Matematički model procesa pirolize plastičnog otpada

Havoić, Danijela

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:366847

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-13**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Danijela Havoić

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Studentica:

Prof. dr. sc. Daniel Rolph Schneider, dipl. ing. Danijela Havoić

Zagreb, 2019.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentoru, prof. dr. sc. Danielu R. Schneideru, na vodstvu tijekom izrade ovog rada. Također zahvaljujem asistentici Irmi Kremer na uloženom vremenu, savjetima i pomoći u izradi ovog rada.

Na kraju zahvaljujem svojim roditeljima i sestrama na potpori i razumijevanju tijekom cijelog studija.

Danijela Havoić

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodostrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur. broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Danijela Havoić** Mat. br.: 0035195048

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Matematički model procesa pirolize plastičnog otpada**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Mathematical model of pyrolysis process of plastic waste**

Opis zadatka:

Sve veće količine plastičnog otpada i zagađenje koje ono uzrokuje u okolišu ponukale su EU kao i vlade drugih zemalja da pristupe bržem rješavanju ovog problema. Iako je materijalna oporaba (recikliranje) prioritet u gospodarenju plastičnim otpadom, veliki dio plastičnog otpada se iz različitih razloga još uvijek ne reciklira, nego se odlaže ili upućuje na spaljivanje. S energetskog aspekta, plastični otpad je vrlo vrijedna sirovina koja se, uz konvencionalne tehnologije termičke energetske oporabe, može energetski i materijski oporabiti procesima pirolize. U ovom radu razmatrati će se tehnologije pirolize koje daju tekući produkt, koji se, nakon daljnje rafinacije ili bez nje, može iskoristiti kao gorivo. U radu će biti potrebno opisati postojeće matematičke modele procesa pirolize plastičnog otpada te provesti simulaciju procesa pirolize provedenog u laboratorijskim uvjetima (podaci će se dobiti od mentora).

U okviru diplomskog rada potrebno je:
- napraviti pregled raspoloživih tehnologija za pirolizu plastičnog otpada kao i komercijalnih rješenja,
- opisati postojeće matematičke modele procesa pirolize plastičnog otpada te na osnovu toga predložiti pojednostavljeni model s pripadajućim kemijskim reakcijama,
- za odabranu tehnologiju opisati hipotetsko postrojenje za pirolizu plastičnog otpada, odnosno sve njegove značajne komponente,
- nacrtati shemu postrojenja,
- odrediti bilancu masenih i energetskih tokova takvog pirolitičkog postrojenja.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan: 2. svibnja 2019.

Datum predaje rada: 4. srpnja 2019.

Predviđeni datum obrane: 10., 11. i 12. srpnja 2019.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Daniel Rolph Schneider

Predsjednica Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Tanja Jurčević Lulić

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA III
POPIS GRAFOVA IV
POPIS TABLICA V
POPIS OZNAKA VI
SAŽETAK VII
SUMMARY VIII
1. UVOD 1
2. OTPADNA PLASTIKA 2
2.1. Polimeri 3
3. PIROLIZA 5
3.1. Vrste reaktora za pirolizu 6
3.1.1. Reaktor s fiksnim slojem i šaržni reaktor 7
3.1.2. Reaktor s fluidiziranim slojem 7
3.1.2.1. Reaktor s raspršujućim slojem 9
3.1.3. Rotacijske peći 10
3.1.4. Mikrovalni reaktori 11
3.1.5. Plazma reaktor 12
3.2. Termička piroliza 12
3.2.1. Termičko krekiranje 13
3.2.2. Produkti termičke pirolize 14
3.2.3. Nedostaci termičke pirolize 15
3.3. Katalitička depolimerizacija 17
3.3.1. Katalitičko krekiranje 18
3.3.2. Shema i opis procesa 20
3.3.3. Nedostaci procesa 22
3.3.4. Katalizatori 23
3.4. Usporedba termičke pirolize i katalitičke depolimerizacije 29
3.5. Piroliza pomoću mikrovalova 30
3.6. Tehnologije komercijalne pirolize 30
4. POSTOJEĆI MATEMATIČKI MODELI ZA PROCES PIROLIZE 31
4.1. Neuralni neizraziti model (ANFIS) 31
4.2. Polinomni model 32
4.3. Modeliranje gubitka mase 33
4.4. Model HDPE pirolize 34
4.5. NRTL model koeficijenta aktivnosti 35
4.6. *Three Lump* model za HDPE ili mješavinu PP i PE 36
4.7. Model prijenosa topline 38
4.8. Šestostupanjski model 41
5. SIMULACIJA PROCESA PIROLIZE 42

5.1. *Three lump* model za HDPE i PP/PE mješavinu ... 43
5.1.1. Rezultati simulacije za čisti HDPE ... 44
5.1.2. Rezultati simulacije za PP/PE mješavinu ... 50
5.2. Šestostupanjski model za PP ... 52
5.2.1. Rezultati simulacije ... 53
6. HIPOTETSKO POSTROJENJE ZA PIROLIZU PLASTIČNOG OTPADA ... 56
6.1. Opis procesa ... 58
6.2. Dobiveni proizvodi ... 61
6.3. Bilanca masenih i energetskih tokova ... 62
7. ZAKLJUČAK ... 63
LITERATURA ... 65
PRILOZI ... 67

POPIS SLIKA

Slika 1. Piroliza pomoću reaktora s fluidiziranim slojem[6] 8
Slika 2. Shema koničnog reaktora s raspršujućim slojem koji se koristi za pirolizu plastičnog otpada[6] 10
Slika 3. Sustav pirolize s rotacijskom peći[6] 11
Slika 4. Termičko krekiranje[8] 14
Slika 5. Stvaranje ugljeniziranog ostatka, cikličkih i policikličkih ugljikovodika ili reaktivnih skupina[1] 16
Slika 6. Prikaz tranzicije strukture n-heksana za reakciju katalitičkog krekiranja[9] 20
Slika 7. Pojednostavljena shema katalitičke depolimerizacije[10] 20
Slika 8. Shema reaktora za katalitičku pirolizu[11] 21
Slika 9. Odvajanje čestica ugljeniziranog ostatka u ciklonskom separatoru[11] 22
Slika 10. Tetraedalni silikonski ili aluminijski ion povezan sa 4 atoma kisika[9] 24
Slika 11. Brønstedova kiselinska mjesta formirana u zeolitu[9] 25
Slika 12. Shema sloja silicijevog dioksida u vermikulitima[9] 26
Slika 13. Struktura montmorilonita[9] 28
Slika 14. Cijeli proces pretvorbe HDPE[17] 34
Slika 15. Predloženi put reakcije[19] 36
Slika 16. Prikaz reakcija za PP[19] 41
Slika 17. Shema postrojenja tvrtke Beston[21] 56
Slika 18. Reaktor za pirolizu[22] 58
Slika 19. Kondenzator u procesu pirolize[23] 59
Slika 20. Vodena brtva[23] 60
Slika 21. Sustav za otklanjanje čestica[23] 61
Slika 22. Bilanca masenih i energetskih tokova[1] 62
Slika 23. Termogravimetar, Q500, TA Instruments[25] 68

POPIS GRAFOVA

Graf 1. Primjer Arrheniusovog dijagrama[19] 42
Graf 2. Udjeli produkata pri 360 °C za čisti HDPE 44
Graf 3. Udjeli produkata pri 380 °C za čisti HDPE 45
Graf 4. Udjeli produkata pri 400 °C za čisti HDPE 45
Graf 5. Udjeli produkata pri 420 °C za čisti HDPE 46
Graf 6. Udjeli produkata pri 360 °C, ΔT=5°C za čisti HDPE 46
Graf 7. Udjeli produkata pri 380 °C, ΔT=5°C za čisti HDPE 47
Graf 8. Udjeli produkata pri 400 °C, ΔT=5°C za čisti HDPE 47
Graf 9. Udjeli produkata pri 420 °C, ΔT=5°C za čisti HDPE 48
Graf 10. Udjeli produkata pri 360 °C, ΔT=15°C za čisti HDPE 48
Graf 11. Udjeli produkata pri 380 °C, ΔT=15°C za čisti HDPE 49
Graf 12. Udjeli produkata pri 400 °C, ΔT=15°C za čisti HDPE 49
Graf 13. Udjeli produkata pri 420 °C, ΔT=15°C za čisti HDPE 50
Graf 14. Udjeli produkata pri 400 °C za mješavinu PP/PE 51
Graf 15. Udjeli produkata pri 500 °C za mješavinu PP/PE 51
Graf 16. Udjeli produkata pri 500 °C, ΔT=5°C za mješavinu PP/PE 52
Graf 17. Udjeli produkata pri 360 °C za čisti PP 53
Graf 18. Udjeli produkata pri 420 °C za čisti PP 53
Graf 19. Udjeli produkata pri 360 °C, ΔT=15°C za čisti PP 54
Graf 20. Udjeli produkata pri 500 °C, ΔT=5°C za čisti PP 54

POPIS TABLICA

Tablica 1. Ogrjevna vrijednost otpadnih materijala korištenih kao alternativno gorivo[2] 2
Tablica 2. Ogrjevna vrijednost različitih vrsta goriva[2] 3
Tablica 3. Prikladnost različitih polimera za pirolizu 4
Tablica 4. Rezultati katalitičke depolimerizacije[1] 17
Tablica 5. Prinosi u termičkoj i katalitičkoj pirolizi HDPE s ZSM-5[5] 29
Tablica 6. Konstante brzine reakcije za HDPE[20] 43
Tablica 7. Vrijednosti A_0 i Ea za HDPE[20] 43
Tablica 8. Vrijednosti A_0 i Ea za mješavinu PE/PP[20] 44
Tablica 9. Vrijednosti A_0 i Ea za PP 52
Tablica 10. Osnovni podaci o postrojenju[21] 57
Tablica 11. Kinetički modeli koji se najčešće koriste za reakcije u čvrstom stanju[26] 70

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
ρ_p	kg/m^3	gustoća čestice
ρ_{p0}	kg/m^3	gustoća pri t=0
x	m	radijalna komponenta čestice
ξ	-	konverzija
γ	-	geometrijski faktor
H_r	J/kg	entalpija reakcije
c_p	J/kg K	toplinski kapacitet
k_p	W/m^2 K	koeficijent prolaza topline
T_p	K	temperatura čestice
T_s	K	temperatura okoline
h	W/m^2 K	konvektivni koeficijent prijenosa
$\in$	$W/m^2 K^4$	emisivnost
r	min^{-1}	brzina reakcije
k(T)	min^{-1}	konstanta brzine reakcije
$f(\alpha)$	-	kinetički model
T	°C	temperatura
t	min	vrijeme
α	-	konverzija
A	min^{-1}	predeksponencijalni faktor
E_a	J/mol	energija aktivacije
R	J/K mol	opća plinska konstanta
β	°C/min	brzina zagrijavanja

SAŽETAK

Prvi dio rada bavi se općim karakteristikama pirolize i njezinim glavnim vrstama: termičkom i katalitičkom pirolizom, a spomenuta je i piroliza pomoću mikrovalova. Detaljno su opisani i reaktori koji se koriste kod pirolize plastičnog otpada te katalizatori korišteni kod katalitičke pirolize. Također su navedeni glavni nedostaci svake vrste pirolize.

U drugom dijelu rada navedeni su postojeći matematički modeli procesa pirolize s pripadajućim formulama: neuralni neizraziti model, polinomni model, modeliranje gubitka mase, NRTL model koeficijenta aktivnosti, *three lump* model, model prijenosa topline, šestostupanjski model.

Zadnji dio rada prikazuje rezultate simulacije procesa pirolize pri različitim temperaturama za tri vrste sirovina: čisti HDPE, mješavinu PP/PE i čisti PP. Može se zaključiti da udjeli produkata na kraju procesa ovise o vrsti sirovine, temperaturi procesa i vremenu zadržavanja. Ovi parametri odabiru se ovisno o željenim produktima.

Na kraju rada je opisano postojeće postrojenje za pirolizu plastičnog otpada te svi njegovi dijelovi, a dana je i bilanca masenih i energetskih tokova.

Ključne riječi: plastični otpad, piroliza, matematički model

SUMMARY

The first part of this thesis deals with pyrolysis in general as well as its main types: thermal and catalytic pyrolysis, and microwave pyrolysis is also mentioned. The reactors used for the pyrolysis of plastic waste as well as catalysts used in catalytic pyrolysis are described in detail. The main drawbacks of each of the pyrolysis types are also mentioned.

In the second part of the thesis, the existing mathematical models of the pyrolysis process with the corresponding formulas are described: neural fuzzy model, polynomial model, modelling mass loss, NRTL activity coefficient model, three lump model, heat transfer model, six step model.

The last part of the paper shows the results of pyrolysis simulation at different temperatures for three types of raw material: pure HDPE, PP/PE mix and pure PP. Product shares at the end of the process depend on the type of raw material, process temperature and retention time. These parameters are selected depending on the desired product.

At the end of the paper, an existing plant for the pyrolysis of plastic waste and all its components have been described, and there is also the mass and energy balance.

Key words: plastic waste, pyrolysis, mathematical model

1. UVOD

Plastika je sastavni dio naših života i gotovo nema područja u kojem se ne primjenjuje. Nedvojbeno, plastika je postala jedan od najvažnijih materijala te neophodna za svakodnevni život. Stoga i ne čudi činjenica da se posljednjih nekoliko godina bilježi rast proizvodnje i uporabe plastike. No, problem nastupa nakon njezine uporabe odnosno kod velikih količina otpada čije zbrinjavanje predstavlja izazov za cijelo društvo.

Još uvijek se, nažalost, velika količina otpada odlaže što nije prihvatljiv način zbrinjavanja otpada zbog lošeg utjecaja na okoliš koji je posljedica štetnih emisija s odlagališta. Odlaganjem također ne iskorištavamo energiju pohranjenu u otpadu. Drugi je način zbrinjavanja, koji je mnogo poželjniji, recikliranje. No, zbog nekoliko ograničenja kao što su velike količine bojila, punila i drugih dodataka u plastici, recikliranje nije svaki put moguće.

Danas se sve više raspravlja o pretvorbi plastičnog otpada u tekuće gorivo ili plin. Ovime se rješava problem odlaganja otpada te također dobivamo gorivo koje je alternativa konvencionalnim izvorima energije. Tri metode obrade koje se danas komercijalno koriste su piroliza (termička i katalitička), koja je i tema ovog rada, te rasplinjavanje.

Osim opisa dviju vrsta pirolize, termičke i katalitičke te katalizatora korištenih kod katalitičke pirolize (zeoliti, vermikuliti i montmoriloniti), dani su i detaljni opisi i sheme reaktora za pirolizu.

Drugi dio rada odnosi se na opis postojećih matematičkih modela za proces pirolize i pripadajućih jednadžbi. Dani su sljedeći modeli: neuralni neizraziti model, polinomni model, modeliranje gubitka mase, NRTL model koeficijenta aktivnosti, *three lump* model, model prijenosa topline te šestostupanjski model.

Provedena je i simulacija dvaju od ovih modela: *three lump* model i šestostupanjski model u programskom jeziku Python. *Three lump* model je rađen za dvije vrste sirovina: čisti HDPE i mješavinu PP/PE, a šestostupanjski model za čisti PP. Simulacije su provedene za izotermne procese pirolize te za procese s različitim brzinama zagrijavanja.

Na kraju rada opisano je postojeće postrojenje za pirolizu plastičnog otpada tvrtke Beston i svi njegovi dijelovi te je također prikazana bilanca masenih i energetskih tokova.

2. OTPADNA PLASTIKA

Recikliranje otpada za izravnu ponovnu uporabu često nije opcija zbog širokog raspona različitih vrsta, primjene i oblika plastike što može dovesti do miješane, kontaminirane frakcije koja je neprikladna za postojeće metode recikliranja koje se oslanjaju na relativno nekontaminiranu sirovinu. Postupak odvajanja velikog broja plastičnih vrsta je težak i skup proces. Druga moguća metoda je pretvorba plastične mješavine u novi proizvod pomoću kemijskih procesa. Budući da je većina plastike napravljena iz sirove nafte, najjednostavnije rješenje je proizvodnja naftnih proizvoda koji se mogu ponovno upotrebljavati za izradu nove plastike ili kao gorivo.[1]

Alternativna goriva mogu biti i kruti i tekući otpad, komunalni i industrijski, a koriste se kao zamjena za konvencionalna goriva. Alternativna su goriva, prema definiciji, ona goriva koja se dobiju u procesu oporabe otpada i imaju određenu ogrjevnu vrijednost. U *Tablici 1* uspoređena su najčešće korištena alternativna goriva, a također je vidljivo da je plastika jedna od vrsta otpada s najvećom ogrjevnom vrijednosti. Najzanimljiviji polimeri u smislu ogrjevne vrijednosti su poliolefini koji mogu imati do 47 MJ/kg čime bez problema mogu konkurirati ugljenu ili koksu čija je ogrjevna vrijednost manja što se vidi u *Tablici 2*.[2]

Tablica 1. Ogrjevna vrijednost otpadnih materijala korištenih kao alternativno gorivo[2]

Alternativno gorivo	Ogrjevna vrijednost (MJ/kg)
Rabljene gume	29,2
Plastika	40-46
Iskorišteni papir	~11
Korišteno drvo	~18
Korištena otapala	~25
Korištena ulja	40
Komunalni otpad	7-10
Katran	21

Tablica 2. Ogrjevna vrijednost različitih vrsta goriva[2]

Gorivo	**Ogrjevna vrijednost (MJ/kg)**
Ugljen	25 - 28
Drvo	7 - 14
Loživa ulja	40 - 48
Polietilen	44

2.1. Polimeri

Poliolefini koje čine polietilen (PE) i polipropilen (PP) glavna su skupina sintetičkih polimera. Ova je vrsta otpada vrlo poželjna za različite kemijske transformacije zbog svojeg relativno ujednačenog kemijskog sastava, a sve u svrhu smanjenja količina otpada na odlagalištima. Podaci pokazuju kako udio plastike u komunalnom otpadu iznosi čak 22,9 %.[3]

PE otpad ima visoku ogrjevnu vrijednost i može se koristiti kao gorivo za proizvodnju električne energije i topline, no njegovo spaljivanje nosi određene probleme kao što je korištenje posebnog dozatora te podešavanje izgaranja u peći za promjenu stanja sirovine. Veliki problem mogu predstavljati i mehaničke nečistoće i heterogenost materijala što rezultira potrebom za uvođenjem potpune automatizacije rada peći odnosno plamenika.[2]

Poliolefine karakterizira relativno jednostavno pucanje veza (*cracking*) pri povišenim temperaturama. Na temperaturama 400 (450) °C – 800 °C dolazi do pucanja kemijskih veza i stvaranja polimera niske molekulske mase koji se dijele u četiri skupine: plinoviti produkti, tekući ugljikovodici, kruti parafinski produkti i koks. Udio pojedinih produkata mijenja se ovisno o temperaturi na kojoj se provodi krekiranje.[2]

Različite vrste plastike imaju različita svojstva i nisu sve jednako pogodne za pirolizu. Prikladnost različitih vrsta plastike za pirolizu prikazana je u *Tablici 3*.

