]. Čvrsti ostatak je mješavina aluminijska i čađe. Takva mješavina se melje u kugličnom mlinu te se nakon toga prosijava čime se odvajaju veći fragmenti aluminijska, a preostala mješavina sitne frakcije aluminijska i čađe se izlučuje klorovodičnom kiselinom čime se dobivaju čestice ugljika i aluminijskog klorida. Proračun dobivenih produkata iz čvrstog ostatka je napravljen analogno istraživanju [206] na temelju vlastitih eksperimentalnih vrijednosti. Iz proračuna proizlazi da se iz 140 kg čvrstog ostatka dobiva 25 kg aluminijska, 42 kg aluminijskog klorida i 107 kg čestica ugljika. Za proces izlučivanja se koristi 129 kg koncentrirane klorovodične kiseline koju je moguće reciklirati u procesu. Vrijednosti prinosa produkata na godišnjoj razini dobivene su na temelju ulazne količine višeslojnoga plastičnog otpada (1650 t).

Tablica 4.14 Prinosi produkata pirolize po toni ulaznog višeslojnoga plastičnog otpada

<b>Pirolitički kondenzat</b>	600 kg t <sup>-1</sup>	692,84 l t <sup>-1</sup>	1.143.187,07 l god <sup>-1</sup>
<b>Pirolitički plin</b>	260,20 kg t <sup>-1</sup>	368,03 m <sup>3</sup> t <sup>-1</sup>	607.256,01 m <sup>3</sup> god <sup>-1</sup>
<b>Čvrsti ostatak</b>	139,80 kg t <sup>-1</sup>		230.670,00 kg god <sup>-1</sup>

#### 4.4.5. Iskoristivost postrojenja

Ukupna iskoristivost postrojenja ( $\eta_{uk,pir}$ ) računa se kao omjer kemijske energije u pirolitičkom produktu (kondenzatu,  $E_{pk}$ ) i kemijske energije u višeslojnom plastičnom otpadu ( $E_{vspo}$ ) na ulazu. Budući da su svojstva pirolitičkog kondenzata i sirove nafte usporediva (tablica 4.13), koristit će se za potrebe proračuna. Prema jednadžbi (15) iskoristivost iznosi 60,55 %:

$$\eta_{uk,pir} = \frac{E_{pk}}{E_{vspo}} = \frac{V_{pk} \cdot \rho_{sn} \cdot H_{d,sn}}{m_{vspo} \cdot H_{d,vspo}} = \frac{1143187 \frac{l}{god} \cdot 0,866 \frac{kg}{l} \cdot 42,69 \frac{MJ}{kg}}{1650000 \frac{kg}{god} \cdot 42,30 \frac{MJ}{kg}} \cdot 100 = 60,55 \% \quad (15)$$

gdje je:

$V_{pk}$  – godišnji prinos pirolitičkog kondenzata, [l god<sup>-1</sup>]

$\rho_{sn}$  – gustoća sirove nafte, [kg l<sup>-1</sup>]

$H_{d,sn}$  – donja ogrjevna vrijednost sirove nafte, [MJ kg<sup>-1</sup>]

$m_{vspo}$  – godišnja količina višeslojnoga plastičnog otpada, [kg god<sup>-1</sup>]

$H_{d,vspo}$  – donja ogrjevna vrijednost višeslojnoga plastičnog otpada, [MJ kg<sup>-1</sup>].

### ***Stupanj konverzije otpada u gorivo***

Jedan od pokazatelja učinkovitosti postrojenja je stupanj konverzije otpada u gorivo ( $X_{pir}$ ). Računa se kao omjer mase pirolitičkog produkta (kondenzata) i mase ulazne sirovine (višeslojnoga plastičnog otpada). Prema jednadžbi (15) iznosi 60,00 %.

$$X_{pir} = \frac{V_{sn} \cdot \rho_{sn}}{m_{vspo}} = \frac{1143187 \frac{l}{god} \cdot 0,866 \frac{kg}{l}}{1650000 \frac{kg}{god}} \cdot 100 = 60,00 \% \quad (15)$$

### **4.4.6. Investicijski troškovi postrojenja**

Investicijski trošak koji pokriva komponente postrojenja i ugradnju istih je prema izvješću iz 2015. godine [209] iznosio 606 \$ po toni kapaciteta u godini dana. Ukoliko se taj trošak svede na sadašnju vrijednost uz godišnju stopu inflacije od 3,23% dobiva se vrijednost od 782 \$, odnosno 723 € po toni kapaciteta u godini dana. Na taj trošak je potrebno dodati kuglični mlin za mljevenje čvrstog ostatka (17.406,35 €) [226] te spremnik u kojem će se provoditi proces izluživanja mljevenog čvrstog ostatka (1850,25 €) [227]. Osim troškova opreme postrojenja za pirolizu, potrebno je uzeti u obzir troškove pripreme i praćenja projekta, izgradnje i pravne troškove. Trošak pripreme i praćenja projekta sličnog postrojenja s ulaznim kapacitetom od 10 tona po danu je pronađen u izvještaju iz 2018. godine [219] te je sadašnja cijena te usluge preračunata na 85.639,22 \$, što u eurima iznosi 79.226,98 €. Izračun troška ove usluge proveden je primjenom „6/10“ pravila za procjenu troškova, koje uzima u obzir da promjena kapaciteta postrojenja ne rezultira proporcionalnom promjenom cijena opreme i usluga [228]. Za postrojenje koje obrađuje 6 tona ulazne sirovine po danu, trošak usluge pripreme i praćenja projekta iznosi 58.312,79 € prema jednadžbi (17). Trošak izgradnje (uređenje zemljišta i izgradnja građevina) je preračunat na 106.400,24 \$, odnosno 98.436,18 € što prema jednadžbi (18) za postrojenje od 6 tona po danu iznosi 72.451,18 € [219]. Za izgradnju postrojenja i

skladištenje otpada potrebna je površina od 600 m<sup>2</sup>. Prosječna cijena građevinskog zemljišta u Hrvatskoj godini iznosi 65 € m<sup>-2</sup> [229]. Cijena pravnih troškova je procijenjena na 12.500,00 € [219]. Investicijski troškovi pirolitičkog postrojenja dani su u tablici 4.15.

$$C_{B,pr} = C_{A,pr} \cdot \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{0,6} = 79,226,98 \text{ €} \cdot \left(\frac{6 \frac{t}{d}}{10 \frac{t}{d}}\right)^{0,6} = 58.312,79 \text{ €} \quad (17)$$

$$C_{B,izgr} = C_{A,izgr} \cdot \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{0,6} = 98.436,18 \text{ €} \cdot \left(\frac{6 \frac{t}{d}}{10 \frac{t}{d}}\right)^{0,6} = 72.451,18 \text{ €} \quad (18)$$

gdje je:

$C_{A,pr}$  – trošak pripreme i praćenja projekta za postojeće postrojenje, [€]

$C_{A,izgr}$  – trošak izgradnje za postojeće postrojenje, [€]

$C_{B,pr}$  – trošak pripreme i praćenja projekta za novo postrojenje, [€]

$C_{B,izgr}$  – trošak izgradnje za za novo postrojenje, [€]

$V_A$  – kapacitet postojećeg postrojenja, [t d<sup>-1</sup>]

$V_B$  – kapacitet novog postrojenja, [t d<sup>-1</sup>].

Tablica 4.15 Investicijski troškovi pirolitičkog postrojenja

<b>Oprema za pirolizu i instalacija</b>	1.212.206,60 €
<b>Priprema i praćenje projekta</b>	58.312,79 €
<b>Zemljište</b>	39.000,00 €
<b>Izgradnja</b>	72.451,18 €
<b>Pravni troškovi</b>	12.500,00 €
<b>Ukupni investicijski troškovi</b>	1.394.470,57 €

#### 4.4.7. Operativni troškovi postrojenja

Operativni troškovi postrojenja mogu se okarakterizirati kao fiksni i varijabilni. Fiksni troškovima se smatraju troškovi održavanja i osiguranja postrojenja, troškovi radne snage i ostali troškovi koji ne ovise izravno o proizvodnji. Troškovi održavanja procijenjeni su na iznos od 5%, a godišnji rast troška održavanja od 1% od ukupnog investicijskog troška, jednako kao

i ostali troškovi [219]. Troškovi radne snage procijenjeni su na temelju prosječnih plaća u Hrvatskoj za područje djelatnosti E (opskrba vodom; uklanjanje otpadnih voda, gospodarenje otpadom te djelatnosti sanacije okoliša) i C (prerađivačka industrija) koje u 2023. godini iznose 1415 € bruto mjesečno [230]. Uzimanjem u obzir dodataka na plaću, godišnja plaća po zaposleniku iznosi 17.680 €. Osim zaposlenika, potreban je i voditelj postrojenja s prosječnom plaćom inženjera od 1769 € bruto mjesečno, a godišnjom od 21.928 € s dodacima.

Varijabilni troškovi su oni koji izravno ovise o proizvodnji, a uključuju potrošnju energenata (prirodni plin, električna energija, voda) i materijala (katalizator [231] i klorovodična kiselina [232] za izluživanje čvrstog ostatka). Prirodni plin bi se dobavljao od Gradske plinare Zagreb, gdje cijena za poduzetništvo iznosi 0,07 € kWh<sup>-1</sup> [233], električna energija od HEP-a za kategoriju poduzetništvo s cijenom od 0,36 € kWh<sup>-1</sup> [234], voda od Vodoopskrbe i odvodnje s cijenom od 3,80 € m<sup>-3</sup> za poslovne korisnike [235]. Predviđen je porast troškova održavanja, cijene energenata i godišnji rast plaća zaposlenika na godišnjoj razini od 1% od ukupnih prihoda prodaje produkata na godišnjoj razini. Ova procjena je donesena s obzirom na nedostatak sličnih procjena u dostupnoj literaturi. Operativni troškovi postrojenja dani su u tablici 4.16.

Tablica 4.16 Operativni troškovi pirolitičkog postrojenja

<b>Održavanje</b>	69.723,53 €
<b>Osiguranje</b>	13.944,71 €
<b>Radna snaga</b>	74.968,00 €
<b>Ostali troškovi</b>	13.944,71 €
<b>Prirodni plin</b>	10.395,00 €
<b>Električna energija</b>	154.440,00 €
<b>Voda</b>	5.643,00 €
<b>Katalizator</b>	99.000,00 €
<b>Izluživanje</b>	26.606,00 €
<b>Ukupni operativni troškovi</b>	468.664,94 €

#### 4.4.8. Prihodi

Prihodi postrojenja generirani su prodajom pirolitičkog kondenzata koji se dalje može koristiti za proizvodnju kemikalija ili namješavanje u goriva te produkata proizvedenih obradom čvrstog ostatka (aluminij, čestice ugljika i aluminijev klorid). Za pirolitički kondenzat pretpostavljena je tržišna cijena sirove nafte zbog sličnosti svojstava, a trenutno se kreće oko 0,52 € l<sup>-1</sup> [236].

Cijena aluminija se trenutno kreće oko 2170 \$ t<sup>-1</sup> [237], čestica ugljika oko 800 \$ t<sup>-1</sup> [238], a aluminijevog klorida oko 350 \$ t<sup>-1</sup> [239]. Ukupni prihod od godišnje prodaje pirolitičkog kodenzata iznosi 495.381,06 €, a od prodaje ostalih proizvedenih produkata 234.619,00 €.

#### 4.4.9. Uvjeti financiranja

Za izgradnju pirolitičkog postrojenja osiguralo bi se 25% privatnih novčanih sredstava, a ostalih 75% putem kredita. Ukupni investicijski troškovi iznose 1.394.470,57 €, od kojih bi privatna novčana sredstva iznosila 348.617,64 €, a kredit 1.045.852,93 €. Sukladno informacijama HBOR-a za ovakve projekte kamatna stopa iznosi 2% s rokom otplate od 14 godina [240]. Prema toj informaciji, godišnja rata kredita za pirolitičko postrojenje bi iznosila 86.389,51 €. Za ekonomsku analizu ovog projekta uzeta je linearna amortizacija, a amortizacijske stope su navedene u tablici 4.17.