Tablica 3. Prikladnost različitih polimera za pirolizu

Polimer	Prikladnost za pirolizu	Napomena
Polistiren (PS)	Vrlo dobar i daje izvrsna svojstva goriva.	Potrebna je niska temperatura u usporedbi s PP i PE. Proizvodi manje viskozno ulje u usporedbi s PE i PP.
Polietilen (PE)	Vrlo dobar za pirolizu.	Potrebna temperatura je visoka. Kod termičke pirolize pretvara se u vosak umjesto tekuće ulje.
Polipropilen (PP)	Vrlo dobar.	Potrebna visoka temperatura. U katalitičkoj pirolizi nastaje tekućina s visokim udjelom aromatskih spojeva.
Polivinil klorid (PVC)	Nije prikladan. Do sad provedeno samo nekoliko studija.	Proizvodi opasni plin bogat klorom. Dekloriranje putem niske temperature (250-320 °C) ili fizikalne ili kemijske adsorpcije. Prisutnost klora utječe na katalitičku aktivnost katalizatora.
Polietilen teraftalat (PET)	Nije prikladan.	Sadrži heteroatome.

3. PIROLIZA

Piroliza je proces u kojem se putem termičke razgradnje organski polimeri pretvaraju u tekuće ulje, ugljenizirani ostatak i plinove. Piroliza je jedna od naprednih tehnologija obrade otpada kod koje nastaje gorivi plin koji je energetski nosilac i kasnije se može upotrijebiti kao gorivo u generatorima pare ili plinskim motorima te kao sirovina za proizvodnju kemikalija i tekućih goriva.[4]

Drugi naziv za pirolizu je otplinjavanje i to je termička degradacija tvari bez prisustva kisika, a najvažnije karakteristike procesa su sljedeće:

- kisik nije prisutan u procesu (ili ga ima vrlo malo), osim kisika prisutnog u gorivu;
- u proces je potrebno dovoditi toplinu;
- temperature procesa su relativno niske (300 – 800 °C);
- produkti pirolize su: sintetski plin (ugljikov monoksid, vodik, metan, viši ugljikovodici) i kruti ostatak (sastoji se od negorivog materijala i velike količine ugljika, i do 40 %);
- tipična neto ogrjevna moć dobivenog plina iznosi 10 – 20 MJ/m^3.

U krutom ostatku zadržani su svi oni onečišćivači koji nisu otplinjeni te ga je potrebno zbrinuti na ekološki prihvatljiv način. Budući da kruti ostatak može sadržavati i do 40 % ugljika, iskorištavanje te energije iz ostatka važno je za energetsku učinkovitost procesa.

Osnovne faze postrojenja za zbrinjavanje otpada pomoću pirolize su:

a) priprema i mljevenje: mljevenjem otpada postiže se homogeniziraniji sastav otpada čime se omogućuje bolji prijenos topline između čestica;
b) sušenje: sušenjem se povećava donja ogrjevna vrijednost pirolitičkog plina što povećava efikasnost izgaranja;
c) proces pirolize: u ovoj fazi nastaje plin i kruti ostatak koji osim ugljika sadrži i minerale i metale;
d) kondenzacija: dobivanje nerafiniranog ulja od sintetskog plina iz procesa pirolize;
e) uklanjanje kiselina: uglavnom za uklanjanje klorovodika proizvedenog konverzijom PVC-a;
f) pročišćavanje: pretvorba nerafiniranog ulja u proizvod spreman za prodaju.[4]

Ovisno o temperaturi na kojoj se proces pirolize odvija razlikujemo tri vrste pirolize, a to su: niskotemperaturna piroliza (do 500 °C), srednjetemperaturna piroliza (500 – 800 °C) i visokotemperaturna piroliza (više od 800 °C). S porastom temperature povećava se udio nastalog plina, a udio krute i tekuće faze se smanjuje. Istraživanja su pokazala da optimalna temperatura kod pirolize plastičnog otpada iznosi 500 – 550 °C. Razlikujemo dva osnovna tipa pirolize, a to su termička piroliza i katalitička depolimerizacija.[4]

Ovom se metodom iz plastičnog otpada dobivaju osnovni petrokemijski spojevi koji se mogu upotrijebiti kao sirovina za novu plastiku. Prednost ovog procesa je mogućnost rada s miješanom i kontaminiranom plastikom. Proces uključuje razaranje veza i općenito je endoterman te je opskrba energijom bitna za reagiranje materijala. Proces razgradnje se, u polimernim uzorcima, može odvijati preko eliminacije malih molekula, razdvajanja lanca (depolimerizacija) ili slučajnog cijepanja. Kinetika razgradnje i mehanizam pirolize još se uvijek proučavaju i predmet su rasprave. Budući da je proces degradacije veoma složen, teško je točno opisati razgradnju polimera, a još teže u prisutnosti katalizatora i kod procesa s nekoliko faza.[5]

3.1. Vrste reaktora za pirolizu

Reaktor je jako važna komponenta procesa pirolize zbog velikih količina topline koje je potrebno prenijeti preko stijenke reaktora kako bi se osigurala razgradnja materijala. Tip reaktora koji se koristi ovisi o vrsti otpada, a oni su: reaktor s fiksnim slojem, šaržni i polušaržni reaktor, rotacijske peći, reaktori s fluidiziranim slojem, reaktori s mikrovalovima i neka inovativna rješenja kao što su plazma reaktori i solarni reaktori.

Piroliza se uglavom provodi pri atmosferskom tlaku, ali postoji i vakuumska piroliza koja se izvodi pri vrlo niskom tlaku koji može biti oko 5 kPa. Neke od prednosti vakuumske pirolize su kratko vrijeme zadržavanja organske pare u reaktoru i niske temperature raspadanja što smanjuje pojavu i intenzitet sekundarnih reakcija. Ovakav je tip reaktora moguće koristiti kod pirolize različitih vrsta kućnog otpada: drvo, plastika, tiskane pločice i gume, no vakuumsku je pirolizu teško postići u praksi te nema informacija o korištenju takvog procesa u pirolizi otpada u industrijskim razmjerima.[6]

3.1.1. Reaktor s fiksnim slojem i šaržni reaktor

Najjednostavnija rješenja u laboratorijskim ispitivanjima su reaktori s fiksnim slojem zbog toga što se lako izrađuju. Sirovina se, u ovakvom tipu reaktora, stavlja u reaktor koji je najčešće od nehrđajućeg čelika i koji se zagrijava izvana. Zagrijavanje reaktora najčešće se postiže pomoću električne peći. Reaktor se prije početka eksperimenta ispire inertnim plinom (npr. N_2, Ar) te se protok plina održava tijekom cijelog procesa da bi se osigurala anaerobna atmosfera. Ugljenizirani ostatak se obično uklanja nakon procesa, dok se dobiveni plinovi i pare otpuštaju iz reaktora za vrijeme pirolize. Jedna od karakteristika ovog reaktora je niska brzina zagrijavanja. Sirovina se tijekom postupka ne pomiče te je teško postići jednoliko zagrijavanje velikih količina otpada u industrijskim razmjerima. Kada bi tehnologija omogućila bolji prijenos topline, ovaj bi se tip reaktora mogao koristiti u većim razmjerima. No, reaktor s fiksnim slojem dovoljno je dobar za pružanje eksperimentalnih informacija o parametrima pirolize i njezinim produktima.[6]

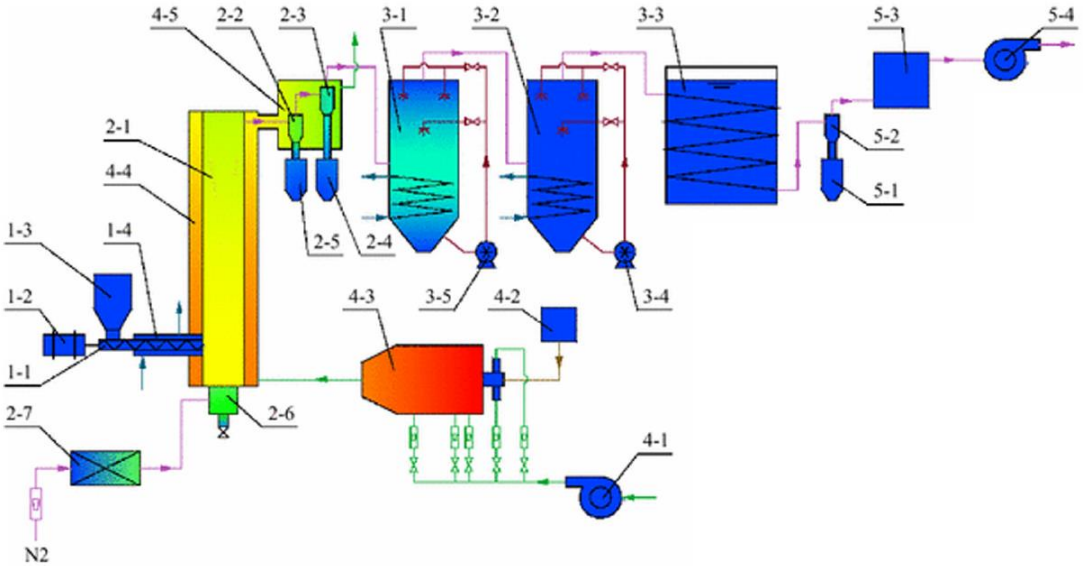
U šaržnim reaktorima nema ulaza ni izlaza reaktanata ili produkata što ih čini zatvorenim sustavima i rezultira visokom konverzijom. Polušaržni reaktori ipak dozvoljavaju dodavanje reaktanata i uklanjanje produkata za vrijeme procesa. Problem je u tome što produkti nisu ujednačeni od serije do serije te dolazi do poteškoća kod povećanja opsega. Dugo vrijeme zadržavanja u čvrstom stanju i poteškoće s uklanjanjem krutog ostatka još su neke mane ovog tipa reaktora.[6]

3.1.2. Reaktor s fluidiziranim slojem

Za proučavanje ponašanja brze pirolize i sekundarnog pucanja veza spojeva koje čine ulje pri dužim vremenima zadržavanja koristi se reaktor s fluidiziranim slojem. Također se koriste u laboratorijskim istraživanjima kako bi se opisao utjecaj temperature i vremena zadržavanja na ponašanje procesa i produkte pirolize. Velika brzina zagrijavanja i dobro miješanje sirovine karakteristike su ovog reaktora, a posebno je pogodan za polimerni otpad. Budući da polimeri imaju vrlo nisku toplinsku provodljivost i visoku viskoznost, ovaj tip reaktora ima prednost kod pirolize polimera jer daje učinkovit prijenos topline.

Ovaj tip reaktora ima i neke nedostatke: sirovina u reaktoru mora biti jako sitna da bi mogla lebdjeti u sloju te veliki problem predstavlja odvajanje ugljeniziranog ostatka iz sloja zbog čega se ovaj reaktor rijetko koristi u projektima velikog opsega. Sustav se dodatno komplicira zbog poteškoća u pripremi uzorka te se postavlja pitanje održivosti i povećanja

opsega do industrijskih razmjera. *Slika 1* prikazuje primjer postrojenja koje koristi reaktor s fluidiziranim slojem te su označeni svi njegovi dijelovi.[6]



Slika 1. Piroliza pomoću reaktora s fluidiziranim slojem[6]

Sustav snabdijevanja:

1-1 pužni vijak

1-2 motor i mjenjačka kutija

1-3 lijevak

1-4 cijev za hlađenje vodom

Sustav pirolize:

2-1 reaktor s fluidiziranim slojem

2-2 ciklonski separator 1

2-3 ciklonski separator 2

2-4 spremnik ugljeniziranog ostatka 1

2-5 spremnik ugljeniziranog ostatka 2

2-6 odjeljak zraka

2-7 predgrijač plina

Sustav grijanja plina:

4-1 Rootsovo puhalo

4-2 spremnik dizela

4-3 izgaranje dizelskog goriva

4-4 plašt za grijanje 1

4-5 plašt za grijanje 2

Sustav za pročišćavanje plina:

5-1 spremnik ulja

5-2 ciklonski separator 3

5-3 pročišćivač sintetskog plina

5-4 ventilator s induciranim strujanjem

Sustav hlađenja:

3-1 kondenzator 1

3-2 kondenator 2

3-3 kondenzator 3

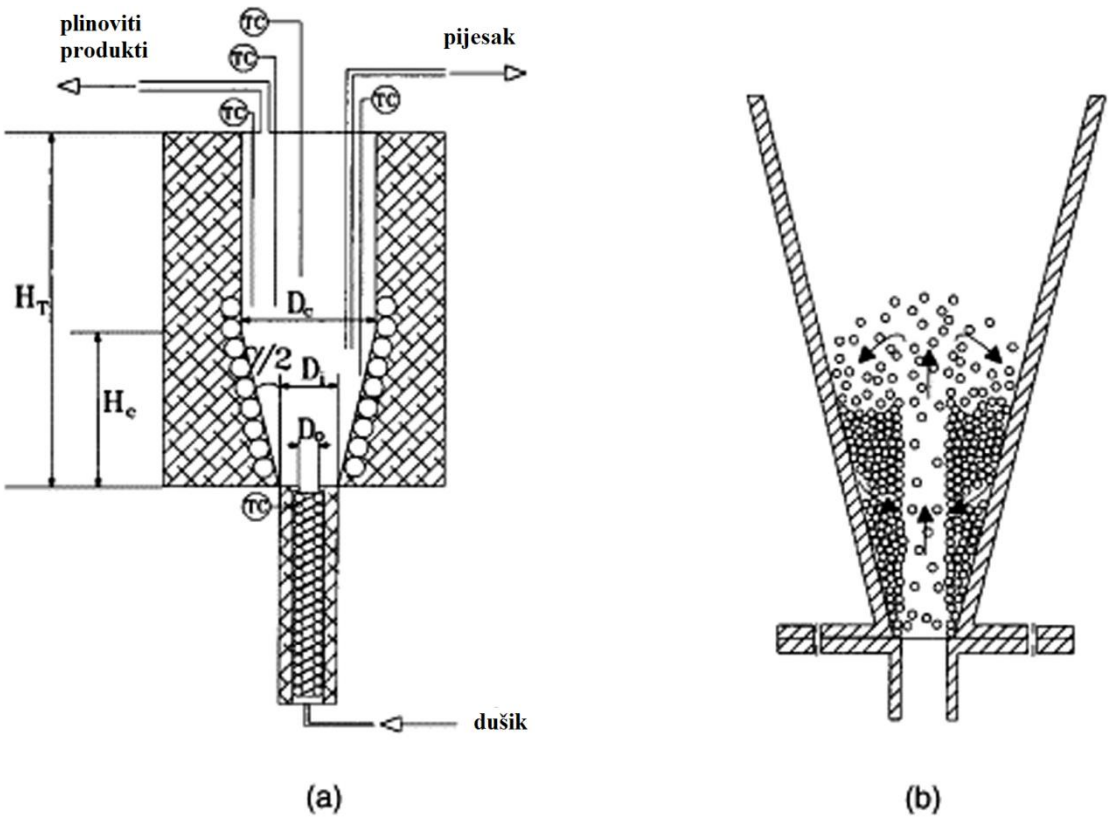
3-4 cirkulacijska pumpa 1

3-5 cirkulacijska pumpa 2[6]

3.1.2.1. Reaktor s raspršujućim slojem

Reaktor s raspršujućim slojem je podtip reaktora s fluidiziranim slojem. U ovom je reaktoru moguć rad s različitim oblicima sirovine: čestice nepravilne teksture, fine čestice, ljepljive krutine. Sustav je prilagodljiv po pitanju protoka plina jer omogućuje rad s kratkim vremenom zadržavanja plina. Zahvaljujući izvrsnom kretanju krutina u reaktoru, postižu se velike brzine prijenosa topline između faza što ga čini prikladnim za brzu pirolizu. Ovaj je reaktor također prikladan za kontinuirani rad. Uspješno je primijenjen u studijama o pirolizi polimera uključujući polistiren, polietilen, polipropilen i polietilen teraftalat. Pogodan je za pirolizu plastičnog otpada zbog niske segregacije sloja i manjeg trošenja u odnosu na mjehurićasti fluidizirani sloj.[6]

Otpadna se plastika tali dok se unosi u reaktor te se osigurava jednoliko oblaganje oko čestica pijeska uslijed njihovog cikličkog gibanja. Dolazi do visokog prijenosa topline između faza i manjih problema defluidizacije s ljepljivim krutinama iz plastike. Shema koničnog reaktora s raspršujućim slojem koji se koristi za pirolizu plastičnog otpada prikazana je na *Slici 2*.[6]



Slika 2. Shema koničnog reaktora s raspršujućim slojem koji se koristi za pirolizu plastičnog otpada[6]