Tablica 4.17 Amortizacija

Amortizacija imovine	Amortizacijski vijek trajanja (god)	Amortizacijska stopa (%)
Priprema dokumentacije	5	20
Oprema za postrojenje	4	25
Izgradnja postrojenja	10	10

Iznos godišnje amortizacije za pripremu dokumentacije iznosi 11.662,56 €, za opremu postrojenja 303.051,65 €, a za izgradnju 7.245,12 €.

Za proračun je uzeta diskontna stopa od 10% i stopa poreza na dobit od 12% [241]. Iz ponderiranog prosječnog troška kapitala za sektor kemije i sektor nafte i plina za Hrvatsku određena je diskontna stopa [242]. Ponderirani prosječni trošak kapitala (eng. *Weighted average cost of capital*) poznat je i pod nazivom kapitalni trošak tvrtke, što predstavlja minimalni povrat koji tvrtka mora generirati na svojoj postojećoj imovinskoj osnovi kako bi ispunila svoje obveze prema vlasnicima i vjerovnicima.

#### 4.4.10. Pokazatelji isplativosti ulaganja

Ekonomski pokazatelji neto sadašnje vrijednosti (eng. *Net Present Value*) i interne stope povrata (eng. *Internal Rate of Return*) mogu se koristiti za procjenu isplativosti postrojenja. NPV izračunava neto vrijednost novčanog toka u smislu sadašnje vrijednosti novca.

Razmatrajući vremenski aspekt novčanih vrijednosti, nužno je transformirati sve buduće tokove novca u njihovu ekvivalentnu vrijednost u sadašnjem trenutku. Metodom neto sadašnje vrijednosti (NPV), moguće je precizno izračunati sadašnju vrijednost svakog niza novčanih tokova i sumirati ih kako bi se dobio ukupan financijski rezultat u sadašnjem trenutku. IRR se izvodi iz NPV-a, tako da je interna stopa povrata diskontna stopa pri kojoj je sadašnja vrijednost svih novčanih tokova iz projekta jednaka nuli. Ako interna stopa povrata premašuje diskontnu stopu pretpostavljenu u proračunu, projekt se prihvaća kao isplativ. NPV je moguće izračunati prema sljedećem izrazu (19):

$$NPV = \sum_{t_{god}}^{T_p} \frac{V_t}{(1+k)^t} - I_0 \quad (19)$$

Pri čemu je:

$T_p$  – životni vijek projekta, [god]

$t_{god}$  – trenutna godina, [god]

$V_t$  – godišnja ušteda/prihod, [€]

$k$  – diskontna stopa, [%]

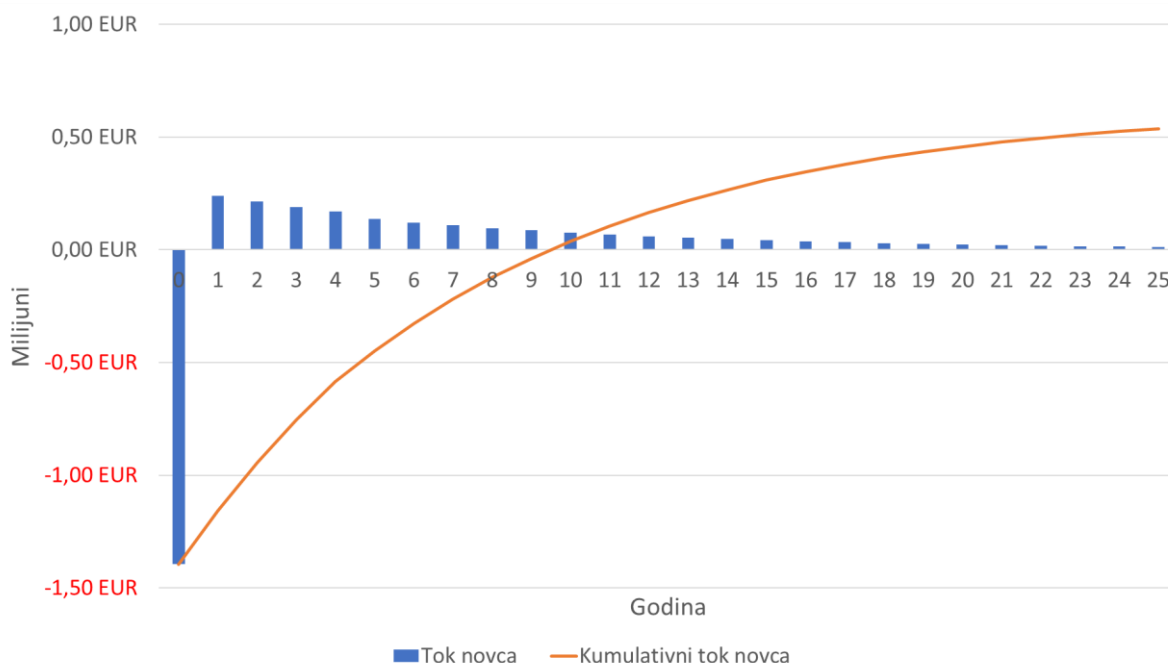
$I_0$  – početna investicija, [€].

Temeljem izraza za NPV moguće je proračunati i internu stopu povrata tako da se izraz za proračun NPV-a izjednači s nulom. Pri tome je potrebno pronaći iznos diskontne stope  $R$  za koju je projekt i dalje profitabilan. IRR se prema tome računa prema sljedećem izrazu (19):

$$NPV = \sum_{t_{god}}^{T_p} \frac{V_t}{(1+R)^t} - I_0 = 0 \quad (20)$$

Prema tome, interna stopa povrata je ona stopa koja svodi novčane tokove projekta na vrijednost investicije. Stoga, u usporedbi s metodom neto sadašnje vrijednosti gdje se budući novčani tokovi svode na sadašnju vrijednost temeljem poznate diskontne stope, kod metode interne stope povrata, diskontna stopa je nepoznanica.





Slika 4.34 Tok novca sadašnje vrijednosti pirolitičkog postrojenja

Proračunom je dobivena vrijednost interne stopa povrata od 15,54% koja je veća od korištene diskontne stope od 10% što ukazuje na isplativost pirolitičkog postrojenja. Nakon isteka životnog vijeka pirolitičkog postrojenja ukupna dobit iznosi 536.692,38 €. Slika 4.34 prikazuje sadašnju vrijednost novčanog toka za svaku godinu životnog vijeka pirolitičkog postrojenja, kao i kumulativni novčani tok sadašnje vrijednosti.

Na sjecištu krivulje kumulativnog novčanog toka i apscise može se odrediti rok povrata investicije. To je vrijeme potrebno da projekt ostvari profit jednak početnoj investiciji. Rok povrata investicije za pirolitičko postrojenje u analiziranom slučaju je 10 godina.

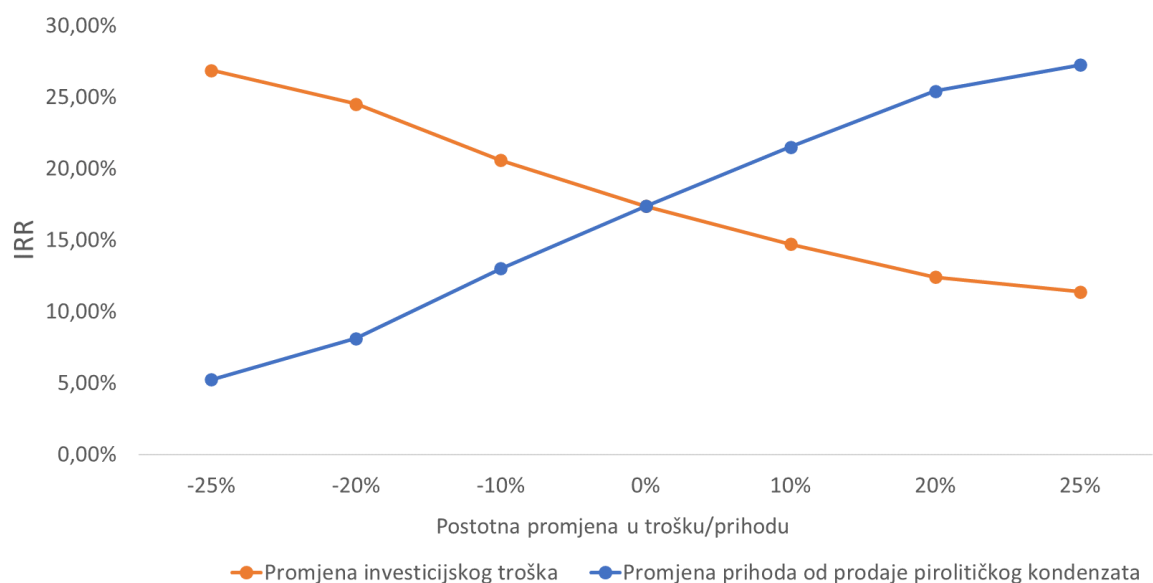
#### 4.4.11. Analiza osjetljivosti

Provedena je analiza osjetljivosti kako bi se identificirali potencijalni rizici i procijenio njihov utjecaj na financijsku održivost postrojenja za pirolizu plastičnog otpada. Analizom je utvrđeno da je promatrana investicija profitabilna u osnovnom analiziranom slučaju pri navedenim pretpostavkama, što je vidljivo iz vrijednosti promatranih financijskih parametara – neto sadašnje vrijednosti i interne stope povrata.

Ulazni parametri za proračun utvrđeni su korištenjem informacija izdvojenih iz izvješća koje detaljno opisuje rad postojećeg postrojenja. Zbog činjenice da podaci o komercijalnim postrojenjima nisu javno dostupni, korišteni su podaci dobiveni iz pilot postrojenja. Iz tog razloga, ulazni parametri i informacije o troškovima možda neće točno odražavati stvarne podatke. Zbog toga je provedena je analiza osjetljivosti kako bi se procijenio utjecaj specifičnih varijabli na profitabilnost projekta. Odabrani su parametri koji bitno mogu utjecati na isplativost: promjena investicijskog troška i promjena prihoda od prodaje pirolitičkog kondenzata. Vrijednost ostalih parametara također može utjecati na vrijednosti financijskih indikatora, no navedena dva parametra imaju najznačajniji utjecaj.

Kao što je prikazano na slici 4.35, ovi parametri utječu na internu stopu povrata postrojenja. Prihod od prodaje pirolitičkog kondenzata najviše utječe na profitabilnost postrojenja jer je to njegov glavni prodajni produkt. Ukoliko prihod od prodaje padne za 10%, postrojenje je i dalje isplativo, ali sniženjem od 20% postaje neisplativo (IRR u tom slučaju iznosi nešto manje od konzervativno određene diskontne stope od 10%). Prihod bi mogao pasti u slučaju da dođe do smanjenja količine ulazne sirovine, a posljedično i do smanjenja količine proizvedenog produkta. Druga mogućnost je pad otkupne cijene proizvedenog produkta zbog pada cijene sirove nafte.

Osjetljivost postrojenja na fluktuacije investicijskih troškova je nešto manja, no i dalje značajna što je vidljivo iz slike 4.35. Povećanje investicijskih troškova postrojenja jasno dovodi do smanjenja interne stope povrata odnosno povećanog vremena potrebnog za povrat investicije. Eventualno smanjenje ukupnih investicijskih troškova bi dovelo do značajno veće interne stope povrata, odnosno do značajno profitabilnije investicije.



Slika 4.35 Utjecaj promjene investicijskog troška i promjene prihoda od prodaje pirolitičkog kondenzata na isplativost postrojenja

Rezultati dobiveni financijskom analizom upućuju na to da je moguće postići bolju ekonomsku profitabilnost od postojećih metoda obrade plastičnog otpada koji se teško reciklira. Na primjer, u studiji [243], gdje je provedena financijska analiza za rasplinjavanje dvije različite vrste miješanog plastičnog otpada, autori ističu kako investicija nije isplativa za vrstu procesa čiji je cilj proizvesti visoko kvalitetno gorivo (prikladno za npr. metaluršku industriju). U drugom analiziranom slučaju u istoj studiji, gdje je otpad neposredno prije rasplinjavanja prošao samo mehaničku obradu, dobivena je vrijednost IRR-a od 8,3% što je značajno manje nego iznos dobiven u ovom istraživanju. Iako vrsta goriva ovisi o ulaznoj sirovini, razlika u isplativosti između dva istraživanja temeljem parametra interne stope povrata je značajna te se tek u izrazito konzervativnim procjenama prihoda od prodaje isplativost smanjuje na razine istraživanja u [243], što je utvrđeno analizom osjetljivosti te upućuje na to da je procesom analiziranim u ovom istraživanju moguće povećati ekonomsku profitabilnost obrade višeslojnog plastičnog otpada.

Provedeno istraživanje pokazuje da bi proces pirolize mogao povećati i ekonomsku isplativost u odnosu na spaljivanje otpada. Istraživanje u [244] pokazuje da bi spaljivanje plastičnog otpada imalo internu stopu povrata od 8,1% uz povrat investicije u dvanaestoj godini što je 2 godine više nego povrat investicije prikazane u ovom istraživanju.

Tehno-ekonomska analiza mehaničke obrade sličnog otpada (odvojeno sakupljeni plastični komunalni otpad, mješavina poliolefina) provedena u [245] je pokazala da bi takva investicija imala negativnu neto sadašnju vrijednost, odnosno ne bi bila isplativa. Prema provedenoj financijskoj analizi, proces prikazan u ovom istraživanju bi postigao neto sadašnju vrijednost od 536.692,38 € što upućuje na značajno povoljniji rezultat u odnosu na proces prikazan u [245].

Slična analiza pirolize plastičnog otpada za dobivanje produkta potrebnog za proizvodnju električne energije provedena u [246] pokazuje da bi investicija u takvo postrojenje imala slične financijske pokazatelje onima dobivenim ovim istraživanjem. Konkretno, investicija bi bila isplativa u 11-toj godini rada postrojenja uz internu stopu povrata od 13%, što je nešto manje isplativa investicija nego ona prikazana u ovom istraživanju.

Sličan rezultat onome dobivenom istraživanjem u sklopu ove disertacije je dobiven u radu [247] gdje je također analizirana piroliza plastičnog otpada. Za slučaj gdje je proizvod sličan onome analiziranom u ovom istraživanju (svojstva slična nafti) pokazano je da je povrat investicije moguć također u desetoj godini rada postrojenja uz IRR od 15,7%. Analizom osjetljivosti provedenom u ovom istraživanju pokazano je da vrijednost IRR-a može značajno porasti (preko 20%) u slučaju povoljnijih prihoda od prodaje konačnog proizvoda ili smanjene vrijednosti kapitalne investicije.

## 5. ZAKLJUČAK

Postavljeni ciljevi istraživanja uključivali su procjenu sastava višeslojnoga plastičnog otpada prema udjelu pojedinih polimernih materijala, procjenu kinetičkih parametara s matematičkim modeliranjem procesa pirolize višeslojnoga plastičnog otpada i prijedlog idejnog rješenja pirolitičkog postava za obradu višeslojnoga plastičnog otpada.

Karakterizacija sastava uzorkovanog višeslojnoga plastičnog otpada (VSPO) (ukupno 44 uzorka) provedena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) u sprezi s mikroskopijom. Prosječni tok VSPO sadrži 71,2% polietilena (PE), 0,4%, etilen/vinil-alkohola (EVOH), 9,7% polipropilena (PP), 11,6% poli(etilen-tereftalata) (PET), 3,4% poliamida (PA), 0,5% celuloze i 3,3% aluminija. Fizikalno-kemijska svojstva VSPO ispitana su neposrednom (sadržaj vlage, hlapivih tvari i pepela) i posrednom (elementarnom) analizom te kalorimetrijom. Navedene analize potvrdile su pogodnost ulazne sirovine za proces pirolize jer u sastavu nisu pronađene štetne tvari, a gornja ogrjevna vrijednost je iznosila 42,30 MJ kg<sup>-1</sup>.

Neizotermna termogravimetrijska analiza je korištena za istraživanje kinetike i mehanizma toplinske razgradnje VSPO. Utvrđeno je kako je toplinska razgradnja VSPO kompleksan proces koji se odvija u dva stupnja (difuzijom i reakcijom Avrami-Erofeev). Rezultati dobiveni ovom analizom korišteni su za planiranje radnih uvjeta (temperatura, vrijeme zadržavanja, omjer katalizatora i polimera) u reaktoru za pirolizu u laboratorijskom mjerilu. Provedena je eksperimentalna valorizacija VSPO u pirolitičkom laboratorijskom reaktoru s upotrebom i bez upotrebe katalizatora te je napravljena analiza dobivenih produkata. Analitičke metode koje su bile korištene za analizu produkata: infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), nuklearna magnetska rezonancija (NMR), plinska kromatografija sa spektrometrom masa (GC-MS) i kalorimetrija. Rezultati NMR analize su pokazali kako svi uzorci u većinskom udjelu sadrže alifatske ugljikovodike (alkane i alkene), zatim aromatske ugljikovodike te u manjem udjelu aldehide, vinil i -OH skupine što se slaže s rezultatima FTIR analize. GC-MS analizom je potvrđeno uklanjanje spojeva s kisikom koji nisu poželjni u gorivima u uzorcima dobivenim s katalizatorom. Kalorimetrijska analiza je pokazala da pirolitički produkti imaju relativno visoku gornju ogrjevnu vrijednost, od 45,2 MJ kg<sup>-1</sup> do 46,8 MJ kg<sup>-1</sup>.

Glavni znanstveni doprinos proizlazi iz određivanja sastava toka višeslojnoga plastičnog otpada i provođenja procjene kinetičkih parametara. Ovo obuhvaća kombinaciju matematičkog modeliranja i eksperimentalnih podataka, što omogućuje utvrđivanje utjecaja sastava višeslojnog plastičnog otpada i drugih operativnih varijabli na proces pirolize. Na temelju detaljnog pregleda literature, takva procjena dosad nije provedena. Iz provedene kinetičke analize, dobila se informacija o prikladnosti ispitivanog katalizatora za proces katalitičke pirolize u laboratorijskom reaktoru. Budući da su rezultati pokazali da se dodatkom katalizatora snižava potrebna energija aktivacije u istraživanom procesu, zaključeno je kako je katalizator pogodan. To je i potvrđeno rezultatima eksperimenata u laboratorijskom reaktoru. Katalizator je smanjio temperaturu na kojoj se odvija toplinska razgradnja uzorka za 10 °C u usporedbi s termičkom pirolizom, a postignuto je i uklanjanje spojeva s kisikom koji nisu poželjni u gorivima.

Hipoteza istraživanja bila je da je primjenom procesa pirolize na višeslojnom plastičnom otpadu moguće povećati ekonomsku profitabilnost u usporedbi s aktualnim metodama obrade takvog otpada poštujući ciljeve kružnog gospodarstva. Isplativost predloženog idejnog rješenja za odabranu realnu studiju slučaja procijenjena je tehno-ekonomskom analizom te je hipoteza potvrđena. Investicija valorizacije VSPO pirolizom postaje isplativa nakon 10 godina uz vrijednost interne stopa povrata od 15,54%. Financijski parametar IRR dobiven u ovom istraživanju uspoređen je s parametrima procesa rasplinjavanja (8,3%), spaljivanja (8,1%) i mehaničke obrade (negativna neto sadašnja vrijednost). U ovom istraživanju je analizom osjetljivosti utvrđeno da se vrijednost interne stope povrata (IRR) može značajno povećati (za više od 20%) u situacijama gdje su prihodi od prodaje završnog proizvoda povoljniji ili kada je kapitalna investicija manja.

## **5.1. Mogući smjerovi nastavka istraživačkog rada**

Na temelju istraživanja provedenih tijekom izrade ovog doktorskog rada, moguća su sljedeća daljnja istraživanja:

- S obzirom da je ovo istraživanje uključivalo karakterizaciju sastava višeslojnog plastičnog otpada, a sastav ulazne sirovine ključan je parametar za planiranje procesa pirolize, moguće je proširiti ispitivanja na pirolizu u kombinaciji s drugim vrstama plastičnog otpada.

- Razmatranje upotrebe različitih katalizatora kako bi se istražio njihov utjecaj na sastav produkata. Na primjer, moguće je istražiti zeolite različitih veličina pora, s različitim omjerima  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ili dopiranjem drugim prijelaznim metalima.
- Provođenje procesa u većem mjerilu kako bi se dobila dublja spoznaja o skalabilnosti i praktičnoj primjeni istraživanih postupaka.

## 6. POPIS LITERATURE

- [1] European Parliament, “Plastic waste and recycling in the EU: facts and figures,” 2018.
- [2] PlasticsEurope, “Plastics - the Facts 2019,” *PlasticsEurope*, 2019, [Online]. Available: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data>.
- [3] S. D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, “A review on pyrolysis of plastic wastes,” *Energy Conversion and Management*. 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.037.
- [4] T. Tomić, I. Kremer, and D. R. Schneider, “Economic efficiency of resource recovery—analysis of time-dependent changes on sustainability perception of waste management scenarios,” *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 24, no. 2, pp. 543–562, 2022, doi: 10.1007/s10098-021-02165-1.
- [5] A.-S. Nizami *et al.*, “An argument for developing waste-to-energy technologies in Saudi Arabia.pdf,” *Chem. Eng. Trans.*, 2015, doi: 10.3303/CET1545057.
- [6] A. S. Nizami *et al.*, “The potential of Saudi Arabian natural zeolites in energy recovery technologies,” *Energy*, 2016, doi: 10.1016/j.energy.2015.07.030.
- [7] R. Miandad, M. A. Barakat, A. S. Aburiazaiza, M. Rehan, and A. S. Nizami, “Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review,” *Process Safety and Environmental Protection*. 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.06.022.
- [8] American Chemistry Council, “Comparison of Plastics-to-Fuel and Petrochemistry Manufacturing Emissions to Common Manufacturing Emissions,” 2017.
- [9] S. Hafeez, E. Pallari, G. Manos, and A. Constantinou, “Catalytic Conversion and Chemical Recovery,” in *Plastics to Energy*, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-813140-4.00006-6
- [10] K. Li *et al.*, “Fe-, Ti-, Zr and Al-pillared clays for efficient catalytic pyrolysis of mixed plastics,” *Chem. Eng. J.*, vol. 317, pp. 800–809, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.02.113
- [11] S. Honus, S. Kumagai, V. Molnár, G. Fedorko, and T. Yoshioka, “Pyrolysis gases produced from individual and mixed PE, PP, PS, PVC, and PET—Part II: Fuel characteristics,” *Fuel*, vol. 221, pp. 361–373, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.02.075.
- [12] B. Roozbehani, M. Motevassel, M. Mirdrikvand, S. I. Moqadam, and A. Kharaghani, “Gasoline production from a polymeric urban disposal mixture using silica–alumina catalyst,” *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 19, no. 1, pp. 123–136, 2017, doi: 10.1007/s10098-016-1196-x.
- [13] R. K. Singh, B. Ruj, A. K. Sadhukhan, and P. Gupta, “A TG-FTIR investigation on the co-pyrolysis of the waste HDPE, PP, PS and PET under high heating conditions,” *J. Energy Inst.*, 2019, doi: 10.1016/j.joei.2019.09.003.
- [14] R. K. Singh, B. Ruj, A. K. Sadhukhan, and P. Gupta, “Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their