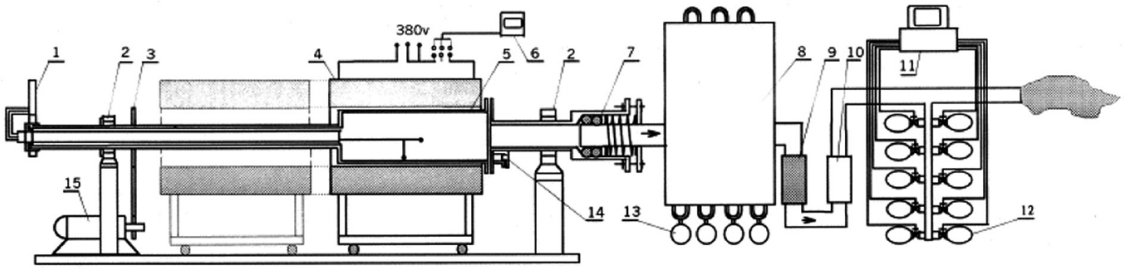
3.1.3. Rotacijske peći

U ovim se reaktorima postupak uglavnom izvodi na temperaturama od 500 °C s vremenom zadržavanja od oko jedan sat. Ovo je do sada jedini reaktor koji je uspješno implementiran kao praktično industrijsko rješenje u različitim razmjerima. No, i ova vrsta reaktora zahtjeva određenu predobradu otpada prije pirolize; potrebno je ukloniti neželjene materijale iz otpada i zatim ga usitniti. Priprema otpada kao sirovine je prilično jednostavna u odnosu na konvencionalna postrojenja za recikliranje koja koriste skupe i komplicirane uređaje koji mogu odvajati različite vrste polimera.[6]

U rotacijsku peć moguće je u serijama ili kontinuirano uvoditi čvrsti otpad različitih oblika i veličina. Prednost ovih peći u odnosu na reaktore s fiksnim slojem je bolji prijenos topline na sirovinu i manja kompliciranost u radu. Vrijeme zadržavanja sirovine u reaktoru određuje dobivenu energiju te je važan parametar u procesu pirolize.[6]

Spora rotacija nagnute peći omogućuje dobro miješanje otpada čime se dobivaju ujednačeniji pirolitički produkti. Moguće je lako izvoditi pirolizu u optimalnim uvjetima zbog

fleksibilnog podešavanja vremena zadržavanja. *Slika 3* prikazuje sustav pirolize s rotacijskom peći te su označeni svi njegovi dijelovi.[6]



Slika 3. Sustav pirolize s rotacijskom peći[6]

Brojevi označavaju sljedeće: 1 – termometar, 2 – ležaj, 3 – zupčani prijenos, 4 – električna peć, 5 – rotacijska peć, 6 – regulator temperature, 7 – brtva, 8 – kondenzator, 9 – filter, 10 – mjerač ukupnog protoka, 11 – računalo, 12 – uređaj za uzorkovanje plina, 13 – rezervoar katrana, 14 – otvor za punjenje i pražnjenje, 15 – električni strojevi s podesivom brzinom.[6]

3.1.4. Mikrovalni reaktori

Mikrovalovi nalaze se u elektromagnetskom spektru između infracrvenih i radio frekvencija. Valne duljine iznose od 1 mm do 1 m s odgovarajućim frekvencijama između 300 GHz i 300 MHz. Najvažnije prednosti koje pružaju mikrovalovi su jednoliko i brzo unutarnje zagrijavanje velikih čestica, trenutni odziv na brzo pokretanje i gašenje, visoka energetska učinkovitost, te to što nema potrebe za agitacijom i kontrolom. No, unatoč ovim prednostima sustav se suočava sa sličnim problemima kao i reaktor s fluidiziranim slojem: čestice sirovine moraju biti jako male, a organske pare moraju brzo biti uklonjene iz reaktora da bi se izbjegle sekundarne reakcije pucanja. Još jedna mana procesa je velika potrošnja električne energije što dovodi do velikih troškova rada.[6]

3.1.5. Plazma reaktor

Plazma je ionizirani plin i može se smatrati plinovitom mješavinom negativno nabijenih elektrona i pozitivno nabijenih iona koja se postiže intenzivnim grijanjem plina ili podvrgavanjem plina jakom elektromagnetskom polju. Postoje dvije glavne skupine plazmi: visokotemperaturna ili fuzijska plazma i niskotemperaturna plazma ili otpuštanje plina.[6]

Plazma vrlo brzo zagrijava čestice ugljika dobivene iz otpada te dolazi do otpuštanja i pucanja veza spojeva koji čine hlapljive tvari čime se dobiva vodik i lagani ugljikovodici kao metan i acetilen. Prednosti ove vrste pirolize su laka upravljivost, brzo zagrijavanje i učinkovit rad s relativno niskom potrošnjom energije. Kruti ostatak iz pirolize polipropilena sadrži gotovo 100 % ugljika čime je pogodan za nekoliko primjena: proizvodnja katalizatora visoke površine, ugljičnog adsorbenta ili elektroničkih aplikacija.[6]

3.2. Termička piroliza

Termička piroliza uglavnom se provodi na temperaturama od 350 do 900 °C pri približno atmosferskom tlaku te uključuje razgradnju polimernih materijala uz dovod topline kada se primjenjuje u inertnim uvjetima. Piroliza podrazumijeva termičku razgradnju u odsutnosti kisika, a tijekom pirolize polimerni se materijal zagrijava na visoke temperature te dolazi do pucanja makromolekula na manje molekule čime se stvara široki raspon ugljikovodika.[5][7]

Produkti procesa su ugljenizirani ostatak (kruti ostatak) i isparljiva frakcija koja se može podijeliti na kondenzirajuće ulje koje se sastoji od ugljikovodika: parafina, izoparafina, olefina, naftena i aromata te na nekondenzirajuće plinove visoke ogrjevne vrijednosti. Iz tekuće frakcije moguće je dobiti ugljikovodike u području benzina (C_4-C_{12}), dizela (C_{12}-C_{23}), kerozina (C_{10}-C_{18}) i motornih ulja (C_{23}-C_{40}).[5][7]

Udio svake frakcije kao i njihov točan sastav ovisi primarno o vrsti plastičnog otpada, ali i o uvjetima u procesu. Temperatura reakcije i vrijeme zadržavanja produkata u zoni reakcije, što uglavnom ovisi o dizajnu reaktora, određuju opseg i prirodu tih reakcija. Termička piroliza zahtijeva relativno visoke temperature, a najveći joj je nedostatak što se dobiva vrlo visok asortiman proizvoda. S povećanjem temperature u procesu, povećava se proizvodnja plinovitih frakcija koje ne kondenziraju, a smanjuje se proizvodnja tekućih goriva kao što je dizel. Kada se radi o poliolefinima, koji čine veliki dio gradske otpadne plastike,

proces se odvija preko slučajnog cijepanja koje proizvodi heterogenu mješavinu linearnih parafina i olefina u širokom rasponu molarnih masa.[5][7]

3.2.1. Termičko krekiranje

Termičko krekiranje sastoji se od nekoliko stadija, a oni su inicijacija, propagacija i/ili prijenos slobodnih radikala kojeg slijedi β-cijepanje lanca i terminacija. Ovaj mehanizam daje mnoge oligomere prijenosom vodika s tercijarnog ugljikovog atoma duž polimernog lanca na mjesto radikala. Neki polimeri kao što su polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE) i polipropilen (PP) nisu pogodni za termičko krekiranje zbog visokog udjela tercijarnih ugljika.[5]

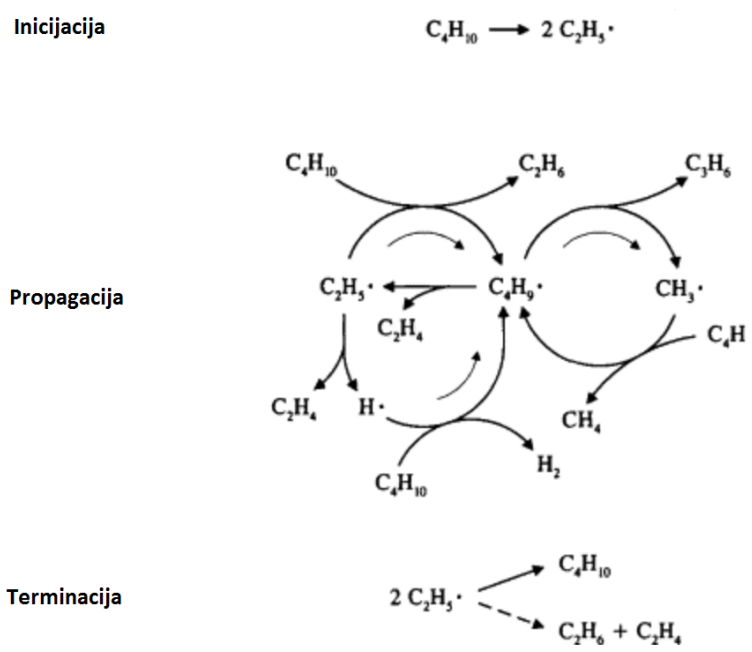
Inicijacija obuhvaća homolitičko razaranje C-C veza bilo slučajnim cijepanjem lanca ili cijepanjem na kraju lanca što rezultira dvama radikalima. Kod polipropilena i polietilena cijepanje lanca događa se nasumično.[5]

Korak koji slijedi su reakcije prijenosa vodika kojima se stvaraju stabilniji, sekundarni radikali. Ovi posredni radikali mogu biti izloženi razaranju C-C veza β-cijepanjem da bi se dobili zasićeni spojevi ili spojevi s nezasićenim terminalnim i novim radikalima. Prijenos intra/intermolekularnog vodika ovisi o eksperimentalnim uvjetima, od kojih prvi dovodi do proizvodnje olefina i diolefina, a drugi rezultira parafinima.[5]

Do procesa terminacije dolazi, na primjer, disproporcionacijom kojom mogu nastati različiti olefini i alkani, ili kombinacija radikala može dovesti do istih proizvoda. Razgranate produkte moguće je formirati interakcijom dvaju sekundarnih radikala ili interakcijom sekundarnog i primarnog radikala.[5]

Termička piroliza dovodi do široke raspodjele ugljikovodika, od C_5 do C_{80} upravo zbog ovih mehanizama pri čemu se svaka frakcija uglavnom sastoji od diena, 1-olefina i n-parafina. Značajne količine vodika nastaju pri visokim temperaturama. Proizvodi dobiveni termičkim krekiranjem imaju ograničenu komercijalnu vrijednost, osobito ako se koriste kao goriva. Predloženo je da se teška ulja koriste kao vosak.[5]

Proces termičkog krekiranja odnosno svi njegovi stadiji: inicijacija, propagacija i terminacija prikazani su na *Slici 4*.



Slika 4. Termičko krekiranje[8]

3.2.2. Produkti termičke pirolize

Plin nastao termičkom pirolizom sadrži ugljikov monoksid, vodik i metan te ima umjerenu do visoku ogrjevnu vrijednost (15 – 17 MJ/m^3). Često se koristi za snabdijevanje energijom koja je potrebna za zagrijavanje sirovine do radne temperature bilo izravno ili pomoću motora s unutarnjim izgaranjem za pogon električnog generatora za unos topline.[1]

Ovisno o strategiji pročišćavanja koju dobavljač koristi, proizvedene tekućine variraju. Proizvedena tekućina obično ima široko područje vrelišta i uključuje zahvaćeni ugljenizirani ostatak. Dobiveno nerafinirano ulje može se koristiti samo kao gorivo za grijanje (dio se koristi za opskrbu energijom u procesu), ali se može prevesti u obliku u kakvom jest za rafiniranje u konvencionalnoj naftnoj rafineriji. Ako je rafiniranje dio procesa, ono se obično postiže destilacijom kako bi se dobio dizel pogodan za uporabu u vozilima kao i teži ostatak koji se može koristiti za zagrijavanje u procesu.[1]

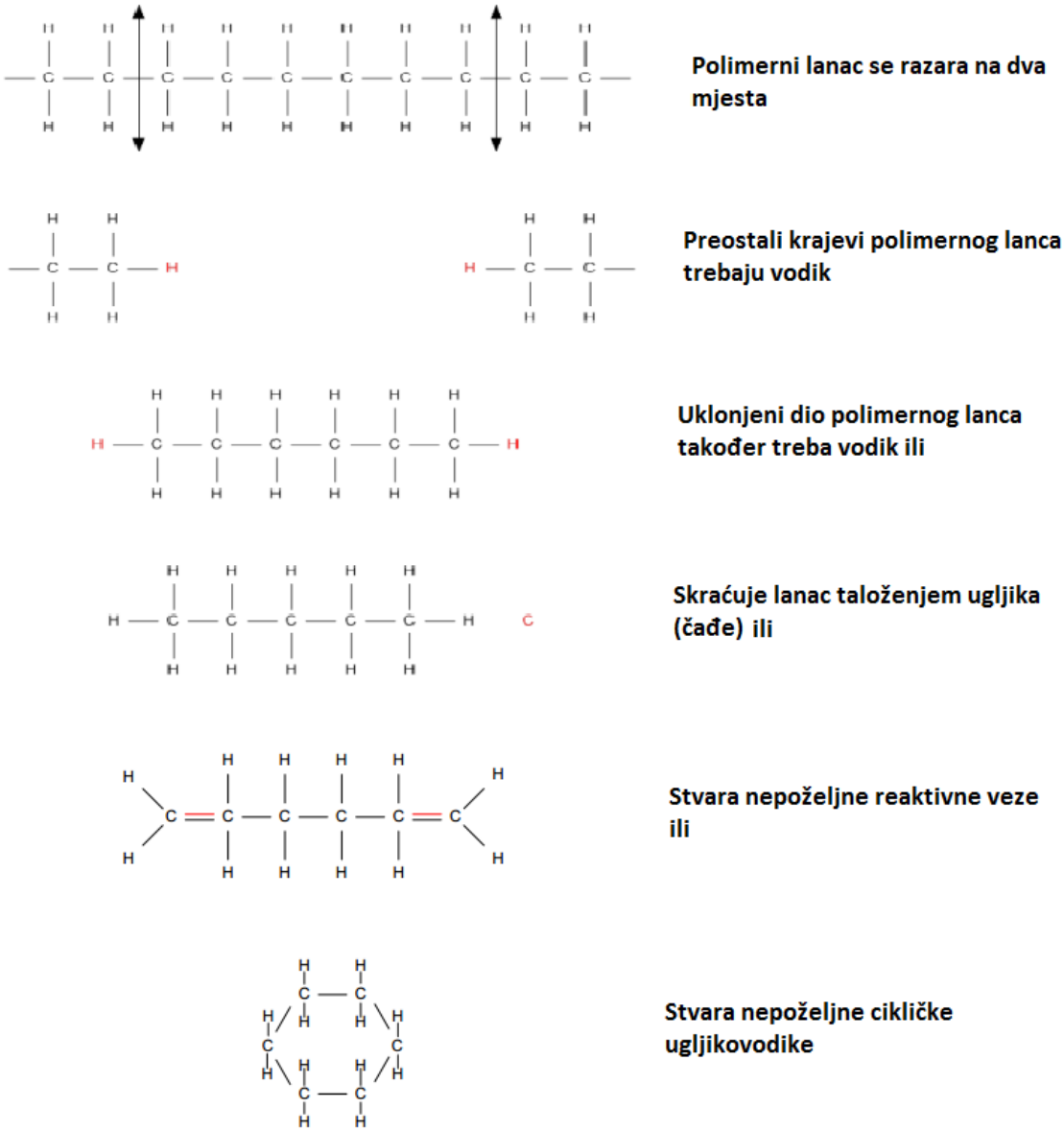
Svi materijali koji se ne raspadnu tijekom procesa pirolize kao što su metali, staklo ili ugljik koji nastaje u procesu pirolize, nalaze se u proizvedenom ugljeniziranom ostatku. Budući da je prisutnost metala u malim koncentracijama i nema tendenciju izlučivanja iz ugljika, ugljenizirani ostatak je inertan materijal, prikladan za odlaganje na odlagalištu.

Nadalje, sadržaj ugljika daje ugljeniziranom ostatku potencijal za korištenje kao krutog goriva.[1]

3.2.3. Nedostaci termičke pirolize

Ograničenje radnog kapaciteta glavna je mana procesa pirolize. U većini slučajeva, toplina se dovodi neizravno u komoru za pirolizu, bilo spaljivanjem plina i dijela tekućeg proizvoda u vanjskoj komori ili primjenom električnog zagrijavanja na zidovima ili podu komore za pirolizu. Povećavanjem kapaciteta (protoka) postrojenja povećava se i volumen komore razmjerno potrebnom vremenu zadržavanja, ali relativna površina komore ne povećava se u istom omjeru.[1]

Osnovni problem pretvorbe plastike u naftne proizvode je činjenica da će uvijek postojati manjak vodika u procesu zbog smanjenja dužine lanca. Stoga dolazi do stvaranja ugljeniziranog ostatka, cikličkih i policikličkih ugljikovodika i reaktivnih skupina koje su manje poželjne u naftnim proizvodima. Ovaj problem prikazan je na *Slici 5*.[1]



Slika 5. Stvaranje ugljeniziranog ostatka, cikličkih i policikličkih ugljikovodika ili reaktivnih skupina[1]

Prisutnost kisika kod dovoda u proces pirolize, bilo inherentan unutar polimera kao što je PET, bilo uveden kao kontaminacija (npr. celuloza iz papirnih etiketa), rezultira proizvodnjom reaktivnih spojeva koji mogu rezultirati nestabilnim naftnim proizvodima loše kvalitete. Da bi piroliza bila učinkovita, plastična sirovina mora biti čista, a dobavljači tehnologije zahtijevaju da plastična sirovina ima manje od 5 % celuloze i PET kontaminacije.[1]

Jedan od većih nedostataka ovog procesa je dobivanje širokog raspona proizvoda te činjenica da proces zahtijeva temperature od 500 °C do 900 °C. Iz tog je razloga ograničena i njegova primjenjivost te se također povećavaju troškovi recikliranja sirovine plastičnog otpada.[5]

3.3. Katalitička depolimerizacija

Katalitička depolimerizacija je vrsta pirolize u kojoj također dolazi do razgradnje polimernih lanaca u odsutnosti kisika čime nastaju manje molekule. Za razliku od termičke pirolize, kod ovog se postupka proces odvija na nižim temperaturama i one iznose od 270 °C do 400 °C, a to se postiže uporabom katalizatora. Budući da u procesu nedostaje vodika, posljedica razgradnje sirovine je taloženje ugljika na površini katalizatora čime se smanjuje učinkovitost katalizatora. Neki postupci uvode vodik da bi se riješio ovaj problem zbog čega se produljuje vijek trajanja katalizatora i snižavaju troškovi uklanjanja potrošenog katalizatora. Neki postupci koriste ulje koje pomaže u miješanju i disperziji rastaljene plastike i katalizatora.[1]

Tehnologije koje nude proizvođači katalitičkih reaktora razlikuju se ovisno o opremi za obradu u procesu. Jedan od proizvođača navodi sljedeće jedinice svoje tehnologije:

- priprema sirovine: taljenje sirovine i suspendiranje u ulju kako bi se dobio mulj radi lakše obrade
- katalitička depolimerizacija: pretvorba sirovine u destilirano ulje bogato dizelskim komponentama
- uklanjanje pepela: izdvajanje i hlađenje krutog ostatka za odlaganje
- proizvodnja struje i topline pomoću plinova i približno 10 % proizvedenog ulja. [1]

Katalitičkom depolimerizacijom nastaje plin, tekućina te kruti ostatak, a njihov udio, prema podacima proizvođača tehnologije, prikazan je u *Tablici 4*.