- characterization,” *J. Energy Inst.*, vol. 92, no. 6, pp. 1647–1657, 2019, doi: 10.1016/j.joei.2019.01.009.
- [15] P. Das and P. Tiwari, “Thermal degradation kinetics of plastics and model selection,” *Thermochim. Acta*, vol. 654, pp. 191–202, 2017, doi: 10.1016/j.tca.2017.06.001.
- [16] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, and N. Sbirrazzuoli, “ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data,” *Thermochimica Acta*. 2011, doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
- [17] P. Straka, O. Bičáková, and M. Šupová, “Thermal conversion of polyolefins/polystyrene ternary mixtures: Kinetics and pyrolysis on a laboratory and commercial scales,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 128, pp. 196–207, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.10.010.
- [18] I. Kremer *et al.*, “Catalytic pyrolysis of mechanically non-recyclable waste plastics mixture: Kinetics and pyrolysis in laboratory-scale reactor,” *J. Environ. Manage.*, vol. 296, 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113145.
- [19] I. Kremer *et al.*, “Catalytic pyrolysis and kinetic study of real-world waste plastics: multi-layered and mixed resin types of plastics,” *Clean Technol. Environ. Policy*, 2021, doi: 10.1007/s10098-021-02196-8.
- [20] T. I. Butler and B. A. Morris, “PE-Based Multilayer Film Structures,” *Multilayer Flex. Packag. Second Ed. Elsevier Inc., Amsterdam, Netherlands*, pp. 281–310, 2016, doi: 10.1016/B978-0-323-37100-1.00017-X.
- [21] B. A. Morris, “Commonly used resins and substrates in flexible packaging in: The Science and technology of flexible packaging. Multilayer films from resin and process to end use,” in *Multilayer films from resin and process to end use*, Elsevier Inc., Amsterdam, The Netherlands, D. Jackson, Ed. 2017, pp. 69–119, doi: 10.1016/B978-0-323-24273-8.00004-6
- [22] K. J. Groh *et al.*, “Overview of known plastic packaging-associated chemicals and their hazards,” *Sci. Total Environ.*, vol. 651, pp. 3253–3268, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.015.
- [23] K. Ragaert, L. Delva, and K. Van Geem, “Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste,” *Waste Manag.*, vol. 69, pp. 24–58, 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.
- [24] S. L. Fávaro *et al.*, “PET and aluminum recycling from multilayer food packaging using supercritical ethanol,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 75, pp. 138–143, 2013, doi: 10.1016/j.supflu.2012.12.015.
- [25] I. Kremer *et al.*, “Effect of Zeolite Catalyst on the Pyrolysis Kinetics of Multi-Layered Plastic Food Packaging,” *Symmetry (Basel)*, vol. 14, no. 7, 2022, doi: 10.3390/sym14071362.
- [26] S. Du, J. A. Valla, R. S. Parnas, and G. M. Bollas, “Conversion of Polyethylene Terephthalate Based Waste Carpet to Benzene-Rich Oils through Thermal, Catalytic,

- and Catalytic Steam Pyrolysis,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 5, pp. 2852–2860, 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b00450.
- [27] A. Veksha *et al.*, “Processing of flexible plastic packaging waste into pyrolysis oil and multi-walled carbon nanotubes for electrocatalytic oxygen reduction,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 387, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121256.
- [28] S. M. Al-Salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, and A. Dutta, “A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW),” *Journal of Environmental Management*. 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.03.084.
- [29] “Izvješće o komunalnom otpadu za 2019. godinu,” 2020. [Online]. Available: [https://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/inline-files/OTP\\_Izvješće\\_o\\_komunalnom\\_otpadu\\_za\\_2019\\_2.pdf](https://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/inline-files/OTP_Izvješće_o_komunalnom_otpadu_za_2019_2.pdf), pristupljeno 11.04.2023.
- [30] “Izvješće o podacima iz Registra onečišćavanja okoliša za 2019. godinu,” Zagreb, 2020. [Online]. Available: [https://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/dokumenti/022\\_reg\\_oneciscivaca/Izvjesca/Izvješće ROO\\_2019\\_nacionalni pregled\\_Finalna\\_za\\_objavu\\_web.pdf](https://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/dokumenti/022_reg_oneciscivaca/Izvjesca/Izvješće ROO_2019_nacionalni pregled_Finalna_za_objavu_web.pdf), pristupljeno 11.04.2023.
- [31] Sandra A. Krasovec and Marianne Rosner Klimchuk, *Packaging Design: Successful Product Branding From Concept to Shelf*. Wiley, 2013.
- [32] T. W. Walker *et al.*, “Recycling of multilayer plastic packaging materials by solvent-targeted recovery and precipitation,” *Sci. Adv.*, vol. 6, no. 47, 2020, doi: 10.1126/sciadv.aba7599.
- [33] J. John R. Wagner, *Multilayer flexible packaging*, 2nd ed., Chadds Ford: Elsevier, 2016.
- [34] T. A. Cooper, “Developments in plastic materials and recycling systems for packaging food, beverages and other fast-moving consumer goods,” *Trends Packag. Food, Beverages Other Fast-Moving Consum. Goods*, pp. 58–107, 2013, doi: 10.1533/9780857098979.58.
- [35] Ellen MacArthur Foundation/World economic forum, “The New Plastics Economy: Catalysing Action,” *World Economic Forum*, 2017.
- [36] A. Mieth, C. Simoneau, and E. Hoekstra, “Guidance for the identification of polymers in multilayer films used in food contact materials; EUR 27816 EN,” 2017. doi: 10.2788/10593.
- [37] K. Kaiser, M. Schmid, and M. Schlummer, “Recycling of polymer-based multilayer packaging: A review,” *Recycling*, vol. 3, no. 1, 2018, doi: 10.3390/recycling3010001.
- [38] G. Robertson, L, *Food Packaging: Principles and Practice*. CRC press, 2016.
- [39] S. Strecker, A. Kuckertz, and J. M. Pawlowski, *Zakboek Verpakkingen*, no. 9. 2008.
- [40] J. Dixon, “Multilayer Packaging Materials For Food and Beverages,” in *ILSI Europe Report Series*, 2021, pp. 131–144.

- [41] J. N. Hahladakis and E. Iacovidou, “Closing the loop on plastic packaging materials: What is quality and how does it affect their circularity?,” *Sci. Total Environ.*, vol. 630, pp. 1394–1400, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.330.
- [42] D. Falla and NOVA Chemicals, “The Changing Market - From Monolayer to Multilayer Coextrusion,” FlexPackCon 2016, 2016.
- [43] M. Lamberti and F. Escher, “Aluminium foil as a food packaging material in comparison with other materials,” *Food Rev. Int.*, vol. 23, no. 4, pp. 407–433, 2007, doi: 10.1080/87559120701593830.
- [44] V. Siracusa, “Food packaging permeability behaviour: A report,” 2012. doi: 10.1155/2012/302029.
- [45] A. F. Ismail, K. Chandra Khulbe, and T. Matsuura, *Gas Separation Membranes*, Springer, 2015.
- [46] K. Murphy, “Are Nitrogen Molecules Really Larger Than Oxygen Molecules? The correct answer, with respect to ‘permeation’, is yes.,” vol. 16, pp. 3–5, 2015.
- [47] M. Ashby, H. Shercliff, and D. Cebon, *Materials: Engineering, Science, Processing and Design*, 4th ed. Butterworth-Heinemann, 2018.
- [48] K. Ragaert *et al.*, “Design from recycling: A complex mixed plastic waste case study,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 155, 2020, doi: 10.1016/j.resconrec.2019.104646.
- [49] A. Nonclercq, “Mapping flexible packaging in a Circular Economy [F.I.A.C.E],” 2016.
- [50] J. Lange and Y. Wyser, “Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging - A Review,” *Packag. Technol. Sci.*, vol. 16, no. 4, pp. 149–158, 2003, doi: 10.1002/pts.621.
- [51] H. Williams, F. Wikström, and M. Löfgren, “A life cycle perspective on environmental effects of customer focused packaging development,” *J. Clean. Prod.*, vol. 16, no. 7, pp. 853–859, 2008, doi: 10.1016/j.jclepro.2007.05.006.
- [52] M. C. Heller, S. E. M. Selke, and G. A. Keoleian, “Mapping the Influence of Food Waste in Food Packaging Environmental Performance Assessments,” *J. Ind. Ecol.*, vol. 23, no. 2, pp. 480–495, 2019, doi: 10.1111/jiec.12743.
- [53] A. Spada, A. Conte, and M. A. Del Nobile, “The influence of shelf life on food waste: A model-based approach by empirical market evidence,” *J. Clean. Prod.*, vol. 172, pp. 3410–3414, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.11.071.
- [54] S. O. Tromp, R. Haijema, H. Rijgersberg, and J. G. A. J. van der Vorst, “A systematic approach to preventing chilled-food waste at the retail outlet,” *Int. J. Prod. Econ.*, vol. 182, pp. 508–518, 2016, doi: 10.1016/j.ijpe.2016.10.003.
- [55] C. Mena, B. Adenso-Diaz, and O. Yurt, “The causes of food waste in the supplier-retailer interface: Evidences from the UK and Spain,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 55, no. 6, pp. 648–658, 2011, doi: 10.1016/j.resconrec.2010.09.006.

- [56] K. Verghese, H. Lewis, S. Lockrey, and H. Williams, "Packaging's Role in Minimizing Food Loss and Waste Across the Supply Chain," *Packag. Technol. Sci.*, vol. 28, no. 7, pp. 603–620, 2015, doi: 10.1002/pts.2127.
- [57] F. Wikström, H. Williams, K. Verghese, and S. Clune, "The influence of packaging attributes on consumer behaviour in food-packaging life cycle assessment studies - A neglected topic," *J. Clean. Prod.*, vol. 73, pp. 100–108, 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.10.042.
- [58] H. Williams, F. Wikström, T. Otterbring, M. Löfgren, and A. Gustafsson, "Reasons for household food waste with special attention to packaging," *J. Clean. Prod.*, vol. 24, pp. 141–148, 2012, doi: 10.1016/j.jclepro.2011.11.044.
- [59] A. L. Brody, "High achievers in sustainable packaging," *Food Technol.*, vol. 63, no. 8, pp. 103–104, 2009.
- [60] J. Izquierdo and P. Feldman, "Flexible Packaging Market Assessment Report," 2015.
- [61] H. Lindh, A. Olsson, and H. Williams, "Consumer Perceptions of Food Packaging: Contributing to or Counteracting Environmentally Sustainable Development?," *Packag. Technol. Sci.*, vol. 29, no. 1, pp. 3–23, 2016, doi: 10.1002/pts.2184.
- [62] N. D. Steenis, E. van Herpen, I. A. van der Lans, T. N. Ligthart, and H. C. M. van Trijp, "Consumer response to packaging design: The role of packaging materials and graphics in sustainability perceptions and product evaluations," *J. Clean. Prod.*, vol. 162, pp. 286–298, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.06.036.
- [63] R. Mckinlay and L. Morrish, "A summary report on the results and findings from the REFLEX project," 2016. [Online]. Available: <http://www.reflexproject.co.uk/wp-content/uploads/2016/12/REFLEX-Summary-report.-Final-report.pdf>, pristupljeno 03.05.2023.
- [64] J. M. Garcia and M. L. Robertson, "The future of plastics recycling," *Science (80-. )*, vol. 358, no. 6365, pp. 870–872, 2017, doi: 10.1126/science.aaq0324.
- [65] M. C. Mulakkal *et al.*, "Advancing mechanical recycling of multilayer plastics through finite element modelling and environmental policy," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 166, 2021, doi: 10.1016/j.resconrec.2020.105371.
- [66] M. K. Pettersen, M. S. Grøvlen, N. Evje, and T. Radusin, "Recyclable mono materials for packaging of fresh chicken fillets: New design for recycling in circular economy," *Packag. Technol. Sci.*, vol. 33, no. 11, pp. 485–498, 2020, doi: 10.1002/pts.2527.
- [67] T. Anukiruthika, P. Sethupathy, A. Wilson, K. Kashampur, J. A. Moses, and C. Anandharamakrishnan, "Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 19, no. 3, pp. 1156–1186, 2020, doi: 10.1111/1541-4337.12556.
- [68] C. Picuno, A. Alassali, Z. K. Chong, and K. Kuchta, "Flows of post-consumer plastic packaging in Germany: An MFA-aided case study," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 169, 2021, doi: 10.1016/j.resconrec.2021.105515.

- [69] CEFLEX, “New design guidelines set to help deliver a circular economy for flexible packaging,” 2020. <https://guidelines.ceflex.eu/>, pristupljeno 29.07.2023.
- [70] J. Maris, S. Bourdon, J. M. Brossard, L. Cauret, L. Fontaine, and V. Montembault, “Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 147, pp. 245–266, 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.001.
- [71] Eunomia, “Flexible Films Market in Europe: State of Play,” 2020. <https://www.eunomia.co.uk/reports-tools/flexible-films-market-in-europe/>, pristupljeno 29.07.2023.
- [72] C. Vasile and M. Pascu, “Practical Guide to Polyethylene,” *Rapra Technol. Ltd.*, pp. 77, 114, 2005, [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527680856>, pristupljeno 30.07.2023.
- [73] A. Ravve, *Principles of Polymer Chemistry*. Springer, New York, 2012, doi: <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-2212-9>
- [74] S. A. Ashter, “Review of Characteristics of Common Plastics for Thermoforming,” *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates*, pp. 39–63, 2014, doi: 10.1016/b978-1-4557-3172-5.00003-7.
- [75] A. Brydson, John, *Plastics Materials*. Elsevier, Butterworth-Heinemann, 7th Edition. 1999.
- [76] A. Utracki, L., *Polymer Blends Handbook*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [77] L. K. Massey, *Film Properties of Plastics and Elastomers: A Guide to Non-Wovens in Packaging Applications: Second Edition*. 2004.
- [78] Wypych, *Handbook of Polymers*, Elsevier, ChemTec Publishing, 2022, doi: 10.1016/C2021-0-00291-1
- [79] T. I. Butler and B. A. Morris, “PE-Based Multilayer Film Structures,” *Multilayer Flex. Packag. Second Ed.*, pp. 281–310, 2016, doi: 10.1016/B978-0-323-37100-1.00017-X.
- [80] W. John, *Multilayer Flexible Packaging*, 2nd ed. Chadds Ford, USA: Elsevier, 2016.
- [81] B. A. Morris, *The Science and Technology of Flexible Packaging: Multilayer Films from Resin and Process to End Use*. 2016.
- [82] C. Maier and T. Calafut, *Polypropylene: the definitive user’s guide and databook*, vol. 36, no. 03. 1998.
- [83] O. Horodytska, F. J. Valdés, and A. Fullana, “Plastic flexible films waste management – A state of art review,” *Waste Manag.*, vol. 77, pp. 413–425, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.04.023.
- [84] C. M. & S. GmbH, “Market and Strategy GmbH Global Plastics Flow 2018,” 2020, [Online]. Available:

- [https://www.carboliq.com/pdf/19\\_conversio\\_global\\_plastics\\_flow\\_2018\\_summary.pdf](https://www.carboliq.com/pdf/19_conversio_global_plastics_flow_2018_summary.pdf), pristupljeno 10.08.2023.
- [85] J. N. Hahladakis and E. Iacovidou, "An overview of the challenges and trade-offs in closing the loop of post-consumer plastic waste (PCPW): Focus on recycling," *J. Hazard. Mater.*, vol. 380, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120887.
- [86] C. T. de M. Soares, M. Ek, E. Östmark, M. Gällstedt, and S. Karlsson, "Recycling of multi-material multilayer plastic packaging: Current trends and future scenarios," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 176, 2022, doi: 10.1016/j.resconrec.2021.105905.
- [87] V. Lahtela, S. Silwal, and T. Kärki, "Re-processing of multilayer plastic materials as a part of the recycling process: The features of processed multilayer materials," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 11, pp. 1–10, 2020, doi: 10.3390/polym12112517.
- [88] M. Solis and S. Silveira, "Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment," *Waste Manag.*, vol. 105, pp. 128–138, 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2020.01.038.
- [89] M. Perick, "Method for recycling plastics from a film packaging bag, film packaging bag and film composite sheet for manufacturing a film packaging bag," vol. 29, no. 21, 2016, [Online]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/63/86/3d/8f543c67d7d0dd/EP3059061B1.pdf>, pristupljeno 11.08.2023.
- [90] Saperatec GmbH, "Technology," 2023. <https://www.saperatec.de/en/technology.html>, pristupljeno 11.08.2023.
- [91] X. Chen, N. Kroell, J. Wickel, and A. Feil, "Determining the composition of post-consumer flexible multilayer plastic packaging with near-infrared spectroscopy," *Waste Manag.*, vol. 123, pp. 33–41, 2021, doi: 10.1016/j.wasman.2021.01.015.
- [92] I. Vollmer *et al.*, "Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 59, no. 36, pp. 15402–15423, 2020, doi: 10.1002/anie.201915651.
- [93] A. J. Hadi, G. F. Najmuldeen, and I. Ahmed, "Polyolefins Waste Materials Reconditioning Using Dissolution/Reprecipitation Method," *APCBEE Procedia*, vol. 3, pp. 281–286, 2012, doi: 10.1016/j.apcbee.2012.06.083.
- [94] Y. B. Zhao, X. D. Lv, and H. G. Ni, "Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review," *Chemosphere*, vol. 209, pp. 707–720, 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.095.
- [95] Fraunhofer, Fraunhofer Institute IVV, M. Schlummer, T. Fell, A. Maurer, and G. Altnau, "The role of chemistry in plastics recycling: A comparison of physical and chemical plastics recycling," *Kunstst. Int.*, vol. 5, pp. 34–37, 2020.
- [96] I. Georgiopoulou, G. D. Pappa, S. N. Vouyiouka, and K. Magoulas, "Recycling of post-consumer multilayer Tetra Pak® packaging with the Selective Dissolution-Precipitation process," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 165, 2021, doi:

- 10.1016/j.resconrec.2020.105268.
- [97] X. M. Xie and X. Sui, "Compatibilization of polymer blends by the addition of random copolymers," *Compat. Polym. Blends Micro Nano Scale Phase Morphol. Interphase Charact. Prop.*, pp. 145–177, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-816006-0.00005-0.
- [98] F. Mostafapoor *et al.*, "Interface analysis of compatibilized polymer blends," *Compat. Polym. Blends Micro Nano Scale Phase Morphol. Interphase Charact. Prop.*, pp. 349–371, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-816006-0.00012-8.
- [99] K. Ragaert, L. Delva, and K. Van Geem, "Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste," *Waste Manag.*, vol. 69, pp. 24–58, 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.
- [100] Dow, "Retain polymer modifier," 2021. <https://www.dow.com/en-us/brand/retain.html>, pristupljeno 11.08.2023.
- [101] Ioniqa Technologies B.V., "A new step in 100% recyclable PET plastic," 2022. <https://ioniqa.com/ioniqa-takes-a-new-step-in-100-recyclable-pet-plastic/>, pristupljeno 11.08.2023.
- [102] Cumapol, "Cumapol Polyester Upgrading," 2022. <https://www.cumapol.nl/>, pristupljeno 11.08.2023.
- [103] U. Thoden van Velzen, L. Weert, and K. Molenveld, "Flexible laminates within the circular economy," Wageningen University & Research, 2020, doi: 10.18174/519019
- [104] T. Thiounn, "Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste," *J. Polym. Sci.*, vol. 58, 2019, doi: 10.1002/pol.20190261
- [105] Plastics Europe, "Plastics – the Facts 2022," 2020. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>, pristupljeno 12.08.2023.
- [106] H. Qinglan, W. Chang, L. Dingqiang, W. Yao, L. Dan, and L. Guiju, "Production of hydrogen-rich gas from plant biomass by catalytic pyrolysis at low temperature," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 8884–8890, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.039.
- [107] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens, "Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review," *Waste Manag.*, vol. 29, no. 10, pp. 2625–2643, 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2009.06.004.
- [108] 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," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 233–248, 2010, doi: 10.1016/j.rser.2009.07.005.
- [109] D. Chen, L. Yin, H. Wang, and P. He, "Reprint of: Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review," *Waste Manag.*, vol. 37, pp. 116–136, 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.01.022.

- [110] F. J. Mastral, E. Esperanza, P. García, and M. Juste, "Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 63, no. 1, pp. 1–15, 2002, doi: 10.1016/S0165-2370(01)00137-1.
- [111] Z. Fodor and J. J. Klemeš, "Waste as alternative fuel - Minimising emissions and effluents by advanced design," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 90, no. 3, pp. 263–284, 2012, doi: 10.1016/j.psep.2011.09.004.
- [112] S. Papuga, M. Djurdjevic, A. Ciccio, and S. Vecchio Cipriotti, "Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste and Molecular Symmetry Effects: A Review," *Symmetry (Basel)*, vol. 15, no. 1, 2023, doi: 10.3390/sym15010038.
- [113] J. Scheirs, "Overview of Commercial Pyrolysis Processes for Waste Plastics," *Feed. Recycl. Pyrolysis Waste Plast. Convert. Waste Plast. into Diesel Other Fuels*, pp. 381–433, 2006, doi: 10.1002/0470021543.ch15.
- [114] L. O. Mark, M. C. Cendejas, and I. Hermans, "The Use of Heterogeneous Catalysis in the Chemical Valorization of Plastic Waste," *ChemSusChem*, vol. 13, no. 22, pp. 5808–5836, 2020, doi: 10.1002/cssc.202001905.
- [115] C. Santella, L. Cafiero, D. De Angelis, F. La Marca, R. Tuffi, and S. Vecchio Cipriotti, "Thermal and catalytic pyrolysis of a mixture of plastics from small waste electrical and electronic equipment (WEEE)," *Waste Manag.*, vol. 54, pp. 143–152, 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2016.05.005.
- [116] J. Mertinkat, A. Kirsten, M. Predel, and W. Kaminsky, "Cracking catalysts used as fluidized bed material in the Hamburg pyrolysis process," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 49, no. 1, pp. 87–95, 1999, doi: 10.1016/S0165-2370(98)00103-X.
- [117] A. Marcilla, M. I. Beltrán, and R. Navarro, "Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 86, no. 1–2, pp. 78–86, 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.07.026.
- [118] J. Walendziewski and M. Steininger, "Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines," *Catal. Today*, vol. 65, no. 2–4, pp. 323–330, 2001, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00568-X.
- [119] C. Vasile, H. Pakdel, B. Mihai, P. Onu, H. Darie, and S. Ciocâlțeu, "Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 57, no. 2, pp. 287–303, 2001, doi: 10.1016/S0165-2370(00)00151-0.
- [120] E. Butler, G. Devlin, D. Meier, and K. McDonnell, "A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 8, pp. 4171–4186, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2011.07.035.
- [121] J. M. Aguado, J., Serrano, D.P. & Escola, "Catalytic upgrading of plastic wastes. Feedstock recycling and pyrolysis of plastic wastes," *Rey Juan Carlos Univ.*, 2006.
- [122] S. R. Ivanova, E. F. Gumerova, K. S. Minsker, G. E. Zaikov, and A. A. Berlin, "Selective