Tablica 4. Rezultati katalitičke depolimerizacije[1]

Produkti	**Bruto udio**	**Neto udio**
Kruti ostatak	5 – 10%	5 – 10%
Tekućine	80 – 90%	70 – 80%
Plin	5 – 10%	0%

Ovi brojevi pokazuju udjele kao postotak plastike koja ulazi u proces. Neto udio uzima u obzir potrošnju plina i tekućine za potrebnu energiju da bi se postigla radna temperatura procesa. Većina proizvođača koristi sav plin te do 10 % tekućine kako bi osigurala toplinu za proces.

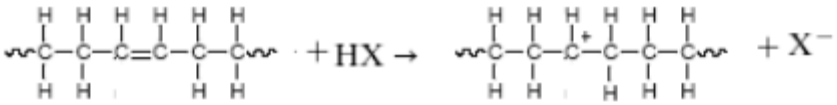
Stapanje više vrsta polimera nije jednostavno jer poliolefini imaju mali koeficijent toplinske vodljivosti te nakon taljenja u početku imaju oblik vrlo viskozne tekućine. Korištenjem katalizatora postiže se bolji prijenos topline iz zagrijanog otpada i smanjuje se temperatura krekiranja, a produkti reakcije postižu veću uniformnost i kvalitetu. Istraživanja su također pokazala da na tijek depolimerizacije utječe i način primjene katalizatora.

3.3.1. Katalitičko krekiranje

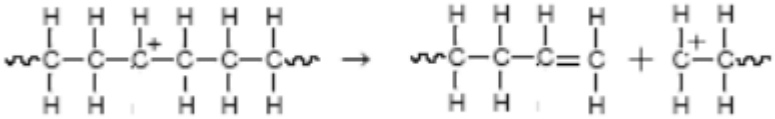
Katalizatori imaju važnu ulogu u procesu depolimerizacije jer proces u njihovoj prisutnosti obično zahtijeva manje energije nego što je to slučaj u nekatalitičkom procesu. Oni omogućuju smanjenje temperature obrade što dovodi do smanjenja potrošnje energije, a istodobno poboljšava kvalitetu proizvoda i odgovarajući prinos (i plin i tekući ugljikovodici koriste se kao gorivo). U usporedbi s termalnom razgradnjom koja se obično odvija preko mehanizma slobodnih radikala, katalitička razgradnja odvija se reakcijama karbokacijskih vrsta koje se sastoje od iona ugljikovodika koji nose jedan pozitivan naboj. Proces katalitičke pirolize uključuje sljedeće korake:

- inicijacija: uključuje stvaranje karbenskih iona dodavanjem protona u nezasićenu vezu ili oduzimanjem hidrida iz zasićene veze
- propagacija: cijepanje lanca daje frakciju oligomera pomoću β-cijepanja
- izomerizacija
- aromatizacija.[9]

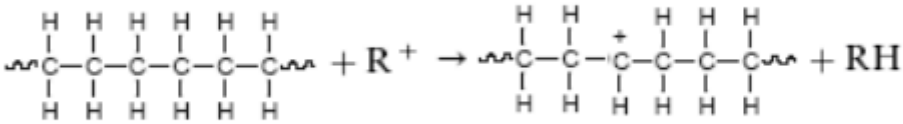
Do inicijacije dolazi na nekim defektnim dijelovima lanca. Tako se, na primjer, olefinska veza može pretvoriti u karbenski ion u lancu dodavanjem protona.[9]



Nadalje, lanac polimera razoren je β-cijepanjem.

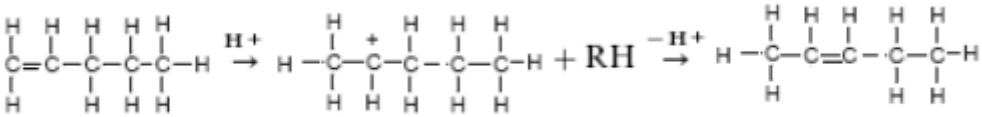


Ovaj stupanj degradacije može se također odvijati nasumičnim oduzimanjem hidridnog iona pomoću karbenskih iona niske molekulske mase (R+). Nakon toga, formirani karbenski ion na lancu prolazi β-cijepanje.[9]



Kod propagacije se molekularna masa glavnog polimernog lanca može smanjiti uzastopnim napadima kiselih mjesta (eng. *acid sites*) ili drugih karbenskih iona i cijepanjem lanca stvarajući frakcije oligomera. Kasnije cijepanje frakcija oligomera izravnim β-cijepanjem karbenskih iona dovodi do stvaranja plina i tekuće frakcije.[9]

U stadiju izomerizacije posredni karbenski ioni mogu se podvrgnuti preraspodjeli preko smjene vodikovih ili ugljikovih atoma što dovodi do izomerizacije dvostruke veze olefina.[9]

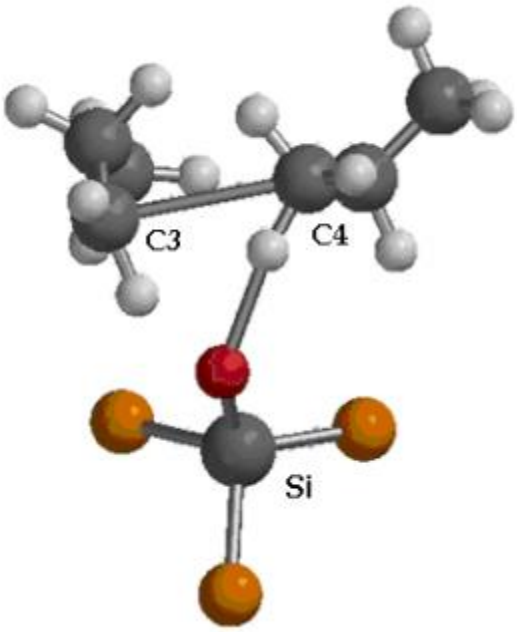


Druga važna reakcija izomerizacije je promjena metilnih skupina i izomerizacija zasićenih ugljika.[9]

Zadnji stadij je aromatizacija i u njoj neki dijelovi posrednih karbenskih iona mogu proći ciklizaciju. Kada se, na primjer, oduzimanje hidridnog iona prvo odvija na olefinu na poziciji nekoliko ugljika uzetih iz dvostruke veze, formira se olefinski karbenski ion. [9]

Ovaj ion može proći intramolekularni napad na dvostruku vezu koja osigurava put za stvaranje i ciklizaciju aromata. Kiselinska mjesta s dovoljnom jakošću kiseline također mogu inducirati protolitičko cijepanje C-C veza.[9]

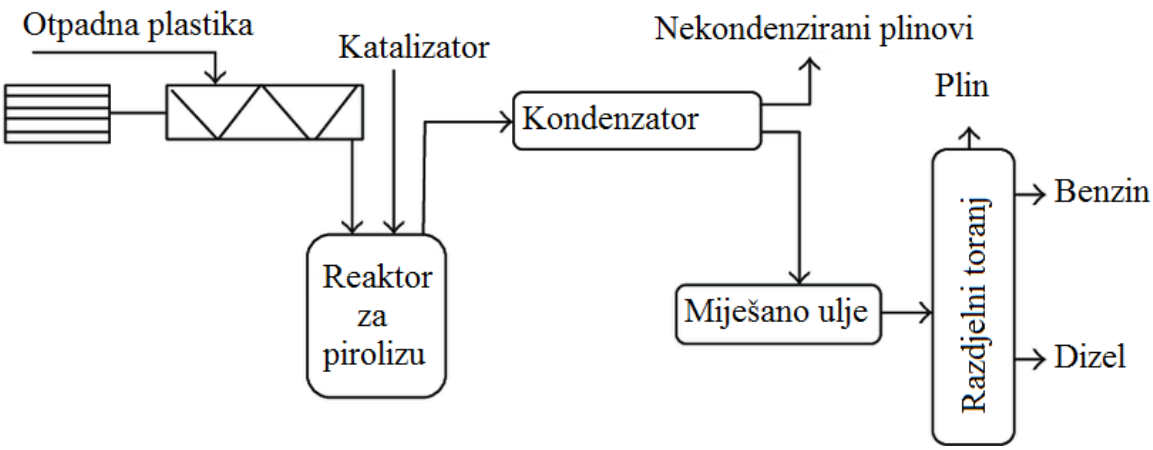
Slika 6 prikazuje tranziciju strukture n-heksana za reakciju katalitičkog krekiranja.



Slika 6. Prikaz tranzicije strukture n-heksana za reakciju katalitičkog krekiranja[9]

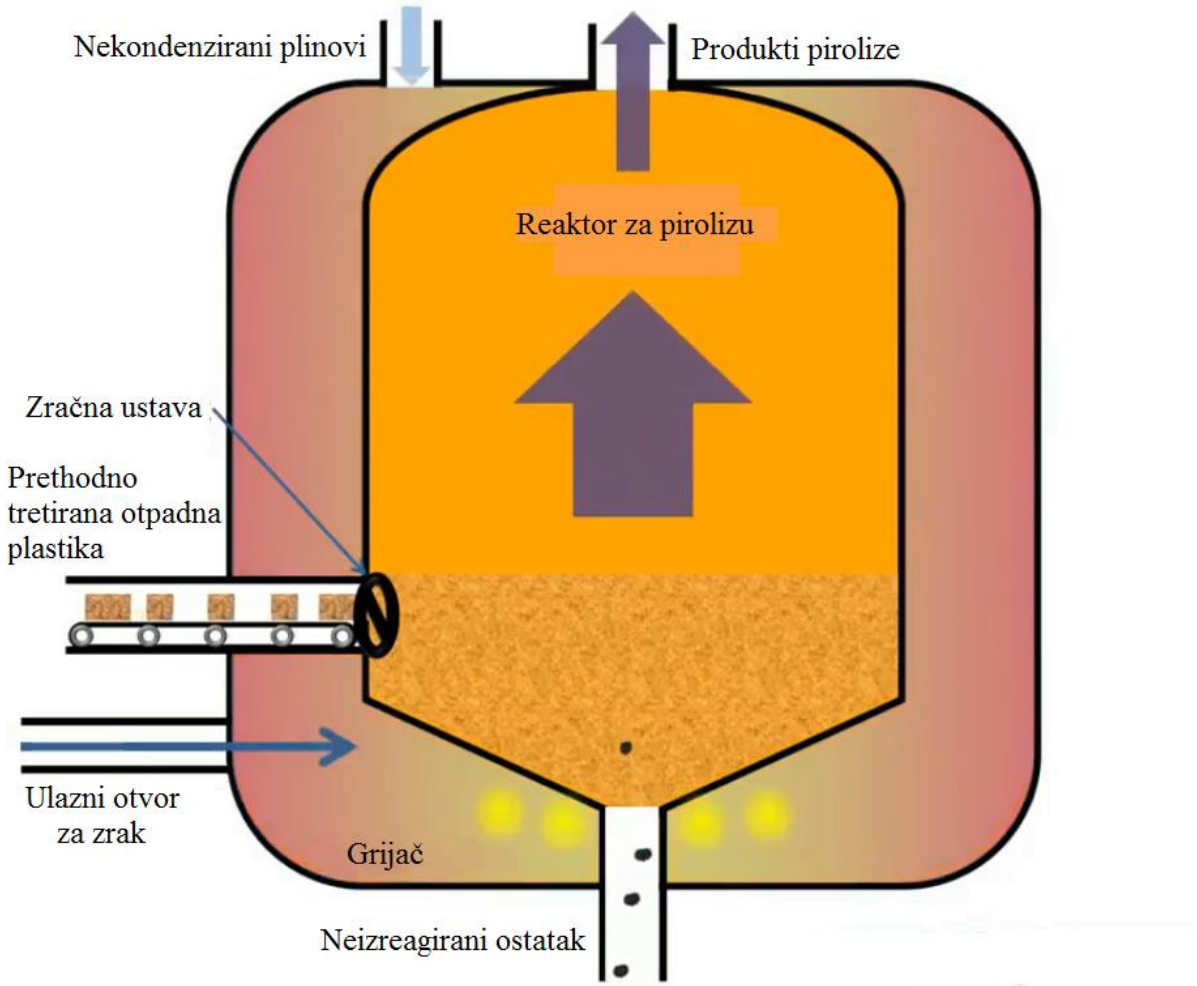
3.3.2. Shema i opis procesa

Na početku procesa sirovina, u ovom slučaju plastika, prolazi određeni predtretman. Učinkovitost procesa ovisi o veličini čestica sirovine kao i o sadržaju vlage zbog čega se ona podvrgava procesima kao što je mljevenje i sušenje te se također predgrijava. U tom stanju sirovina ulazi u reaktor gdje se miješa s katalizatorom. Oko reaktora nalazi se grijač koji zagrijava reaktor i predgrijava sirovinu. Na *Slici 7* prikazana je pojednostavljena shema procesa katalitičke depolimerizacije.



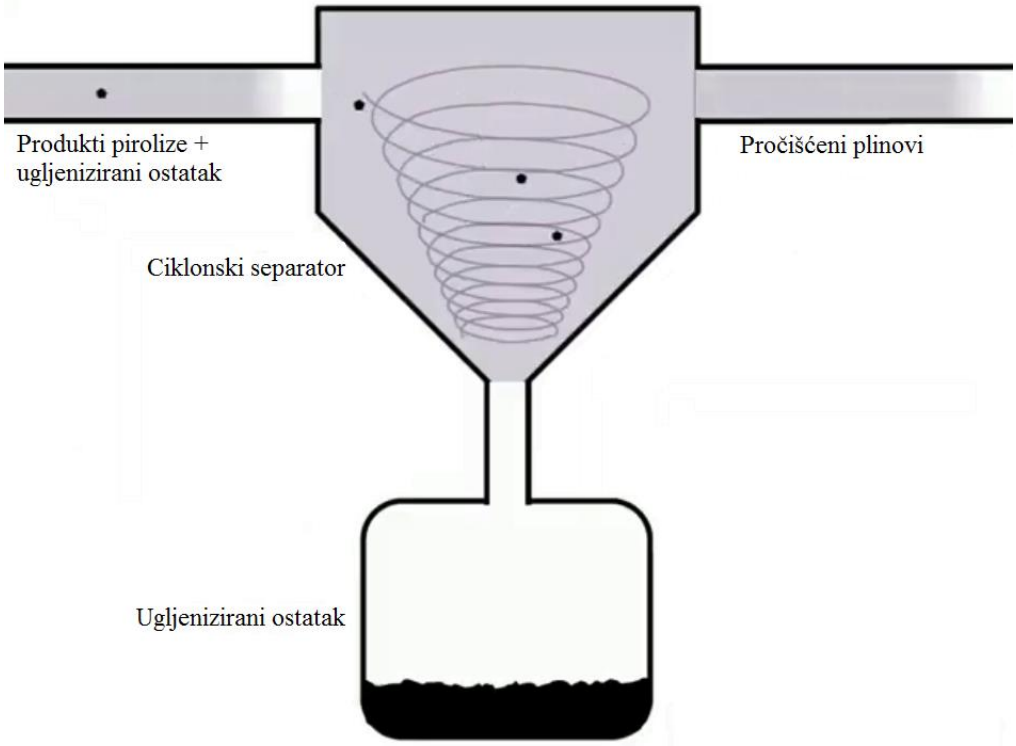
Slika 7. Pojednostavljena shema katalitičke depolimerizacije[10]

Drugi stadij procesa je katalitička piroliza. Reaktor, čija shema je prikazana na *Slici 8*, opremljen je sustavom koji sprječava ulazak kisika i neželjenog zraka kako bi se proces mogao odvijati. Ostaci koji nisu reagirali talože se na dnu reaktora i potrebno ih je adekvatno zbrinuti.



Slika 8. Shema reaktora za katalitičku pirolizu[11]

Treći stadij procesa je odvajanje čestica ugljeniziranog ostatka iz nastalih vrućih plinova. Oni nakon reaktora ulaze u ciklonski separator koji rotacijskim djelovanjem uklanja čestice ugljeniziranog ostatka, a taj proces prikazan je na *Slici 9*.



Slika 9. Odvajanje čestica ugljeniziranog ostatka u ciklonskom separatoru[11]

Nakon pročišćavanja plinovi odlaze u kondenzator hlađen hladnom vodom gdje kondenziraju. Onaj dio plinova koji ne kondenzira odvodi se u grijač gdje služi kao gorivo za spaljivanje čime se procesu daje potrebna energija. Dobiveno se ulje skladišti u spremnike.

Proizvod dobiven katalitičkom depolimerizacijom je prije uporabe potrebno podvrgnuti procesu destilacije. Destilacija je postupak odvajanja smjesa na temelju razlike u njihovoj temperaturi vrelišta. Ulje iz procesa može sadržavati različite postotke plinova i različite gustoće ulja. Prisutnost katalizatora pojačava refluks medija te se potom odvija proces destilacije kako bi se dobile tri frakcije: plin, lako ulje i teško ulje.