- catalytic degradation of polyolefins,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 15, no. 2, pp. 193–215, 1990, doi: 10.1016/0079-6700(90)90028-Y.
- [123] C. J. Adams, M. J. Earle, and K. R. Seddon, “Catalytic cracking reactions of polyethylene to light alkanes: In ionic liquids,” *Green Chem.*, vol. 2, no. 1, pp. 21–23, 2000, doi: 10.1039/a908167d.
- [124] D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, and E. Min, “Ionic liquids: Applications in catalysis,” *Catal. Today*, vol. 74, no. 1–2, pp. 157–189, 2002, doi: 10.1016/S0920-5861(01)00541-7.
- [125] R. K. Singh, B. Ruj, A. K. Sadhukhan, and P. Gupta, “Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere: Part 1: Effect of temperature, product optimization, and degradation mechanism,” *J. Environ. Manage.*, vol. 239, pp. 395–406, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.03.067.
- [126] J. W. Park, J. H. Kim, and G. Seo, “The effect of pore shape on the catalytic performance of zeolites in the liquid-phase degradation of HDPE,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 76, no. 3, pp. 495–501, 2002, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00059-9.
- [127] D. P. Serrano, J. Aguado, and J. M. Escola, “Catalytic conversion of polystyrene over HCMC-41, HZSM-5 and amorphous SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Comparison with thermal cracking,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 25, no. 2–3, pp. 181–189, 2000, doi: 10.1016/S0926-3373(99)00130-7.
- [128] W. J. Hall, N. Zakaria, and P. T. Williams, “Pyrolysis of latex gloves in the presence of Y-zeolite,” *Waste Manag.*, vol. 29, no. 2, pp. 797–803, 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2008.06.031.
- [129] A. Marcilla, M. I. Beltrán, and R. Navarro, “Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 86, no. 1, pp. 14–21, 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2009.03.004.
- [130] D. S. Scott, S. R. Czernik, J. Piskorz, and D. S. A. G. Radlein, “Fast Pyrolysis of Plastic Wastes,” *Energy and Fuels*, vol. 4, no. 4, pp. 407–411, 1990, doi: 10.1021/ef00022a013.
- [131] B. L. F. Chin, S. Yusup, A. Al Shoaibi, P. Kannan, C. Srinivasakannan, and S. A. Sulaiman, “Kinetic studies of co-pyrolysis of rubber seed shell with high density polyethylene,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 87, pp. 746–753, 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.07.043.
- [132] H. Bockhorn, A. Hornung, and U. Hornung, “Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1999, doi: 10.1016/S0165-2370(99)00026-1.
- [133] A. Marcilla, J. C. García-Quesada, S. Sánchez, and R. Ruiz, “Study of the catalytic pyrolysis behaviour of polyethylene-polypropylene mixtures,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 74, no. 1–2, pp. 387–392, 2005, doi: 10.1016/j.jaap.2004.10.005.
- [134] O. Cepeliogullar and A. E. Putun, “Utilization of Two Different Types of Plastic Wastes from Daily and Industrial Life,” *J. Selcuk Univ. Nat. Appl. Sci.*, 2000.

- [135] J. Moltó, R. Font, and J. A. Conesa, “Kinetic model of the decomposition of a PET fibre cloth in an inert and air environment,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 79, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 289–296, 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.12.006.
- [136] Ö. Çepelioğullar and A. E. Pütün, “Thermal and kinetic behaviors of biomass and plastic wastes in co-pyrolysis,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 75, pp. 263–270, 2013, doi: 10.1016/j.enconman.2013.06.036.
- [137] J. A. Onwudili, N. Insura, and P. T. Williams, “Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 86, no. 2, pp. 293–303, 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2009.07.008.
- [138] L. Tiikma, H. Tamvelius, and L. Luik, “Coproducting of heavy shale oil with polyethylene waste,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 79, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 191–195, 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.12.029.
- [139] M. Arabiourrutia, G. Elordi, G. Lopez, E. Borsella, J. Bilbao, and M. Olazar, “Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 94, pp. 230–237, 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2011.12.012.
- [140] M. Predel and W. Kaminsky, “Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidized-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 70, no. 3, pp. 373–385, 2000, doi: 10.1016/S0141-3910(00)00131-2.
- [141] R. Aguado, M. Olazar, M. J. San José, B. Gaisán, and J. Bilbao, “Wax formation in the pyrolysis of polyolefins in a conical spouted bed reactor,” *Energy and Fuels*, vol. 16, no. 6, pp. 1429–1437, 2002, doi: 10.1021/ef020043w.
- [142] L. Quesada, A. Pérez, V. Godoy, F. J. Peula, M. Calero, and G. Blázquez, “Optimization of the pyrolysis process of a plastic waste to obtain a liquid fuel using different mathematical models,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 188, pp. 19–26, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.03.054.
- [143] J. F. Mastral, C. Berruero, M. Gea, and J. Ceamanos, “Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 12, pp. 3330–3338, 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.06.009.
- [144] E. Mavrouidakis, D. Cuccato, and D. Moscatelli, “Determination of Reaction Rate Coefficients in Free-Radical Polymerization Using Density Functional Theory,” *Comput. Quantum Chem.*, pp. 47–98, 2019, doi: 10.1016/b978-0-12-815983-5.00003-9.
- [145] M. R. Jan, J. Shah, and H. Gulab, “Catalytic degradation of Waste high-density polyethylene into fuel products using BaCO<sub>3</sub> as a catalyst,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 11, pp. 1428–1437, 2010, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.05.017.
- [146] J. Schirmer, J. S. Kim, and E. Klemm, “Catalytic degradation of polyethylene using thermal gravimetric analysis and a cycled-spheres-reactor,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 60, no. 2, pp. 205–217, 2001, doi: 10.1016/S0165-2370(00)00197-2.

- [147] P. N. Sharratt, Y. H. Lin, A. A. Garforth, and J. Dwyer, "Investigation of the Catalytic Pyrolysis of High-Density Polyethylene over a HZSM-5 Catalyst in a Laboratory Fluidized-Bed Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 12, pp. 5118–5124, 1997, doi: 10.1021/ie970348b.
- [148] N. S. Akpanudoh, K. Gobin, and G. Manos, "Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts: Effect of polymer to catalyst ratio/acidity content," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 235, no. 1–2, pp. 67–73, 2005, doi: 10.1016/j.molcata.2005.03.009.
- [149] H. Gulab, M. R. Jan, J. Shah, and G. Manos, "Plastic catalytic pyrolysis to fuels as tertiary polymer recycling method: Effect of process conditions," *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.*, vol. 45, no. 7, pp. 908–915, 2010, doi: 10.1080/10934521003709206.
- [150] G. Manos, A. Garforth, and J. Dwyer, "Catalytic degradation of high-density polyethylene on an ultrastable-Y zeolite," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, doi: 10.1021/ie990512q
- [151] B. K. Sharma, B. R. Moser, K. E. Vermillion, K. M. Doll, and N. Rajagopalan, "Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags," *Fuel Process. Technol.*, vol. 122, pp. 79–90, 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.01.019.
- [152] M. A. Martín-Lara, A. Piñar, A. Ligeró, G. Blázquez, and M. Calero, "Characterization and use of char produced from pyrolysis of post-consumer mixed plastic waste," *Water (Switzerland)*, vol. 13, no. 9, 2021, doi: 10.3390/w13091188.
- [153] P. Kasar and M. Ahmaruzzaman, "Correlative HHV prediction from proximate and ultimate analysis of char obtained from co-cracking of residual fuel oil with plastics," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 38, no. 7, pp. 1370–1380, 2021, doi: 10.1007/s11814-021-0790-8.
- [154] D. P. Serrano *et al.*, "Feedstock recycling of agriculture plastic film wastes by catalytic cracking," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, no. 4, pp. 257–265, 2004, doi: 10.1016/j.apcatb.2003.12.014.
- [155] S. Kumar and R. K. Singh, "Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 4, pp. 659–667, 2011, doi: 10.1590/S0104-66322011000400011.
- [156] N. Horvat and F. T. T. Ng, "Tertiary polymer recycling: Study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel," *Fuel*, vol. 78, no. 4, pp. 459–470, 1999, doi: 10.1016/S0016-2361(98)00158-6.
- [157] P. T. Williams and E. A. Williams, "Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 51, no. 1, pp. 107–126, 1999, doi: 10.1016/S0165-2370(99)00011-X.
- [158] J. Aguado, D. P. Serrano, G. San Miguel, M. C. Castro, and S. Madrid, "Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system," *J. Anal. Appl.*

- Pyrolysis*, vol. 79, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 415–423, 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.11.008.
- [159] I. Ahmad *et al.*, “Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products,” *Int. J. Green Energy*, vol. 12, no. 7, pp. 663–671, 2015, doi: 10.1080/15435075.2014.880146.
- [160] Y. Liu, J. Qian, and J. Wang, “Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 63, no. 1, pp. 45–55, 2000, doi: 10.1016/S0378-3820(99)00066-1.
- [161] S. M. Fakhrhoseini and M. Dastanian, “Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient model,” *J. Chem.*, 2013, doi: 10.1155/2013/487676.
- [162] R. Miranda, J. Yang, C. Roy, and C. Vasile, “Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study,” *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, doi: 10.1016/S0141-3910(98)00186-4.
- [163] W. Kaminsky and J. S. Kim, “Pyrolysis of mixed plastics into aromatics,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 51, no. 1, pp. 127–134, 1999, doi: 10.1016/S0165-2370(99)00012-1.
- [164] M. N. Siddiqui and H. H. Redhwi, “Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 4, pp. 545–552, 2009, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.01.003.
- [165] C. Ludlow-Palafox and H. A. Chase, “Microwave Pyrolysis of Plastic Wastes,” *Feed. Recycl. Pyrolysis Waste Plast. Convert. Waste Plast. into Diesel Other Fuels*, pp. 569–594, 2006, doi: 10.1002/0470021543.ch21.
- [166] S. M. Al-Salem and P. Lettieri, “Kinetic study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis,” *Chem. Eng. Res. Des.*, 2010, doi: 10.1016/j.cherd.2010.03.012.
- [167] A. López, I. de Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, and A. Adrados, “Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor,” *Chem. Eng. J.*, vol. 173, no. 1, pp. 62–71, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.07.037.
- [168] American Chemistry Council (Plastics-to-Fuel and Petrochemistry Alliance), “Comparison of Plastics-to-Fuel and Petrochemistry Manufacturing Emissions to Common Manufacturing Emissions,” 2017.
- [169] H. Jeswani *et al.*, “Life cycle environmental impacts of chemical recycling via pyrolysis of mixed plastic waste in comparison with mechanical recycling and energy recovery,” *Sci. Total Environ.*, vol. 769, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144483.
- [170] European Parliament, “EF 2.0 reference package,” 2018. <https://eplca.jrc.ec.europa.eu/LCDN/%0AdeveloperEF.xhtml>, pristupljeno 15.08.2023.
- [171] M. A. J. Huijbregts *et al.*, “ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level,” *Int. J. Life Cycle Assess.*, vol. 22, no. 2, pp. 138–147, 2017, doi: 10.1007/s11367-016-1246-y.
- [172] BASF, “Evaluation of pyrolysis with LCA - 3 case studies,” 2020.

<https://www.basf.com/hr/hr/who-we-are/Sustainability/we-drive-sustainable-solutions/circular-economy/mass-balance-approach/chemcycling/lca-for-chemcycling.html>, pristupljeno 15.08.2023.