3.3.3. Nedostaci procesa

Glavni nedostatak procesa katalitičke depolimerizacije je neprekidna potrošnja katalizatora procesa. Katalizator postaje s vremenom prekriven ugljikom koji nastaje kao rezultat reakcije depolimerizacije i time gubi svoju aktivnost.[1]

Onečišćivači u sirovini mogu također kontaminirati katalizator. Iako je većina katalizatora koje nude dobavljači tehnologije relativno jeftini zeolit, navedeni su operativni

troškovi reda veličine 0,20 funti po kilogramu proizvedenog ulja, a najveći dio tih troškova čini kupnja i odlaganje katalizatora.[1]

Ostali nedostaci koji se odnose na rad i nedostatak vodika isti su kao i kod postupka pirolize i ranije su opisani u poglavlju 3.2.3. Utjecaj kontaminacije sirovine na proces još uvijek nije potpuno jasan, no prisutnost kontaminanta može skratiti životni vijek katalizatora.[1]

3.3.4. Katalizatori

Katalizator služi kao ionski izmjenjivač te može na sebe prihvatiti određeni dio kationa, uglavnom teške metale (kadmij, Cd; živu, Hg; olovo, Pb) dok otpušta alkalijske i zemnoalkalijske metale koji tvore stabilne soli s prisutnim anionima (kloridi, fosfati, sulfidi, sulfati). Budući da prisutnost katalizatora dozvoljava provođenje procesa ispod temperature od 400 °C, ne dolazi do nastajanja ugljikovog dioksida, furana i dioksina. Katalizatori koji se danas najčešće koriste su zeoliti, vermikuliti i montmorilonit.[12]

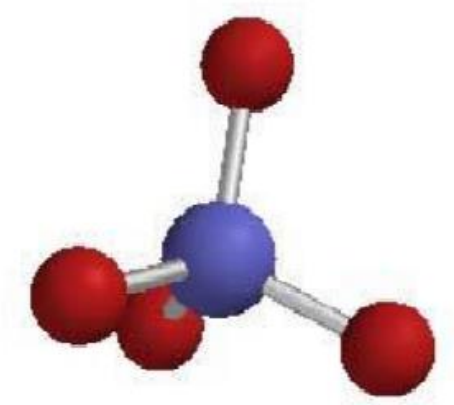
Uporaba katalizatora omogućuje:

- reakcije razgradnje na niskim temperaturama s nižom potrošnjom energije;
- smanjenje troškova;
- povećani prinos proizvoda s većom dodanom vrijednošću;
- povećanje selektivnosti procesa;
- brže reakcije pucanja, što dovodi do manjeg vremena zadržavanja i reaktora s manjim volumenom;
- sprječavanje stvaranja neželjenih proizvoda;
- sprječavanje nastajanja produkata koji se prvenstveno sastoje od cikličkih ugljikovodika, aromatskih i razgranatih, u slučaju katalitičkog krekiranja poliolefina;
- dobivanje tekućih proizvoda s nižim rasponom točke vrenja.[5]

Zeoliti su trodimenzionalne, mikroporozne, kristalne krutine s dobro definiranom strukturom koje uobičajeno sadrže aluminij, silicij i kisik. Atomi silicija i aluminija su tetraedarno međusobno koordinirani preko zajedničkih atoma kisika. Ove povezane mreže atoma mogu tvoriti kaveze, šupljine ili kanale (prazan prostor) te su odgovarajuće veličine da

omogućuju ulaz malim molekulama. Veličina i oblik pora određuju prolaz određenim molekulama tako što nekima dopuštaju ulaz, a nekima ne.[13]

Sastav zeolita izražen je formulom: $Mx/n(AlO_2)x(SiO_2)y.zH_2O$ gdje M predstavlja kompenzacijski kation, z je voda sadržana u zeolitu, a (x+y) predstavlja broj tetraedričnih SiO_4 i AlO_{4-} dok je y/x atomski odnos Si/Al koji se kreće od minimalne vrijednosti 1 do beskonačne. Na *Slici 10* prikazan je tetraedalni silikonski ili aluminijski ion povezan s 4 atoma kisika odnosno struktura zeolita.[9]



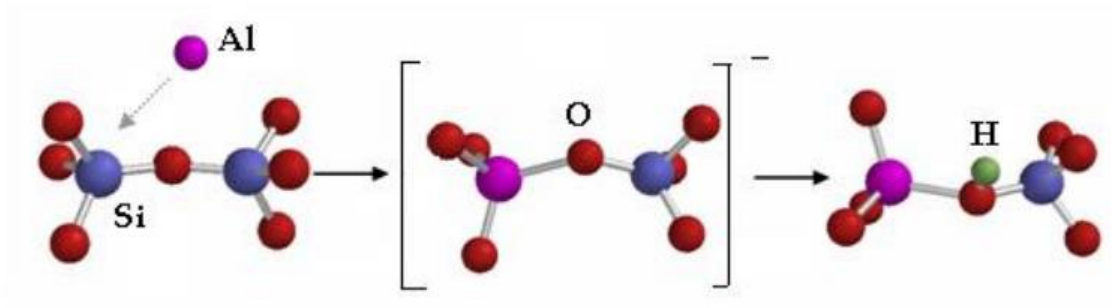
Slika 10. Tetraedalni silikonski ili aluminijski ion povezan sa 4 atoma kisika[9]

Okviri zeolita su obično anionski zbog postojanja trovalentnog atoma aluminija u silikatnoj strukturi, a taj negativni naboj neutralizira se kationima koji se nalaze unutar okvira da bi se dobila električna neutralnost. Ti su kationi uglavnom zamjenjivi pod određenim uvjetima, a ako je protukation prisutan u strukturi protona, tada zeolit ima kiselinske karakteristike.[9]

U kiselim je zeolitima aktivnost određena Brønstedovim i Lewisovim mjestima, uglavnom zbog prisutnosti aluminija u okviru zeolita. Da bi se opisala kiselost zeolita potrebno je razlikovati prirodu i jačinu kiselinskih mjesta. Hidroksilne su skupine obično povezane s Brønstedovim kiselinskim mjestima, a trokoordinatni aluminij i kationske veze odgovaraju Lewisovim mjestima.[9]

Brønstedova kisela mjesta induciraju se kada se negativni naboj u rešetki neutralizira protonom. Smatra se da ta mjesta mogu protonirati molekule reaktanata stvarajući karbokatione koji su tada podvrgnuti nizu transformacija da bi postali produkti. Ta kisela

mjesta nastaju kada je Si^{4+} izomorfno supstituiran trovalentnim metalnim kationom kao na primjer Al^{3+} te se nakon te zamjene u zeolitnom okviru generira negativni naboj. Ako je kation uveden za kompenzaciju tog naboja proton, stvara se Brønstedovo kiselo mjesto kako je prikazano na *Slici 11*.[9]



Slika 11. Brønstedova kiselinska mjesta formirana u zeolitu[9]

Glavni čimbenici koji utječu na jačinu kiseline su Si/Al omjer (ili SiO_2/Al_2O_3 omjer) i priroda drugih vrsta koje mogu biti prisutne u okviru ili mikroporoznom volumenu. Ako izomorfna supstitucija uključuje druge trovalentne vrste umjesto Al^{3+}, kiselost se povećava kako slijedi: $Al^{3+}>Sc^{3+}>Ga^{3+}>Fe^{3+}>>B^{3+}$.[9]

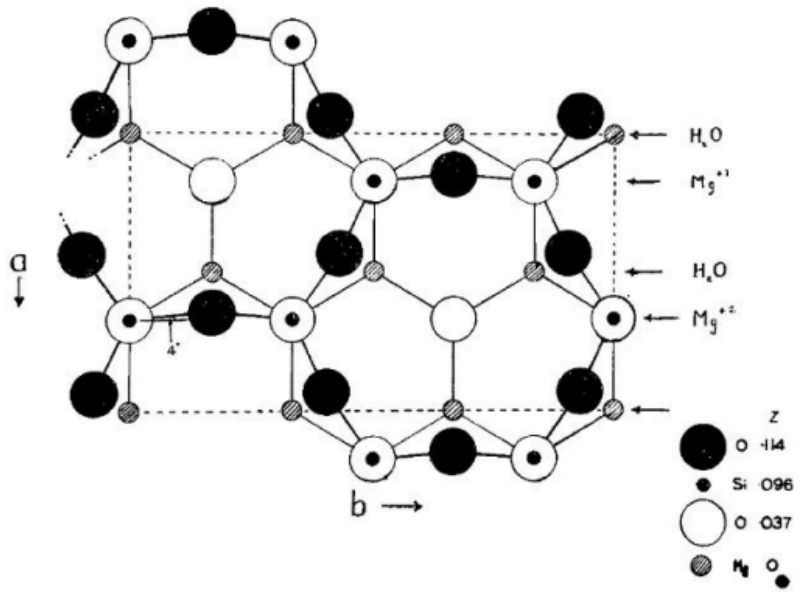
Omjer Si/Al povezan je s ukupnim brojem Brønstedovih mjesta, što je ekvivalentno broju tetraedarnih atoma aluminija prisutnih u okviru uravnoteženom prisustvom protona. Prema Lowensteinovom pravilu Al-O-Al veze u ovim okvirima nisu moguće jer se atom kisika ne može povezati s više od jednim atomom aluminija. Stoga je maksimalni Si/Al omjer u okviru zeolita jednak 1 te se s povećanjem vrijednosti Si/Al omjera broj Brønstedovih mjesta smanjuje jer se udio aluminijevih atoma također smanjuje. Koncentracija kiselih Brønstedovih mjesta može se smanjiti dehidroksilacijom i dealuminacijom. Potrebno je još i napomenuti da kada Al/Si omjer pada, iako se broj kiselih mjesta smanjuje, povećava se njihova kiselinska snaga. Iz tog je razloga važno imati ravnotežu između broja i jačine kiselih mjesta kako bi se osiguralo dobivanje optimiziranog kiselog katalizatora.[9]

Postoji i druga vrsta kiselih mjesta prisutna u zeolitima, a to su Lewisova kisela mjesta koja nastaju prisutnošću kationskih vrsta. Lewisova kisela mjesta mogu biti povezana s aluminijskim oksidima izvan okvira i aluminijskim vrstama koje se uklanjaju tijekom

hidrotermalnih tretmana pri visokim temperaturama. Lewisova se kisela mjesta mogu povezati s različitim površinskim vrstama, a mogu se promatrati $Al(OH)_{2+}$, $Al(OH)^{2+}$, AlO^{+}, $[Al_2O_2OH]^{+}$, $[Al_2O]^{4+}$, AlOOH, $Al(OH)_3$ i Si^{+} u zeolitnoj strukturi.[9]

Vermikuliti je geološko ime za skupinu hidriranih laminarnih minerala koji su po sastavu silikati koji sadrže aluminij, željezo i magnezij. Imaju izgled liskuna i moguće ih je pronaći u raznim dijelovima svijeta. Kada se ovaj mineral obrađuje za hortikulturnu uporabu, on se izlaže intenzivnoj toplini te se širi u granule u obliku harmonike s bezbrojnim slojevima tankih pločica.[9]

Osnovna struktura vermikulita je identična tinjcima i talku. Silikatni list (2:1) sastavljen je od dvaju ravnih slojeva silicijevog dioksida i aluminijevog oksida – tetraedarnih slojeva koji su spojeni u sloj sastavljen od apikalnih kisikovih atoma, magnezijevih, željeznih i hidroksilnih molekula – oktaedarni sloj. Shema sloja silicijevog dioksida u vermikulitima prikazana je na *Slici 12*.[9]



Slika 12. Shema sloja silicijevog dioksida u vermikulitima[9]

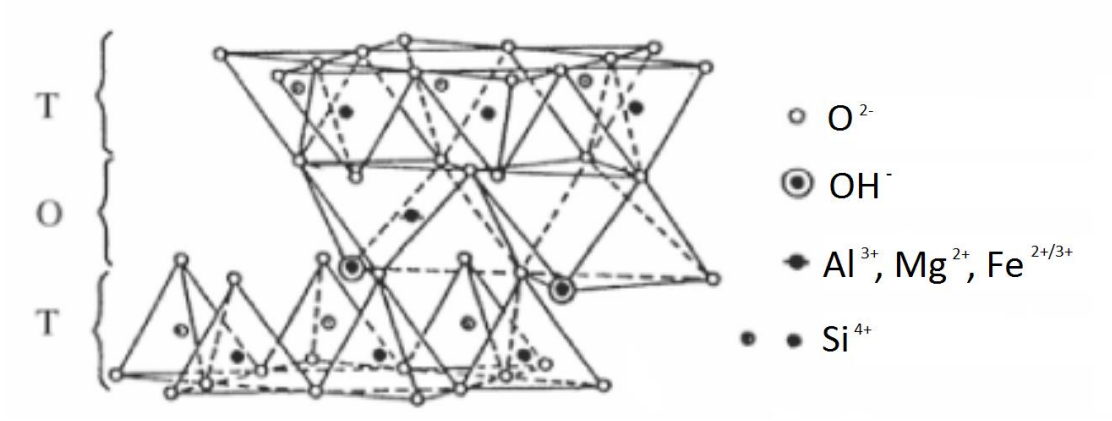
Tetraedarska je ploča sastavljena od kontinuiranog dvodimenzionalnog tetraedra $[TO_4]^{4-}$ koji uključuje tri osnovna atoma kisika i apikalni kisik. Sastav tetraedarske ploče glasi: $[T_4O_{10}]^{4-}$ gdje je $T=Si^{4+}$, Al^{3+}, Fe^{3+}. Apikalni atomi kisika formiraju kut oktaedarne koordinacijske jedinice oko većih oktaedarnih kationa. Oktaedarni se list sastoji od dviju ravnina gusto zbijenih O^{2-}, OH- aniona oktaedra sa središnjim kationima Mg^{2+} ili Al^{3+}.

Najmanja strukturna jedinica sadrži tri oktaedarska mjesta i jedno prazno mjesto. Formula vermikulita može se napisati kao: $(OH)_4,Mg_6[(Si, AI)_8,O_{20}]$ gdje su različiti dijelovi odvojeni slojevima vode.[9]

Uobičajeno, pH vrijednost vermikulita je blizu neutralnog, no u nekim slučajevima u prisutnosti pridruženih karbonatnih skupina, reakcija je alkalna. Stoga se pH vermikulita može mijenjati od 6 do iznad 9,5. Ovisno o načinu obrade minerala (ljuštenje ili širenje), pH ekspandiranih čestica se također može mijenjati.[9]

Vermikuliti se razlikuju po svom kemijskom sastavu i to utječe na njihovu morfologiju, površinsku kiselost i kapacitet izmjene kationa. Mnogi od njih sadrže značajne količine kationa prijelaznih metala kao što je željezo koje je uobičajena komponenta vermikulita. Kiselost vermikulita je poželjno svojstvo u reakcijama razgradnje polimera te se za njezino povećanje mora provesti aktivacija kiseline. Tretiranje kiselinom povećava površinu i kiselost. Tijekom ovog zahvata zamjenjivi kationi zamijenjeni su ionima vodika te dolazi do ispiranja aluminija i drugih kationa iz oktaedarnih i tetraedarnih mjesta ostavljajući SiO_4 skupine uglavnom netaknute.[9]

Montmoriloniti su minerali gline koji se široko primjenjuju u industrijskim procesima zbog svojih povoljnih svojstava kao što su velika specifična površina i visoka termička stabilnost. Montmoriloniti ekstrahirani iz bentonita pripadaju skupini smektita i imaju pakiranje 2:1, sastojeći se od dviju silikatnih tetraedarnih ploča sa središnjom oktaedarskom aluminijskom pločom dok se atomi kisika vežu na te ploče. Slojevi su kontinuirani u smjeru a i b osi te naslagani jedan iznad drugoga u smjeru c, a stupanj reda ovisi o mineralnoj vrsti smektitne gline. Postoje i umjereno izomorfne zamjene koje variraju ovisno o vrsti minerala. *Slika 13* prikazuje strukturu montmorilonita.[9]



Slika 13. Struktura montmorilonita[9]

Površina i termalna stabilnost montmorilonita povezani su s promjenama nastalim u kristalnoj strukturi izomorfnih supstitucija. Ove se zamjene odvijaju i u tetraedarnim i oktaedarnim slojevima stvarajući negativnu gustoću naboja u kristalnoj strukturi. Neke obrade koje mijenjaju ovu strukturu kristala kao što su toplinski i mehanički postupci izmjene kationa, mogu dodati neka druga svojstva kao što su tlačna čvrstoća, stupanj bubrenja i otpornost na degradaciju.[9]

Sva ova svojstva imaju značajnu važnost u industrijskim procesima. Tako se na primjer montmoriloniti koriste u naftnoj industriji kao apsorbenti za uklanjanje onečišćivača u suspenziji iz proizvoda u frakcijskoj destilaciji sirove nafte.[9]

Kao i kod vermikulita, obrada kiselinom mijenja neka svojstva montmorilonita. Ona proširuje površinu i mijenja raspodjelu veličina pora tako što uklanja aluminij i druge ione iz oktaedarnog sloja. Aktivacija klorovodičnom kiselinom također mijenja površinu gline tako što mijenja zamjenjive ione vodikom i aluminijem.[9]

3.4. Usporedba termičke pirolize i katalitičke depolimerizacije

Izvedba katalitičke pirolize sa zeolitom ZSM-5 daje veći prinos plinske frakcije i manji prinos tekuće frakcije u usporedbi s termičkom pirolizom kao što je vidljivo u *Tablici 5*. Do ovih razlika dolazi zbog karakteristika korištenog katalizatora. Naime, većina zeolita uključujući ZSM-5 pokazuje odličnu katalitičku učinkovitost kod pucanja kemijskih veza, izomerizacije i aromatizacije zbog svojeg jakog kiselog svojstva i svoje mikroporozne kristalne strukture. *Tablica 5* prikazuje prinose različitih frakcija kod termičke i katalitičke pirolize.

Tablica 5. Prinosi u termičkoj i katalitičkoj pirolizi HDPE s ZSM-5[5]

Prinos produkta [%]		**Termička piroliza**	**Katalitička depolimerizacija**
Plinska frakcija		13,0	63,5
Tekuća frakcija	Ukupno	84,0	35,0
	C_6 - C_{12} [%]	56,55	99,92
	C_{13} - C_{23} [%]	37,79	0,08
	> C_{23} [%]	5,66	0,0
Kruta frakcija		3,0	1,5

Trodimenzionalna struktura kanala pora zeolita ZSM-5 omogućuje povećano pucanje kemijskih veza većih molekula, neovisno o visokom omjeru Si/Al koji dovodi do veće termičke stabilnosti i kiselosti.