- [173] “Product environmental footprint category rules (PEFCR) guidance, Version 6.3.,” 2018. [Online]. Available: [https://green-business.ec.europa.eu/environmental-footprint-methods\\_en](https://green-business.ec.europa.eu/environmental-footprint-methods_en), pristupljeno 06.06.2023.
- [174] M. Erceg, “Modificiranje svojstava biorazgradivog poli(3-hidroksibutirata),” Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.
- [175] S. Vyazovkin, “A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data,” *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 28, no. 2, pp. 95–101, 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-4601(1996)28:2<95::AID-KIN4>3.0.CO;2-G.
- [176] Z. Gomzi, *Kemijski reaktori*. Zagreb: Hinus, 1998.
- [177] A. Khawam and D. R. Flanagan, “Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 35, pp. 17315–17328, 2006, doi: 10.1021/jp062746a.
- [178] J. Opfermann, “Kinetic analysis using multivariate non-linear regression. I. Basic concepts,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 60, no. 2, pp. 641–658, 2000, doi: 10.1023/A:1010167626551.
- [179] B. Qu *et al.*, “Kinetic analysis of waste tire pyrolysis with metal oxide and zeolitic catalysts,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 152, 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2020.104949.
- [180] L. Tao *et al.*, “Interactions of lignin and LDPE during catalytic co-pyrolysis: Thermal behavior and kinetics study by TG-FTIR,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 158, 2021, doi: 10.1016/j.jaap.2021.105267.
- [181] G. Liu, Y. Liao, S. Guo, X. Ma, C. Zeng, and J. Wu, “Thermal behavior and kinetics of municipal solid waste during pyrolysis and combustion process,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 98, pp. 400–408, 2016, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2015.12.067.
- [182] S. Vyazovkin *et al.*, “ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations,” *Thermochim. Acta*, 2014, doi: 10.1016/j.tca.2014.05.036.
- [183] Netzsch Gerätebau GmbH, “Netzsch Thermokinetics Software Manual.” Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, 2014.
- [184] A. Rotaru and M. Goşa, “Computational thermal and kinetic analysis: CCComplete standard procedure to evaluate the kinetic triplet form non-isothermal data,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 97, no. 2, pp. 421–426, 2009, doi: 10.1007/s10973-008-9772-x.
- [185] M. Erceg, I. Krešić, N. S. Vrandečić, and M. Jakić, “Different approaches to the kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene oxide),” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 131, no. 1, pp. 325–334, 2018, doi: 10.1007/s10973-017-6349-6.

- [186] T. Tomić, I. Kremer, S. Vecchio Cipriotti, and D. R. Schneider, “Efficiency of municipal packaging waste recovery chain and suitability of separated residual waste fractions for use in alternative fuels production,” *J. Environ. Manage.*, vol. 322, 2022, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.116056.
- [187] V. Shah, “Identification Analysis of Plastic Materials,” in *Handbook of Plastics Testing and Failure Analysis*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007, pp. 292–308.
- [188] James E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, 2nd Edition, 2009.
- [189] A. P. Dos Santos Pereira, M. H. P. Da Silva, É. P. Lima, A. Dos Santos Paula, and F. J. Tommasini, “Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymer concrete waste,” *Mater. Res.*, vol. 20, pp. 411–420, 2017, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0734.
- [190] M. Porubská *et al.*, “FTIR spectroscopy study of polyamide-6 irradiated by electron and proton beams,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 4, pp. 523–531, 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.017.
- [191] B. Abderrahim, E. Abderrahman, A. Mohamed, T. Fatima, T. Abdesselam, and O. Krim, “Kinetic Thermal Degradation of Cellulose, Polybutylene Succinate and a Green Composite: Comparative Study,” *World J. Environ. Eng. Vol. 3, 2015, Pages 95-110*, vol. 3, no. 4, pp. 95–110, 2015, doi: 10.12691/WJEE-3-4-1.
- [192] M. Roosen *et al.*, “Detailed Analysis of the Composition of Selected Plastic Packaging Waste Products and Its Implications for Mechanical and Thermochemical Recycling,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 54, no. 20, pp. 13282–13293, 2020, doi: 10.1021/acs.est.0c03371.
- [193] S. Yousef, J. Eimontas, N. Striūgas, K. Zakarauskas, M. Praspaliauskas, and M. A. Abdelnaby, “Pyrolysis kinetic behavior and TG-FTIR-GC–MS analysis of metallised food packaging plastics,” *Fuel*, vol. 282, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118737.
- [194] F. Abnisa and W. M. A. Wan Daud, “A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 87, pp. 71–85, 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.07.007.
- [195] J. G. Speight, “Assessing fuels for gasification: Analytical and quality control techniques for coal,” *Gasif. Synth. Fuel Prod. Fundam. Process. Appl.*, pp. 175–198, 2015, doi: 10.1016/B978-0-85709-802-3.00008-4.
- [196] T. Materials, “Melting point of aluminium.” <https://www.thyssenkrupp-materials.co.uk/melting-point-of-aluminium> (accessed Mar. 28, 2022).
- [197] Y. Peng *et al.*, “A review on catalytic pyrolysis of plastic wastes to high-value products,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 254, 2022, doi: 10.1016/j.enconman.2022.115243.
- [198] H. Raveh-Amit *et al.*, “Catalytic Pyrolysis of High-Density Polyethylene: Decomposition Efficiency and Kinetics,” *Catalysts*, vol. 12, no. 2, 2022, doi: 10.3390/catal12020140.

- [199] G. Sethia, G. P. Dangi, A. L. Jetwani, R. S. Somani, H. C. Bajaj, and R. V. Jasra, "Equilibrium and dynamic adsorption of carbon monoxide and nitrogen on ZSM-5 with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 3, pp. 413–420, 2010, doi: 10.1080/01496390903417990.
- [200] I. Kremer, T. Tomić, Z. Katančić, Z. Hrnjak-Murčić, M. Erceg, and D. R. Schneider, "Catalytic decomposition and kinetic study of mixed plastic waste," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 22, 2020, doi: 10.1007/s10098-020-01930-y.
- [201] G. Yan, X. Jing, H. Wen, and S. Xiang, "Thermal cracking of virgin and waste plastics of PP and LDPE in a semibatch reactor under atmospheric pressure," *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 4, pp. 2289–2298, 2015, doi: 10.1021/ef502919f.
- [202] M. Banar, V. Akyildiz, A. Özkan, Z. Çokaygil, and Ö. Onay, "Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel)," *Energy Convers. Manag.*, vol. 62, pp. 22–30, 2012, doi: 10.1016/j.enconman.2012.03.019.
- [203] R. Kumar Mishra and K. Mohanty, "Co-pyrolysis of waste biomass and waste plastics (polystyrene and waste nitrile gloves) into renewable fuel and value-added chemicals," *Carbon Resour. Convers.*, vol. 3, pp. 145–155, 2020, doi: 10.1016/j.crcon.2020.11.001.
- [204] A. G. Abdul Jameel, V. Van Oudenhoven, A. H. Emwas, and S. M. Sarathy, "Predicting Octane Number Using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Artificial Neural Networks," *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 5, pp. 6309–6329, 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b00556.
- [205] V. S. Pinto, F. F. Gambarra-Neto, I. S. Flores, M. R. Monteiro, and L. M. Lião, "1H NMR and Chemometric Methods to Estimate the Octane Number in Brazilian C Gasolines," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 31, no. 8, pp. 1690–1699, 2020, doi: 10.21577/0103-5053.20200055.
- [206] S. Yousef, J. Eimontas, K. Zakarauskas, and N. Striūgas, "Microcrystalline paraffin wax, biogas, carbon particles and aluminum recovery from metallised food packaging plastics using pyrolysis, mechanical and chemical treatments," *J. Clean. Prod.*, vol. 290, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.125878.
- [207] T. Tomić, I. Slatina, and D. R. Schneider, "Techno-economic review of pyrolysis and gasification plants for thermochemical recovery of plastic waste and economic viability assessment of small-scale implementation," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 26, no. 1, pp. 171–195, 2024, doi: 10.1007/s10098-023-02648-3.
- [208] American Chemistry Council and RTI International, "Environmental and Economic Analysis of Emerging Plastics Conversion Technologies Final Project Report Prepared for American Chemistry Council 700 2," no. 0212876, p. 65, 2012.
- [209] The American Chemistry Council, "2015 Plastics-To-Fuel Project Developers Guide," *Ocean Recover. Alliance*, no. June, p. 74, 2015.
- [210] Veba Oil, "Veba Oil Bottrop Germany - Feedstock Recycling," 2023. <https://www.benefits-of-recycling.com/plastics/veba-oil-bottrop-germany.html>.

- [211] D. A. Tsiamis and N. J. Themelis, “Transforming the non-recycled plastics of New York city to synthetic oil,” *2013 21st Annu. North Am. Waste-to-Energy Conf. NAWTEC 2013*, 2013, doi: 10.1115/NAWTEC21-2727.
- [212] U. Arena and M. L. Mastellone, *Fluidized Bed Pyrolysis of Plastic Wastes*. 2006.
- [213] F. Perugini, M. L. Mastellone, and U. Arena, “A life cycle assessment of mechanical and feedstock recycling options for management of plastic packaging wastes,” *Environ. Prog.*, vol. 24, no. 2, pp. 137–154, 2005, doi: 10.1002/ep.10078.
- [214] S. Edwards, M. Kelleher, U. Valiante, G. Love, and S. Grushack, “Successful Plastic Packaging Management Programs and Innovations.” 2020.
- [215] Closed Loop Partners, “Accelerating Circular Supply Chains for Plastics: Keep Materials in Play and Grow Markets,” 2019.
- [216] S. Haig, L. Morrish, R. Morton, U. Onwuamaegbu, P. Speller, and W. Simon, “Plastics to oil products,” *Xionconsulting*, pp. 1–155, 2015.
- [217] Strum Consulting, “Pyrolysis Plant Environmental Assessment Registration,” 2018.
- [218] A. Fivga and I. Dimitriou, “Pyrolysis of plastic waste for production of heavy fuel substitute: A techno-economic assessment,” *Energy*, vol. 149, pp. 865–874, 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.02.094.
- [219] L. M. Valdiviezo, “Transforming Non-Recyclable Plastics to Fuel Oil Using Thermal Pyrolysis,” 2018.
- [220] L.-M.-U. M. Technische Universität München, “ENRETEC Energy Recovery Technologies,” *e-conversion - Propos. a Clust. Excell.*, 2018.
- [221] O. Dogu *et al.*, “The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 84, p. 100901, May 2021, doi: 10.1016/j.pecs.2020.100901.
- [222] Pyrocrat Systems, “Harnessing Technology to generate Quality Fuel from polymer waste.”
- [223] K. Sun, V. Scholar, and P. A. C. T. Bourtsalas, “Summary of Plastic-to-Oil Plants Recent Years,” *Dep. Earth Environ. Eng. Columbia Univ.*, 2020.
- [224] G. Yu, C.-Y. Hung, and I. Hung, “An Optimized Pyrolysis Technology with Highly Energy Efficient Conversion of Waste Plastics into Clean Fuel While Substantially Reducing Carbon Emission,” *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, vol. 9, no. 4, pp. 95–99, 2018, doi: 10.18178/ijesd.2018.9.4.1080.
- [225] L. Quesada, M. Calero, M. A. Martín-Lara, A. Pérez, and G. Blázquez, “Characterization of fuel produced by pyrolysis of plastic film obtained of municipal solid waste,” *Energy*, vol. 186, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.115874.
- [226] “Semi Ball Mill Machine.” [https://www.indiamart.com/proddetail/ball-mill-machine-ss-26078137333.html?pos=1&kwd=aluminum ball mill per](https://www.indiamart.com/proddetail/ball-mill-machine-ss-26078137333.html?pos=1&kwd=aluminum+ball+mill+per)