Velika prednost katalitičke depolimerizacije u odnosu na termičku pirolizu je što se ona odvija na nižim temperaturama i kraće traje zbog prisustva katalizatora. Još neke od prednosti su: manja potrošnja energije, formiranje proizvoda s užom raspodjelom broja ugljikovih atoma koji se mogu usmjeriti na aromatske ugljikovodike s velikom tržišnom vrijednošću.[5]

3.5. Piroliza pomoću mikrovalova

Ova vrsta pirolize koristi mikrovalno zračenje za zagrijavanje plastične sirovine do viših temperatura potrebnih za termičku razgradnju plastike. Mikrovalno zračenje je djelotvoran način grijanja jer osigurava ravnomjernu raspodjelu topline i omogućuje veću kontrolu grijanja.

Zbog svoje niske dielektrične konstante plastika loše apsorbira mikrovalno zračenje. Stoga se u sirovinu dodaju materijali koji dobro apsorbiraju mikrovalove kao što je grafitni ugljik. Grafit djeluje tako da apsorbira mikrovalno zračenje i grije okolnu plastiku na principu kondukcije.

Kod plastičnih otpadnih proizvoda prevučenih aluminijem, kao što su pakiranja za grickalice, navodi se da neki procesi mikrovalne pirolize postižu stopostotni povrat aluminija.[14]

3.6. Tehnologije komercijalne pirolize

Piroliza se primjenjuje u području gospodarenja otpadom već četrdeset godina i smatra se dobro uspostavljenom tehnologijom. Najveći pomak u aplikacijama pirolize u procesima gospodarenja otpadom napravljen je 1990-ih. Piroliza je danas utvrđena i dokazana tehnologija, no još se uvijek dokazuje kao komercijalno održiva alternativa za industrijsko upravljanje plastičnim otpadom. Da bi piroliza postala konkurentnija u industrijskim razmjerima, potrebna su poboljšanja u unosu energije, čistoći proizvoda i kapaciteta snabdijevanja. Perspektivne tehnologije pirolize za obradu nereciklabilne plastike su termička, termokatalitička i mikrovalna piroliza koje su i detaljno opisane u prethodnim poglavljima.[14]

4. POSTOJEĆI MATEMATIČKI MODELI ZA PROCES PIROLIZE

Matematički modeli često se koriste za uspostavljanje odnosa između skupa varijabli kako bi se riješili različiti problemi što je vrlo korisno za istraživanje raznih tehnologija. Moguće je usporediti vrijednosti predviđene modelom s eksperimentalnim podacima kako bi se odredila točnost matematičkog modela, a zatim se on koristi za predviđanje ponašanja pirolize ili nekog drugog procesa. Postoji velik broj matematičkih modela koji se koriste u različitim uvjetima pirolize komunalnog krutog otpada, ali i pojedinačnih komponenti.[15]

4.1. Neuralni neizraziti model (ANFIS)

Neuralni neizraziti (*neural fuzzy*) sustav je moćan alat koji pruža izvrsne prilagodbe. Kombinacija neuronskih mreža u nejasnim sustavima omogućuje karakterizaciju nelinearnih podataka. Matematički izraz koji predviđa ponašanje zavisnih varijabli glasi:

$$y_e = \frac{\sum_{l=1}^{m} a_l * [\prod_{i=1}^{n} \mu_{Fi}^{l} * (x_i, \theta_i^l)]}{\sum_{l=1}^{m} [\prod_{i=1}^{n} \mu_{Fi}^{l} * (x_i, \theta_i^l)]} \quad (1)$$

gdje je:

y_e - procijenjena vrijednost karakteristike koju se želi proučiti

m – broj pravila

n – broj nezavisnih varijabli

a_l – konstanta modela

S tri nezavisne varijable, kombinacija isporučenih funkcija je 12 (3 razine za temperaturu, 2 razine za vrijeme zadržavanja i 2 razine za brzinu grijanja). Broj pravila (R_l) ovisi o varijablama kako je prikazano u nastavku:

$R_1 \rightarrow$ (niska temperatura, niska brzina grijanja, kratko vrijeme zadržavanja), a_1

$R_2 \rightarrow$ (niska temperatura, niska brzina grijanja, duže vrijeme zadržavanja), a_2

$R_3 \rightarrow$ (niska temperatura, visoka brzina grijanja, kratko vrijeme zadržavanja), a_3

$R_4 \rightarrow$ (niska temperatura, visoka brzina grijanja, duže vrijeme zadržavanja), a_4

$R_5 \rightarrow$ (srednja temperatura, niska brzina grijanja, kratko vrijeme zadržavanja), a_5

$R_6 \rightarrow$ (srednja temperatura, niska brzina grijanja, duže vrijeme zadržavanja), a_6

$R_7 \rightarrow$ (srednja temperatura, visoka brzina grijanja, kratko vrijeme zadržavanja), a_7

$R_8 \rightarrow$ (srednja temperatura, visoka brzina grijanja, duže vrijeme zadržavanja), a_8

$R_9 \rightarrow$ (visoka temperatura, niska brzina grijanja, kratko vrijeme zadržavanja), a_9

$R_{10} \rightarrow$ (visoka temperatura, niska brzina grijanja, duže vrijeme zadržavanja), a_{10}

$R_{11} \rightarrow$ (visoka temperatura, visoka brzina grijanja, kratko vrijeme zadržavanja), a_{11}

$R_{12} \rightarrow$ (visoka temperatura, niska brzina grijanja, duže vrijeme zadržavanja), a_{12}

$\mu_{Fi}^{l}(x_i, \Theta_i^{1})$ je Gaussova funkcija ovisnosti koja je kombinacija tri razine (niska, srednja i visoka) za svaku neovisnu varijablu, gdje su x_i neovisne varijable (temperatura, brzina grijanja, vrijeme zadržavanja). Određivanje Gaussove funkcije ovisnosti moguće je korištenjem sljedeće jednadžbe:

$$y_{Fi}^{l} = \exp\left[-0.5 * \left[\frac{(x-c_n}{an}\right]^2\right] \quad (2)$$

gdje je:

x – apsolutna vrijednosti proučavane varijable

c_n - promatrana vrijednost varijable

an - širina Gaussove distribucije.[16]

4.2. Polinomni model

Eksperimentalni podaci su prilagođeni polinomnom modelu drugog reda. Ovaj je model opisan sljedećom jednadžbom:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^{n} b_i * x_{ni} + \sum_{i=1}^{n} c_i * x_{ni}^{\ 2} + \sum_{i=1;j=1}^{n} d_{ij} * x_{ni} * x_{nij} \ \ (i < j) \quad (3)$$

gdje je:

Y – zavisna varijabla (prinos krutog ostatka, prinos tekućine, gornja ogrjevna vrijednost i energetska učinkovitost)

X_n - normalizirane vrijednosti nezavisnih varijabli (temperatura, brzina grijanja i vrijeme zadržavanja)

a_0, b_i, c_i, d_{ij} – konstante modela

Vrijednosti operativnih varijabli x_n normalizirane su između -1 i 1 pomoću:

$$x_n = 2 * \frac{x-\bar{x}}{x_{max}-x_{min}} \quad (4)$$

gdje je:

x - apsolutna eksperimentalna vrijednost

x_{max} i x_{min} - maksimalne i minimalne vrijednosti ispitivanih varijabli

$\bar{x}$ - prosjek x_{max} i x_{min}.[16]

4.3. Modeliranje gubitka mase

Izračunate su eksponencijalne jednadžbe, temeljene na trendovima u laboratorijskim podacima, kako bi se omogućilo predviđanje postotka preostale mase uzorka za pirolizu u bilo kojoj točki.[15]

$$y = (100 - a)b^x + a \quad (5)$$

gdje je y postotak preostale mase uzorka, a x vrijeme pirolize u minutama. Vrijednosti a i b je potrebno izračunati za svaki uzorak na svakoj temperaturi.

Jednadžba standardne sigmoidne funkcije glasi:

$$a = \frac{A_1}{1+e^{A_2(z-A_3)}} + A_4 \quad (6)$$

a – koeficijent iz jednadžbe (5)

z – temperatura pirolize [°C]

A_1 - raspon u a (vrijednost a na vrhu platoa - vrijednost a na dnu platoa)

A_2 - koeficijent dobitka

A_3 - vrijednost z na središnjoj točki (također i točka maksimalnog dobitka)

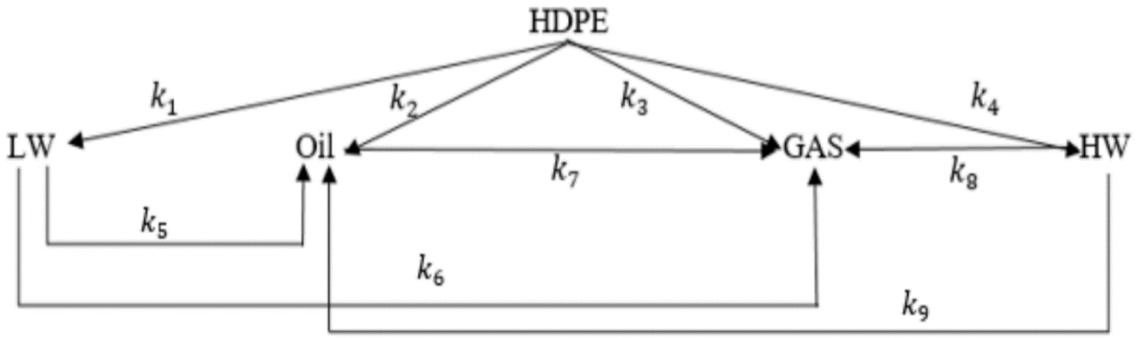
A_4 - vrijednost a na dnu platoa

Koristeći (6) uspostavljena je jednadžba za svaki od uzoraka.[15]

4.4. Model HDPE pirolize

Prije stabilnog stanja pirolize, HDPE se pretvara u nekoliko drugih organskih tvari koje se nazivaju „voskovi“, a odnose se na lagane i teške voskove koji se obično sastoje od aromata, kerozina i parafina. Uslijed visokih temperatura mali dio tih voskova može se dalje cijepati u manje molekule što rezultira ugljeniziranim ostatkom koji je po kemijskom sastavu uglavnom ugljik i sadrži fine čestice te neće dalje reagirati. Također postoje i druge tvari prisutne u smjesi reakcijskih produkata, no one su općenito u malim koncentracijama. Cijeli proces pretvorbe HDPE pomoću procesa pirolize prikazan je na *Slici 14.*[17]

Piroliza je kombinacija višestrukih reakcija s promjenjivom reakcijskom konstantom koja određuje brzinu svake reakcije i može ovisiti o koncentraciji reaktanata i produkata, temperaturi i prisutnosti katalizatora.[17]



Slika 14. Cijeli proces pretvorbe HDPE[17]

Kada su ispunjeni uvjeti za početak pirolize, dominantni proizvodi su lagani vosak (LW) s reakcijskom konstantom k_1, ulje s reakcijskom konstantom k_2, plin s reakcijskom konstantom k_3 i teški vosak (HW) s reakcijskom konstantom k_4. Zatim slobodni radikali dalje razgrađuju LW na ulje s reakcijskom konstantom k_5, LW na plin s reakcijskom konstantom k_6, HW na plin s reakcijskom konstantom k_8 i HW na ulje s reakcijskom konstantom k_9. Moguće je i da dio ulja izravno prelazi u plin (s reakcijskom konstantom k_7).[17]

$$\frac{dP}{dt} = -k_1P - k_2P - k_3P - k_4P \quad (7)$$

$$\frac{dHw}{dt} = k_4P - k_8Hw - k_9Hw \quad (8)$$

$$\frac{dLw}{dt} = k_1P - k_6Lw - k_5Lw \quad (9)$$

$$\frac{dOil}{dt} = k_2P + k_5Lw + k_9Hw - k_7Oil \quad (10)$$

$$\frac{dGas}{dt} = k_3P + k_6Lw + k_7Oil + k_8Hw \quad (11)$$

U jednadžbama (7) do (11) $\frac{dP}{dt}$ predstavlja brzinu razgradnje HDPE-a, P je masa HDPE-a (reaktanta), Hw je masa teškog voska, Lw je masa lakog voska, a k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7 reakcijske konstante.[17]

4.5. NRTL model koeficijenta aktivnosti

U ovom je radu opisan NRTL (*nonrandom two-liquid*) model za predviđanje sadržaja svake nastale mase (krutina-tekućina-plin). Ovaj se model može koristiti za neidealne sustave podešavanjem koeficijenata binarnih interakcija. NRTL model predstavili su Renon i Prausnitz 1969.[18]

$$Ln\gamma_i = \left[\frac{\sum_{j=1}^{c} x_j\tau_{ji}G_{ji}}{\sum_{k=1}^{c} x_kG_{kj}}\right] + \sum_{j=1}^{c}\left[\left(\frac{x_jG_{ij}}{\sum_{k=1}^{c} x_kG_{kj}}\right) \times \left(\tau_{ij} - \left(\frac{\sum_{k=1}^{c} x_k\tau_{kj}G_{kj}}{\sum_{k=1}^{c} x_kG_{kj}}\right)\right)\right] \quad (12)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (13)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (14)$$

U jednadžbama (13) i (14) a_{ij} i b_{ij} su dva koeficijenta binarne interakcije koje je moguće podešavati. Ovi se binarni interakcijski parametri mogu prilagoditi korištenjem reakcijske temperature i masenog udjela svake faze te se mogu koristiti u sličnim uvjetima. Na temelju opisa modela imamo:

$$\tau_{ii} = 0,\ a_{ij} \neq a_{ji},\ b_{ij} \neq b_{ji} \quad (15)$$

α_{ij} je parametar ne-slučajnosti i $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. Vrijednosti ovog parametra je između 0,2 i 0,47, a u većini radova se smatra konstantnom vrijednošću jednakom 0,3.

Za dobivanje binarnih interakcijskih parametara korištena je sljedeća funkcija:

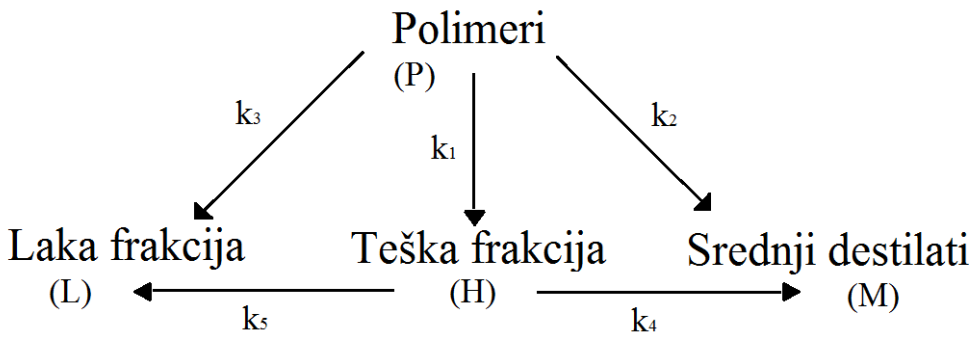
$$RMSD = \sum_i \sum_j \left[\frac{\left(x_i^{exp.} - x_i^{calc.}\right)^2}{6M}\right]^{0.5} \quad (16)$$

gdje je x_i maseni udio pojedine faze u produktu. Ovaj model koristi optimizacijski algoritam koristeći Nelder-Simplex metodu i funkciju srednjeg kvadratnog odstupanja (RMSD). *M* je broj veznih linija u eksperimentu. Potrebno je izračunati važnu termodinamičku energetsku funkciju da bi se ispitala druga termodinamička svojstva. Na temelju termodinamike smjesa i definicije ravnoteže, reakcija se može definirati kao spontana reakcija, kada je njezina promijenjena Gibbsova energija kroz proces negativna. Što je Gibbsova energetska vrijednost negativnija, to je reakcija spontanija. Izračunat je višak Gibbsove vrijednosti energije za četiri reakcije. Prikazana je korelacija Gibbsove slobodne energije za NRTL model:[18]

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^{m} x_i \frac{\sum_{j=1}^{m} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^{m} G_{li} x_l} \tag{17}$$

4.6. *Three Lump* model za HDPE ili mješavinu PP i PE

Ovaj se model temelji na pretpostavci reakcijskog puta (prikazanog na *Slici 15*) koji se sastoji od tri paralelne primarne reakcije (k_1, k_2, k_3) i dvije sekundarne reakcije (k_4 i k_5) što dovodi do stvaranja tri vrste produkta.[19]



Slika 15. Predloženi put reakcije[19]

Laka frakcija se odnosi na plinoviti proizvod, a srednji i teški destilati se odvajaju pomoću vakuumske destilacije. Udjeli nastajanja/potrošnje (maseni udjeli) različitih produkata mogu se izračunati pomoću jednadžbi:

$$\frac{dX_P}{dt} = -X_p * (k_1 + k_2 + k_3) \quad (18)$$

$$\frac{dX_H}{dt} = X_p * k_1 - X_H * (k_4 + k_5) \quad (19)$$

$$\frac{dX_M}{dt} = X_p * k_2 + X_H * k_4 \quad (20)$$

$$\frac{dX_L}{dt} = X_p * k_3 + X_H * k_5 \quad (21)$$

gdje X_i predstavlja masene udjele različitih produkata, a k je konstanta brzine reakcije.

Pretpostavljajući da je u početnom trenutku prisutan samo polimer, početni uvjeti glase:

$X_P(0)=1$, $X_H = X_M = X_L = 0$.

Pretpostavlja se da su konstante brzine reakcije k_1, k_2,..., k_5 ovisne o temperaturi prema Arrheniusovoj formuli:

$$k_i = A_{oi} \cdot e^{-\frac{Ea_i}{RT}} \quad (22)$$

gdje je A_0 predeksponencijalni faktor, Ea energija aktivacije, R opća plinska konstanta, a T temperatura.[19]

4.7. Model prijenosa topline

Osim kinetike na reakciju pirolize može utjecati i otpor prijenosu topline što je posebno vidljivo kod velikih čestica. Model se temelji na entalpijskoj ravnoteži pojedine čestice što je i vidljivo u jednadžbi (23).[19]

$$\rho_p c_{pp} \frac{\partial T_p}{\partial t} = k_p \frac{1}{x^\gamma} \frac{\partial\left(x^\gamma \frac{\partial T_p}{\partial x}\right)}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial t} \rho_{p0} \Delta H_r \tag{23}$$

gdje c_p označava toplinski kapacitet [J/kgK], ρ gustoću [kg/m^3], T temperaturu [°C], t vrijeme [s], k_p koeficijent prolaza topline [W/m^{2}K], x radijalnu koordinatu čestice [m], γ geometrijski faktor, ξ konverziju, a ΔHr entalpiju reakcije.