- hour&tags=A%7C%7CPref%7CLOC%7C0%7CPrice%7Cproduct%7CpfSt%7Ccoimbatore%7CSSnp%7Ctype=attr=1%7CattrS, , pristupljeno 24.06.2023.
- [227] “Enamel Glass Lined Storage Kettle Tank Reactor for Hydrochloric Acid.” <https://chinareactor.en.made-in-china.com/product/VXfxjsnClwRN/China-Enamel-Glass-Lined-Storage-Kettle-Tank-Reactor-for-Hydrochloric-Acid.html>, , pristupljeno 24.06.2023.
- [228] R. W. Whitesides, C. Overview, L. Objective, and I. Audience, “Process Equipment Cost Estimating by Ratio and Proportion,” *Chemical Engineering*, 2007. <https://www.pdhonline.com/courses/g127/g127content.pdf>.
- [229] “Cijena građevinskog zemljišta u Hrvatskoj,” 2023. <https://www.crozilla.com/>, , pristupljeno 26.06.2023.
- [230] “Državni zavod za statistiku,” 2023. <https://podaci.dzs.hr/hr/>, pristupljeno 26.06.2023.
- [231] “ZSM5 zeolite.” <https://www.made-in-china.com/showroom/zwg77590/product-detailwFcABvDOeKVk/China-Zeolite-Zsm5-Zeolite-Zsm-5-Powder-Zsm-5-Zeolite-Zsm-5-Zsm-5-Zeolite-Zeolite-Zsm-5.html>.
- [232] “Hydrochloric Acid Liquid,” 2023. <https://sjzxlwchem.en.made-in-china.com/product/vCdJVatTgrWD/China-HCl-32-Hydrochloric-Acid-Liquid.html>, pristupljeno 26.06.2023.
- [233] “NN 104/2022 Uredba o otklanjanju poremećaja na domaćem tržištu energije.” pristupljeno 29.06.2023.
- [234] “HEP Elektra poduzetništvo tarifne stavke,” 2023. <https://www.hep.hr/elektra/poduzetnistvo/tarifne-stavke-cijene-1578/1578>, pristupljeno 29.06.2023.
- [235] “VODOOPSKRBA I ODVODNJA cijena vodnih usluga,” 2023. [https://www.vio.hr/UserDocsImages/Dokumenti/Cijena vodnih usluga od 01.03.2023. Zagreb.pdf?vel=806067](https://www.vio.hr/UserDocsImages/Dokumenti/Cijena_vodnih_usluga_od_01.03.2023_Zagreb.pdf?vel=806067), pristupljeno 29.06.2023.
- [236] “Oil price,” 2023. <https://oilprice.com/>, pristupljeno 29.06.2023.
- [237] “Trading Economics,” 2023. <https://tradingeconomics.com/commodity/aluminum>, pristupljeno 29.06.2023.
- [238] “High Coloring Carbon Black.” <https://hnwinchem8866.en.made-in-china.com/product/uSEmLoalOkRy/China-High-Coloring-Carbon-Black-Pigment.html>, pristupljeno 29.06.2023.
- [239] “Polyaluminium-Chloride,” 2023. <https://bluwat01.en.made-in-china.com/product/JKNmPVeTCjck/China-PAC-Poly-Aluminium-Chloride-for-Potable-Water-Treatment-Polyaluminium-Chloride.html>, pristupljeno 29.06.2023.
- [240] “Web stranica Hrvatska banka za obnovu i razvitak,” 2023. <https://www.hbor.hr/>, pristupljeno 30.06.2023.

- [241] “Web stranica Ministarstva financija Republike Hrvatske,” 2023. <https://www.porezna-uprava.hr/>, pristupljeno 30.06.2023.
- [242] “Web stranica WACC Expert - calculate your WACC!” <http://www.waccexpert.com/>, pristupljeno 30.06.2023.
- [243] U. Arena, F. Di Gregorio, C. Amorese, and M. L. Mastellone, “A techno-economic comparison of fluidized bed gasification of two mixed plastic wastes,” *Waste Manag.*, vol. 31, no. 7, pp. 1494–1504, 2011, doi: 10.1016/j.wasman.2011.02.004.
- [244] D. Cudjoe and H. Wang, “Plasma gasification versus incineration of plastic waste: Energy, economic and environmental analysis,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 237, 2022, doi: 10.1016/j.fuproc.2022.107470.
- [245] M. Larrain *et al.*, “Techno-economic assessment of mechanical recycling of challenging post-consumer plastic packaging waste,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 170, 2021, doi: 10.1016/j.resconrec.2021.105607.
- [246] D. Cudjoe, T. Brahim, and B. Zhu, “Assessing the economic and ecological viability of generating electricity from oil derived from pyrolysis of plastic waste in China,” *Waste Manag.*, vol. 168, pp. 354–365, 2023, doi: 10.1016/j.wasman.2023.06.015.
- [247] M. Larrain *et al.*, “Economic performance of pyrolysis of mixed plastic waste: Open-loop versus closed-loop recycling,” *J. Clean. Prod.*, vol. 270, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122442.

## 7. ŽIVOTOPIS

Irma Kremer rođena je 13. rujna 1991. godine u Zagrebu. Pohađala je osnovnu školu u Kašini, a 2010. godine završila je 18. jezičnu gimnaziju u Zagrebu. Iste godine upisala je studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. U razdoblju od lipnja do rujna 2016. odradila je Erasmus + stručnu praksu na University of Pannonia u Mađarskoj (Veszprem). Tema stručne prakse bila je „Studija retencijskog ponašanja spojeva opasnih po okoliš kod tekućinske kromatografije ultravisoke učinkovitosti (UHPLC)“. Od studenog 2016. do završetka diplomskog studija volontirala je u studentskoj udruzi BEST Zagreb (eng. *Board of European Students of Technology*), gdje je radila na više lokalnih i internacionalnih projekata (inženjerska natjecanja, stručni seminari, regionalne i generalne konferencije). Diplomirala je 2018. godine, a od ožujka 2019. godine zaposlena je kao asistentica na projektu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje na Zavodu za energetska postrojenja, energetiku i okoliš. U studenom 2019. upisala je poslijediplomski doktorski studij na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Daniela Rolpha Schneidera. Glavno područje istraživanja bila je piroliza plastičnog otpada te je mnogobrojna laboratorijska mjerenja provela u suradnji s Fakultetom kemijskog inženjerstva i tehnologije. Tijekom poslijediplomskog dokorskog studija ostvareni su višebrojni znanstveno-istraživački boravci na Tehnološkom fakultetu u Banja Luci i na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu gdje je provedeno i usavršavanje na doktoratu. Sudjelovala je na brojnim međunarodnim znanstvenim konferencijama i skupovima s usmenim priopćenjima. Autorica je šest znanstvenih radova i osam cjelovitih znanstvenih radova u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom.

## **8. BIOGRAPHY**

Irma Kremer was born on September 13<sup>th</sup>, 1991, in Zagreb. She attended elementary school in Kašina and in 2010, graduated from the 18<sup>th</sup> Gymnasium in Zagreb. In the same year, she enrolled in the study program of Environmental Engineering at the Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb. From June to September 2016, she completed an Erasmus + traineeship at University of Pannonia in Hungary (Veszprem). The topic of the traineeship was „Study of retention behaviour of environmentally hazardous substances in Ultra High-Performance Liquid Chromatography (UHPLC)“. From November 2016 until the completion of her master's degree, she volunteered at the student association BEST Zagreb (Board of European Students of Technology), working on various local and international projects, including engineering competitions, courses, regional, and general conferences. She graduated in 2018, and since March 2019, she has been employed as an assistant on a project at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture (Department of Energy, Power and Environmental Engineering). In November 2019, she enrolled in postgraduate doctoral studies at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, under the mentorship of prof. Daniel Rolph Schneider. Her main research area was pyrolysis of plastic waste, and numerous laboratory measurements were conducted in collaboration with the Faculty of Chemical Engineering and Technology. During her postgraduate doctoral studies, she had several research stays at the Faculty of Technology in Banja Luka and at the Faculty of Chemistry and Technology in Split, where she also worked on her doctoral training. She has participated in numerous international scientific conferences and symposiums with oral presentations. She is the author of six scientific papers and eight complete scientific papers in conference proceedings with international peer review.

## 9. POPIS PUBLIKACIJA

### Radovi u časopisima

1. T. Tomić, I. Kremer, S. Vecchio Cipriotti, and D. R. Schneider, "Efficiency of municipal packaging waste recovery chain and suitability of separated residual waste fractions for use in alternative fuels production," *J. Environ. Manage.*, vol. 322, 2022, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.116056.
2. I. Kremer et al., "Effect of Zeolite Catalyst on the Pyrolysis Kinetics of Multi-Layered Plastic Food Packaging," *Symmetry (Basel)*, vol. 14, no. 7, 2022, doi: 10.3390/sym14071362.
3. I. Kremer et al., "Catalytic pyrolysis and kinetic study of real-world waste plastics: multi-layered and mixed resin types of plastics," *Clean Technol. Environ. Policy*, 2021, doi: 10.1007/s10098-021-02196-8.
4. T. Tomić, I. Kremer, and D. R. Schneider, "Economic efficiency of resource recovery—analysis of time-dependent changes on sustainability perception of waste management scenarios," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 24, no. 2, pp. 543–562, 2022, doi: 10.1007/s10098-021-02165-1.
5. I. Kremer et al., "Catalytic pyrolysis of mechanically non-recyclable waste plastics mixture: Kinetics and pyrolysis in laboratory-scale reactor," *J. Environ. Manage.*, vol. 296, 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113145.
6. I. Kremer, T. Tomić, Z. Katančić, Z. Hrnjak-Murgić, M. Erceg, and D. R. Schneider, "Catalytic decomposition and kinetic study of mixed plastic waste," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 22, 2020, doi: 10.1007/s10098-020-01930-y.

### Radovi u zbornicima skupova

1. I. Kremer, T. Tomić, D. R. Schneider, "Applicability of Multi-layered Plastic Waste for Plastic-to-Fuel Transformation via Pyrolysis," *Digital Proceedings of the 17th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, M. Ban (ur.), Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2022. 0614, str. 1-34
2. I. Kremer, T. Tomić, Z. Katančić, M. Erceg, Z. Hrnjak-Murgić, D. R. Schneider, "Pyrolysis Kinetic Study of the Plastic Food Packaging Waste Stream," *Digital Proceedings of the 5th South East European Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, M. Ban (ur.), Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2022. 0071, str. 1-16
3. T. Tomić, I. Kremer, D. R. Schneider, "Composition Analysis, Characterization and Physico-Chemical Properties of Separately Collected

Packaging Waste Residual Waste Streams,” Digital Proceedings of 16th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, M. Ban (ur.), Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2021. 0601, str. 1-28

4. I. Kremer, T. Tomić, Z. Katančić, Z. Hrnjak-Murčić, M. Erceg, D. R. Schneider, “Thermal Degradation and Kinetic Analysis of Multi-layered Plastics,” Digital Proceedings of 16th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, M. Ban (ur.), Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2021. 0295, str. 1-12
5. T. Tomić, I. Kremer, D. R. Schneider, “Environmental and Economic Sustainability of Waste Management Systems Based on Different Recovery Technologies – Legislative and Socio-Economic Influence on Perception of Technologies,” Digital Proceedings of the 4th South East European Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, M. Ban (ur.), Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2020. 0116, str. 1-22
6. I. Kremer, T. Tomić, Z. Katančić, Z. Hrnjak-Murčić, M. Erceg, D. R. Schneider, “Kinetics of the Mixed Plastic Waste Catalytic Pyrolysis by Isoconversional Method,” Digital Proceedings of the 4th South East European Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, M. Ban (ur.). 2020. 0130, str. 1-16
7. I. Kremer, T. Tomić, Z. Katančić, Z. Hrnjak-Murčić, M. Erceg, D. R. Schneider, “Catalytic Degradation and Kinetic Analysis of Type Seven Post-Consumer Waste Plastics,” Digital Proceedings of the 4th South East European Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, M. Ban (ur.), 2020. 0127, str. 1-18
8. I. Kremer, T. Tomić, Z. Hrnjak-Murčić, Z. Katančić, D. R. Schneider, “Thermogravimetric Analysis and Kinetic Study of Mixed Plastic Waste,” Digital Proceedings of 14th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, M. Ban et al. (ur.), Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2019. 0993, str. 1-20

### **Sažeci sa skupova**

1. I. Kremer, T. Tomić, Z. Katančić, Z. Hrnjak-Murčić, M. Erceg, D. R. Schneider, “Thermogravimetric and kinetic analysis of plastic food packaging,” Book of abstracts of the 6th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC6) and 15th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (Medicta2021), Rotaru, Andrei ; Erceg, Matko (ur.), Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC), Split, 2021. str. 48-48