Pretpostavimo da je volumen konstanta x^γ i da se samo gustoća smanjuje. Da bi se stvari dodatno pojednostavile, parametri su definirani kako je prikazano u (24).

$$\frac{k_p}{\rho_p c_{pp}} = r \tag{24}$$

$$\rho_p = \rho_0 (1 - \xi) \tag{25}$$

Tako pojednostavljena jednadžba može biti napisana kao:

$$\frac{\partial T_p}{\partial t} = r \frac{\partial^2 T_p}{\partial x^2} - \frac{\rho_{po} r \Delta H_r}{k_p} \frac{\partial \xi}{\partial t} \tag{26}$$

Ravnoteža mase se, pretpostavljajući kinetiku Arrheniusa, može formulirati kao:

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = A_0 * e^{\frac{-Ea}{RTp}} * (1 - \xi) \tag{27}$$

S početnim i graničnim uvjetima:

$$\mathrm{t} = 0, \forall \mathrm{x} = \mathrm{T_p} = \mathrm{T_o} \cap \xi = 0 \tag{28}$$

$$x = 0,\ \forall t \frac{\partial T_p}{\partial x} = \frac{h}{k_p}\left(T_s - T_{p,x=xp}\right) + \in \sigma(T_s^4 - T_{p,x=xp}{}^4) \tag{29}$$

Model se rješava tako da se prvo napravi mreža s nx*nt čvorovima. Zatim je vrijeme diskretizirano pomoću približne aproksimacije razlike, a prostorna domena korištenjem središnje razlike što je i prikazano u donjim jednadžbama u kojima eksponent i označava vrijeme, a indeks n označava radijalne koordinate. Indeks p za česticu je izostavljen radi pojednostavljenja.[19]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T_n^{i+1} - T_n^i}{\Delta t} \tag{30}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{T_{n+1}^i - 2T_n^i + T_i}{\Delta x^2} \tag{31}$$

Zatim jednadžba (26) postaje:

$$\frac{T_n^{i+1} - T_n^i}{\Delta t} = r\left(\frac{T_{n+1}^i - 2T_n^i + T_{n-1}^i}{\Delta x^2}\right) - \frac{\rho_{p0} r \Delta H_r}{k_p}\left(A_0 * e^{\frac{-Ea}{T_n^i}} * (1 - \xi)\right) \tag{32}$$

Preuređivanjem i definiranjem da je $b = r * \frac{\Delta t}{\Delta x^2}$ slijedi:

$$T_n^{i+1} = bT_{n+1}^i - (1 - 2b)T_n^i + bT_{n-1}^i) - \frac{\rho_{po} r \Delta H_r}{k_p}(A_o * e^{\frac{-Ea}{T_n^i}} * (1 - \xi^i)) \tag{33}$$

Početni uvjet: $T(0,x)=T_0$

Neumannovi granični uvjeti su diskretizirani pomoću aproksimacije središnje razlike:

$$x = 0 \forall t \frac{\partial T_p}{\partial x} = 0 \rightarrow \frac{T_{n+1}^i - T_{n-1}^i}{2\Delta x} = 0 \rightarrow T_{n+1}^i = T_{n-1}^i \tag{34}$$

i

$$x = r_p \forall t \frac{\partial T_p}{\partial x} = \frac{h}{k_p}\left(T_s - T_{p,x=xp}\right) + \in \sigma(T_s^4 - T_{p,x=xp}{}^4) \tag{35}$$

Nakon diskretizacije može se pisati:

$$T_{n+1}^i = -2\Delta x \frac{h}{k_p}\left(T_s - T_n^i\right) + \in \sigma\left(T_s^4 - T_n^{i^4}\right) + T_{n-1}^i \tag{36}$$

Zatim su umetnuti u x=0 i x=r. Što se tiče konverzije, diskretiziramo je na dva načina, kao što se može vidjeti u nastavku.[19]

$$\xi_n^{i+1} = \xi_n^i + \left(\left(A_0 * e^{\frac{-Ea}{T_n^i}} * (1 - \xi^i)\right)\right)\Delta t \tag{37}$$

ili

$$\xi^{i+1} = \xi^i + \left(\left(A_0 * e^{\frac{-Ea}{T_{avg}^i}} * (1 - \xi^i)\right)\right)\Delta t \tag{38}$$

Gdje je: $T_{avg}^i = \sum_n T_n^i * \frac{1}{n}$ (39)

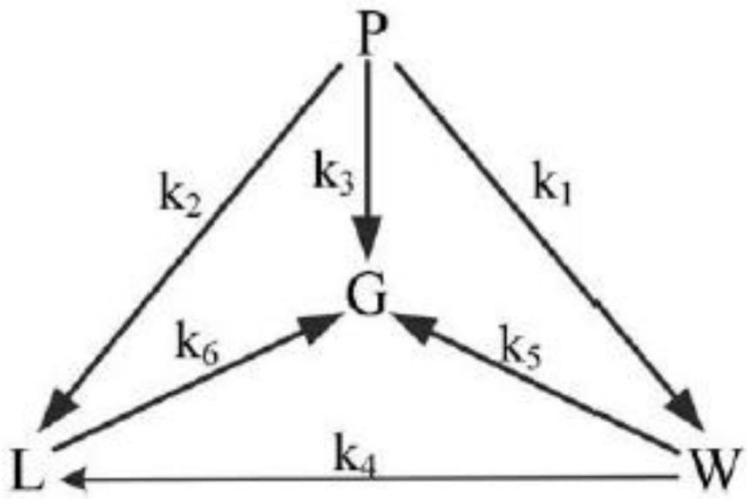
Postoje dvije podvrste modela ovisno o načinu diskretizacije konverzije. Za vremensku domenu koristi se približna aproksimacija razlike te dolazi do pojave pogreške koja je proporcionalna s Δt u vremenu i s Δx^2 u prostoru. Ova aproksimacija također čini model manje robusnim jer ima zahtjev stabilnosti koji glasi:

$$b = \frac{k_p}{\rho_p c_{pp}} * \frac{\Delta t}{\Delta x^2} < \frac{1}{2} \tag{40}$$

Ova diskretizacija je jednostavna za provedbu, daje eksplicitno rješenje te kasnije nisu potrebni iterativni nelinearni rješavači (solveri) čime se štedi vrijeme.[19]

4.8. Šestostupanjski model

Ovaj se model temelji na tri glavna produkta reakcije, a to su plin (G), tekućina (L) i vosak (W) te se sastoji od tri primarne reakcije (k_1, k_2, i k_3) i tri sekundarne reakcije (k_4, k_5 i k_6) kao što je prikazano na *Slici 16*.



Slika 16. Prikaz reakcija za PP[19]

Reakcije na *Slici 16* daju sljedeći skup jednadžbi:

$$\frac{dX_P}{dt} = -X_p * (k_1 + k_2 + k_3) \tag{41}$$

$$\frac{dX_L}{dt} = X_p * k_2 + X_W * k_4 - X_L * k_6 \tag{42}$$

$$\frac{dX_W}{dt} = X_p * k_1 - X_W * (k_5 + k_6) \tag{43}$$

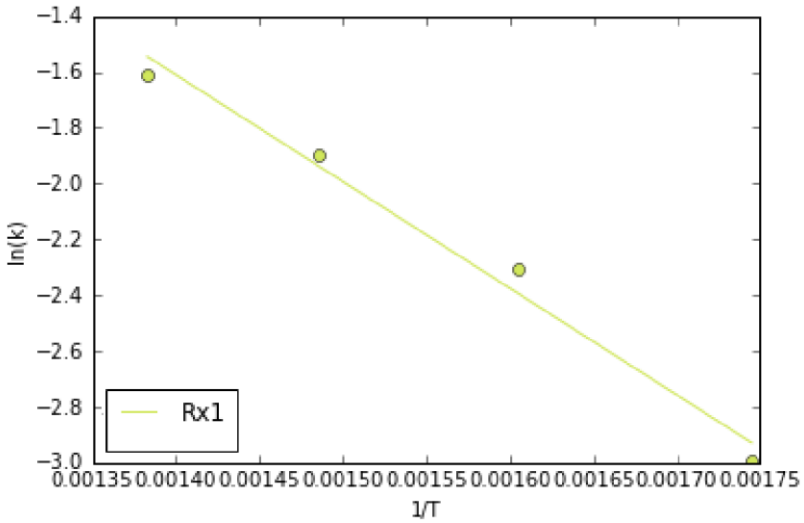
$$\frac{dX_G}{dt} = X_p * k_3 + X_L * k_6 + X_L * k_5 \tag{44}$$

k-ovi su konstante brzine reakcija, a Xi predstavlja udjele pojedinih produkata te je kao i u poglavlju 4.6 pretpostavljeno Arrheniusovo ponašanje prema jednadžbi (22).[19]

5. SIMULACIJA PROCESA PIROLIZE

Obično se koristi Arrheniusova jednadžba (22) da bi se opisalo kako varijable utječu na konstante brzine reakcije. Niti jedna od varijabli ne može se izračunati (odrediti numerički) te se mora određivati eksperimentalno. Postoji više načina, a najčešći je mjerenje brzine trošenja i/ili proizvodnje reaktanata i/ili produkata u vremenu za nekoliko različitih temperatura; npr., često se koristi termogravimetrijska analiza u te svrhe (Prilog 1). Krajnji rezultat je niz konstanti brzine reakcije, a točan postupak ovisi o reakciji i mnogim drugim varijablama.

Dobiveni niz konstanti brzine reakcije koristi se za konstruiranje Arrheniusovog dijagrama koji se dobije crtanjem ovisnosti ln(k) o 1/T, a zatim za reakciju prvog reda, povlačenjem ravne crte kroz točke. Primjer Arrheniusovog dijagrama prikazan je na *Grafu 1*.



Graf 1. Primjer Arrheniusovog dijagrama[19]

Jednadžba povučene linije glasi:

$$\ln(k) = \ln(A_0) - \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \tag{45}$$

A_0 je moguće izračunati iz točke gdje linija presjeca y-os, a nagib je energija aktivacije podijeljena s plinskom konstantom.[19]

5.1. *Three lump* model za HDPE i PP/PE mješavinu

S obzirom da na Fakultetu strojarstva i brodogradnje nema eksperimentalnog postrojenja na kojem bi se mogla provesti laboratorijska istraživanja pirolitičkih procesa, podaci korišteni u ovim simulacijama preuzeti su iz rada autora F. Ding, L. Xiong, C. Luo, H. Zhang, X. Chen[20] u kojem su dane konstante brzine reakcije za četiri temperature i to za čisti HDPE te mješavinu PE i PP. Konstante brzine reakcije za čisti HDPE prikazane su u *Tablici 6.*[20]

Tablica 6. Konstante brzine reakcije za HDPE[20]

T [°C]	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
360	0,0034	0,0005	0,0001	0,0003	0,0016
380	0,01	0,0016	0,001	0,0002	0,0003
400	0,0338	0,0006	0,002	0,002	0,0041
420	0,1248	0,0131	0,0089	0,0147	0,0094

Ovi podaci uneseni su u program koji crta liniju kroz dobivene točke u Arrheniusovom dijagramu dajući energiju aktivacije (Ea), predeksponencijalni faktor (A_0) i informacije o poklapanju krivulje s točkama. Dobiveni podaci (Ea i A_0) prikazani su u *Tablici 7* za HDPE, odnosno u *Tablici 8* za mješavinu PE i PP.[20]

Tablica 7. Vrijednosti A_0 i Ea za HDPE[20]

	A_0 (min^{-1})	Ea (kJ/mol)
Rx1	$3,65E\times10^{15}$	219,041
Rx2	$1,20\times10^{13}$	158,706
Rx3	$3,12\times10^{17}$	259,088
Rx4	$4,65\times10^{28}$	252,202
Rx5	545687,93	141,725

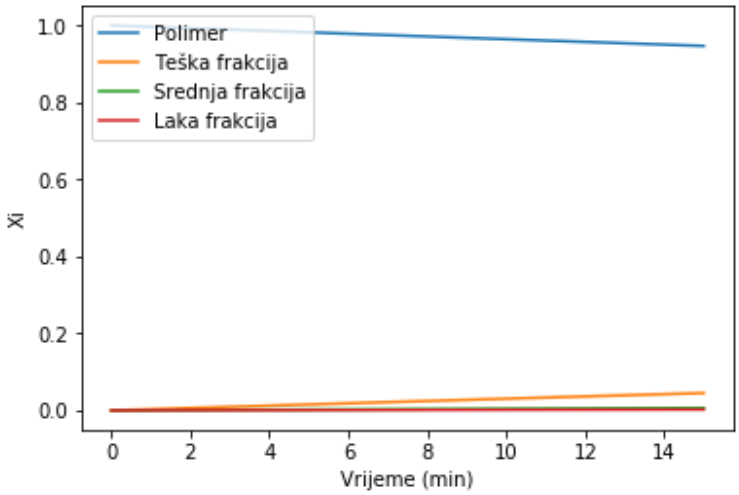
Tablica 8. Vrijednosti A_0 i Ea za mješavinu PE/PP[20]

	A_0 (min^{-1})	Ea (kJ/mol)
Rx1	$1{,}52\times10^{11}$	162,065
Rx2	$6{,}60\times10^{16}$	243,327
Rx3	$2{,}13\times10^{10}$	160,478
Rx4	58004738,4	124,876
Rx5	$1{,}17\times10^{-15}$	-152,255

5.1.1. Rezultati simulacije za čisti HDPE

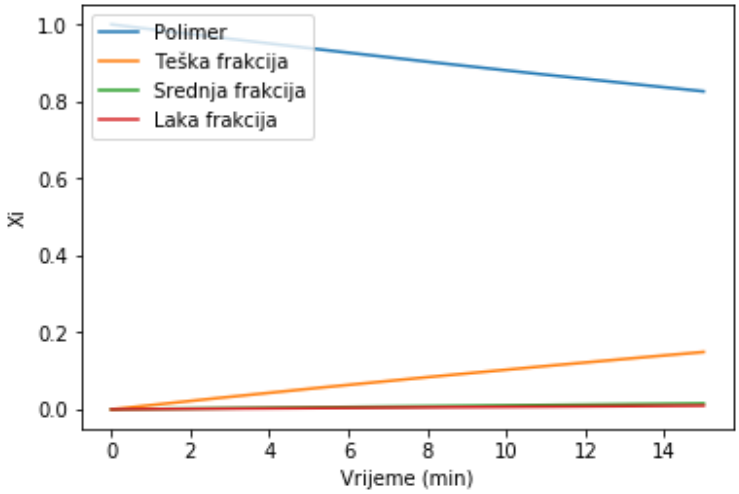
Ovaj matematički model detaljno je opisan u poglavlju 4.6, a simulacija je provedena korištenjem Python skripte koja se može naći u Prilogu 2. Simulacija je provedena za četiri temperaure: 360 °C, 380 °C, 400 °C i 420° i to za izotermni proces te za neizotermni proces s različitim brzinama zagrijavanja: 5 °C/min i 15 °C/min.

Prvo su obrađeni rezultati za izotermnu reakciju. Na *Grafu 2* prikazani su rezultati za temperaturu od 360 °C, na *Grafu 3* za 380 °C, na *Grafu 4* za 400 °C i na *Grafu 5* za 420 °C.



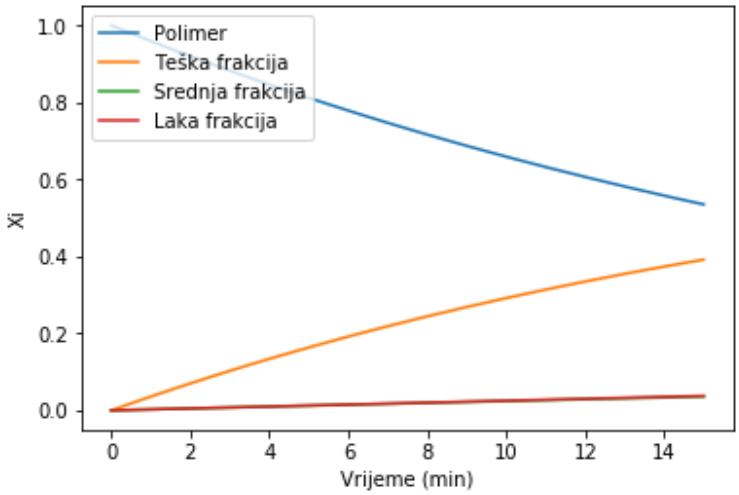
Graf 2. Udjeli produkata pri 360 °C za čisti HDPE

Iz *Grafa 2* je vidljivo da se kod izotermnog procesa pri temperaturi od 360 °C razlaže samo mali dio polimera, najveći dio (90 %) ostaje u prvotnom obliku. Srednja i laka frakcija uopće ne nastaju, dok udio teške frakcije ne iznosi ni 10 %.



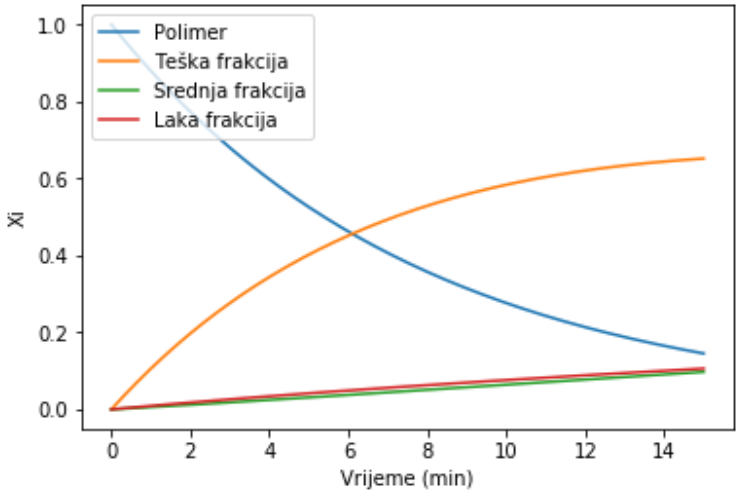
Graf 3. Udjeli produkata pri 380 °C za čisti HDPE

Simulacija izotermnog procesa pirolize pri temperaturi od 380 °C prikazana na *Grafu 3* daje slične rezultate kao i pri temperaturi od 360 °C. Jedina razlika je u nešto većem udjelu teške frakcije, dok srednja i laka frakcija još uvijek ne nastaju.



Graf 4. Udjeli produkata pri 400 °C za čisti HDPE

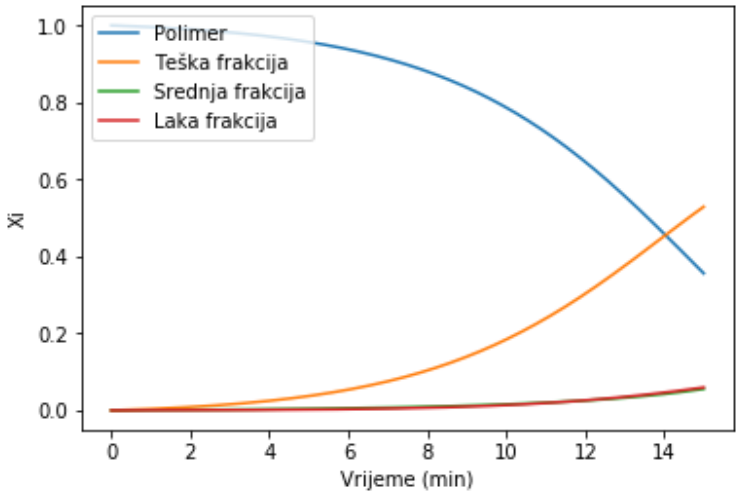
Do značajnijih udjela teške frakcije dolazi tek kod procesa pri temperaturi od 400 °C (*Graf 4*) i on otprilike iznosi 40 %, a laka i srednja frakcija ne nastaju ni u ovom procesu.



Graf 5. Udjeli produkata pri 420 °C za čisti HDPE

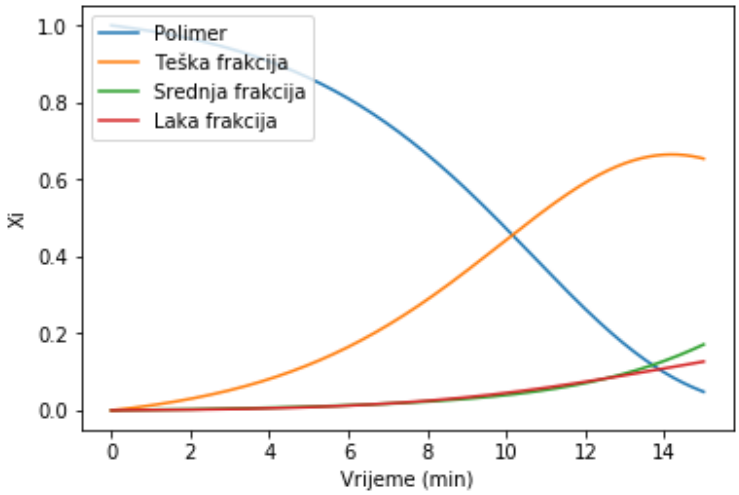
Kod izotermnog procesa pri temperaturi od 420 °C (*Graf 5*) razlaže se većina polimera. U ovom procesu nastaje najviše teške frakcije, a započinje i generiranje srednje i lake frakcije.

Slijede rezultati simulacije procesa pirolize u neizotermnom režimu. Najprije će biti prikazani rezultati s brzinom zagrijavanja od 5 °C/min. Udjeli produkata pri temperaturi od 360 °C prikazani su na *Grafu 6*, pri 380 °C na *Grafu 7*, pri 400 °C na *Grafu 8* te pri 420 °C na *Grafu 9*.



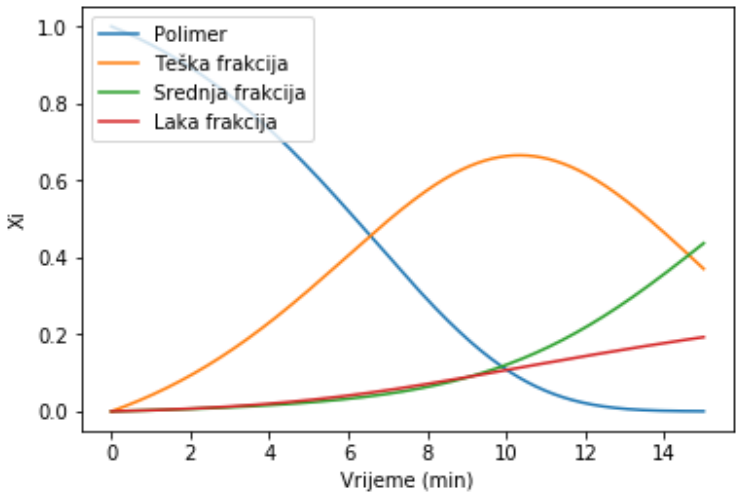
Graf 6. Udjeli produkata pri 360 °C, ΔT=5°C za čisti HDPE

Kod procesa u neizotermnom režimu generiranje srednje i lake frakcije započinje već pri temperaturi od 360 °C (*Graf 6*), ali u jako malim količinama. Uglavnom nastaje teška frakcija i to oko 50 %.



Graf 7. Udjeli produkata pri 380 °C, ΔT=5°C za čisti HDPE

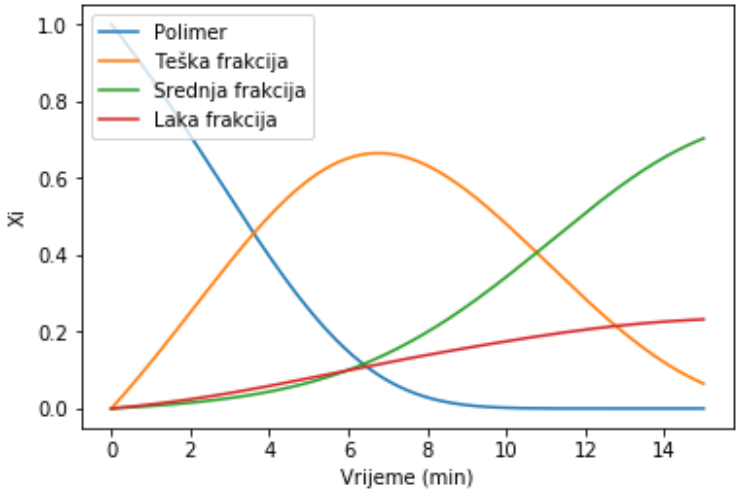
Pri temperaturi od 380 °C (*Graf 7*) i dalje je dominantna proizvodnja teške frakcije. Udjeli srednje i lake frakcije nešto su veći nego kod procesa pri temperaturi od 360 °C, a pred kraj same simulacije udio srednje frakcije je neznatno veći od udjela lake frakcije.



Graf 8. Udjeli produkata pri 400 °C, ΔT=5°C za čisti HDPE

Udio teške frakcije, kod procesa pri temperaturi od 400 °C (*Graf 8*), u početku raste te nakon deset minuta simulacije počinje padati jer se, kako prikazuje *Slika 15*, dalje pretvara u

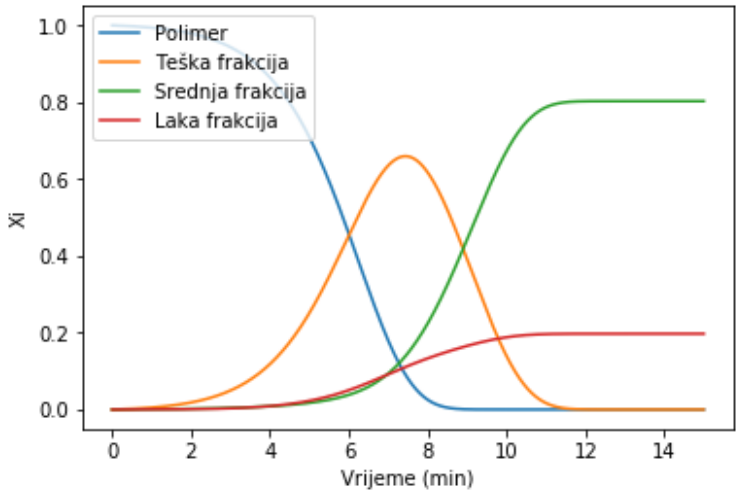
laku i srednju frakciju čiji udjeli nakon toga rastu. Na kraju se procesa sav polimer razloži na produkte, a najveći je udio srednje frakcije.



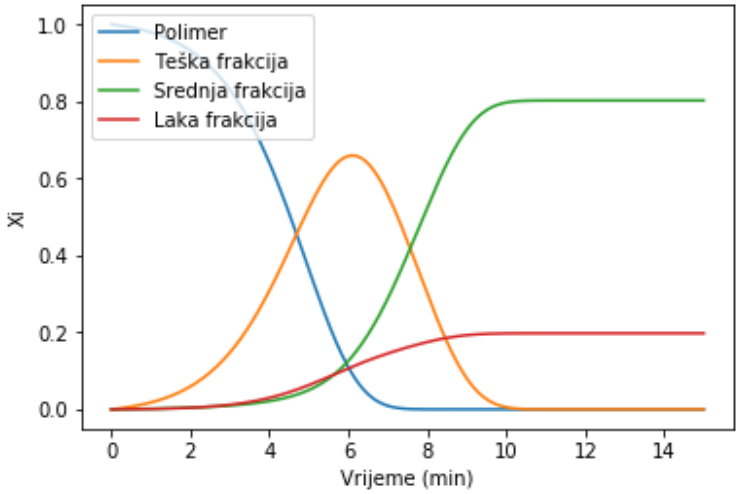
Graf 9. Udjeli produkata pri 420 °C, ΔT=5°C za čisti HDPE

Slično je kod procesa pri temperaturi od 420 °C (*Graf 9*), samo što do pretvorbe teške frakcije u srednju i laku dolazi ranije. Na kraju procesa udio teške frakcije pada skoro na nulu, a najveći je udio opet srednje frakcije. Udio lake frakcije jednak je kao kod procesa pri temperaturi od 400 °C, dok udio srednje frakcije značajno raste.

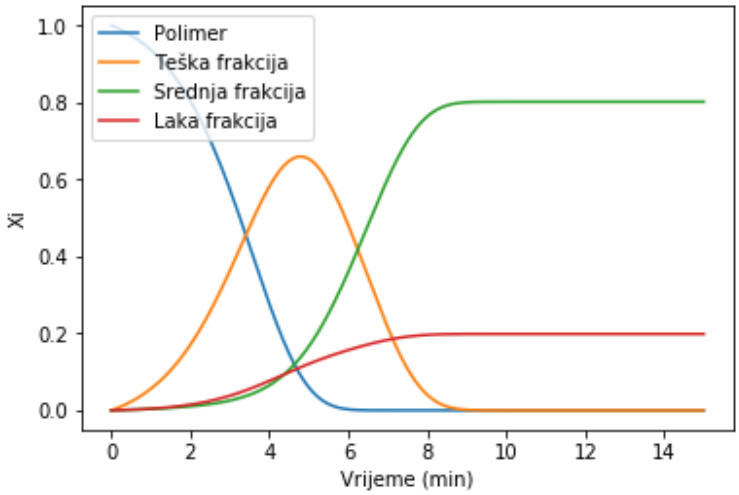
Zadnja skupina rezultata u ovom radu odnosi se na simulaciju procesa pirolize s brzinom zagrijavanja od 15 °C/min. Udjeli produkata kod procesa pri temperaturi od 360 °C dani su na *Grafu 10*, pri 380 °C na *Grafu 11*, pri 400 °C na *Grafu 12* i pri 420 °C na *Grafu 13*.



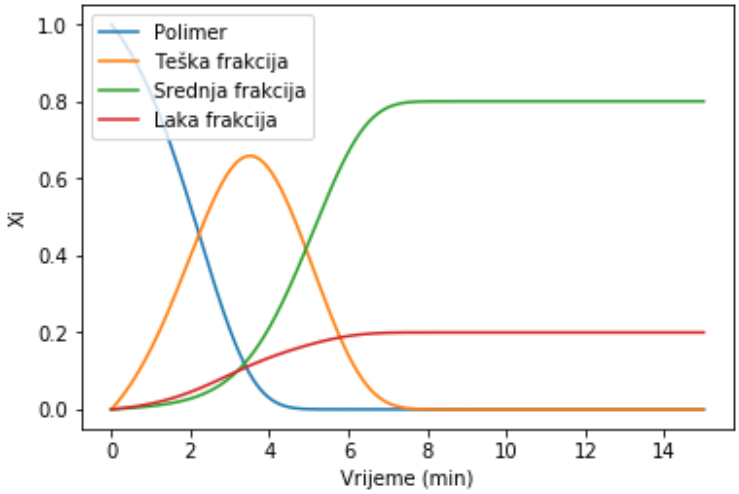
Graf 10. Udjeli produkata pri 360 °C, ΔT=15°C za čisti HDPE



Graf 11. Udjeli produkata pri 380 °C, ΔT=15°C za čisti HDPE



Graf 12. Udjeli produkata pri 400 °C, ΔT=15°C za čisti HDPE

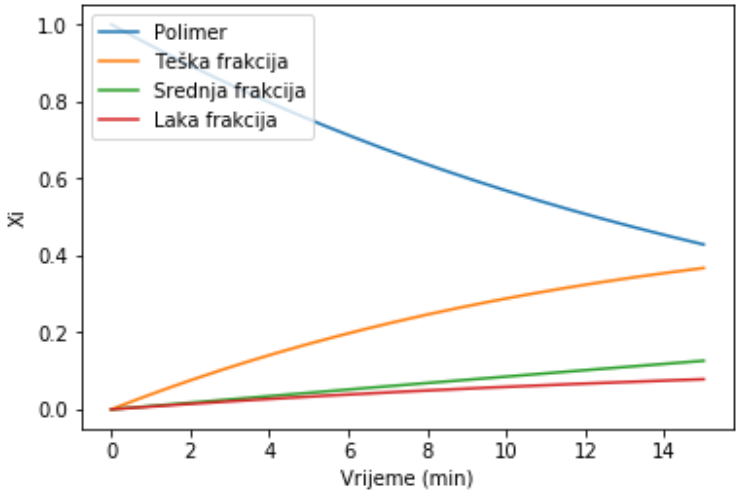


Graf 13. Udjeli produkata pri 420 °C, ΔT=15°C za čisti HDPE

Udjeli produkata na kraju procesa kod svih su varijanti jednaki; dolazi do potpunog razlaganja polimera kao i teške frakcije te je njihov udio nula, udio srednje frakcije iznosi oko 80 %, a lake oko 20 %. Izgled grafova identičan je, samo se pomiče ulijevo s povećanjem temperature, što znači da prije dolazi do smanjenja udjela teške frakcije, nakon prvotnog povećanja, i povećanja udjela lake i srednje frakcije.

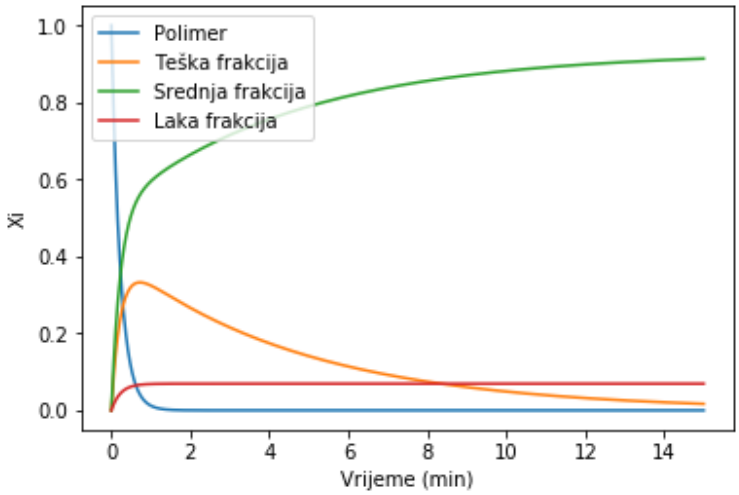
5.1.2. Rezultati simulacije za PP/PE mješavinu

Ovaj model riješen je korištenjem Python skripte koja se može naći u Prilogu 2. Simulacija je kod ove pirolize provedena pri temperaturi od 400 °C i 500 °C, a rezultati su prvo, kao i u prethodnom slučaju, prikazani za izotermni proces pirolize. Izotermni proces pri temperaturi od 400 °C prikazan je na *Grafu 14*, a pri 500 °C na *Grafu 15*.



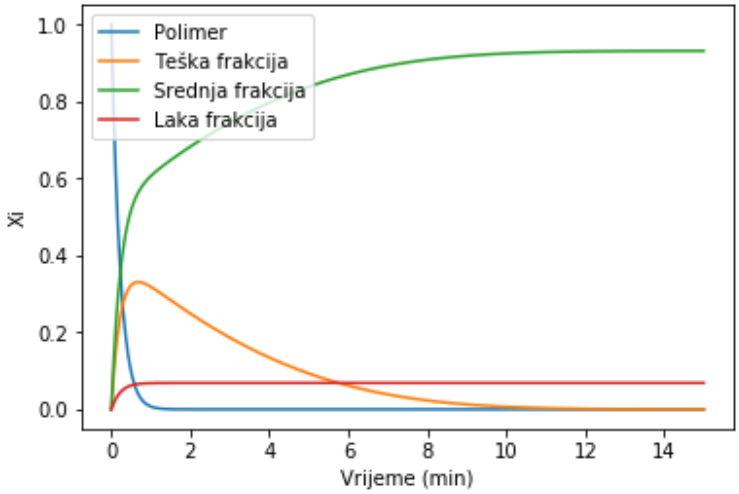
Graf 14. Udjeli produkata pri 400 °C za mješavinu PP/PE

Rezultati simulacije pirolize mješavine PP/PE (*Graf 14*) jako su slični rezultatima simulacije za čisti HDPE, a jedina razlika je u nešto većim udjelima srednje i lake frakcije na kraju procesa. Slično je s rezultatima na drugim temperaturama: 360 °C, 380 °C i 420 °C.



Graf 15. Udjeli produkata pri 500 °C za mješavinu PP/PE

Kod izotermnog procesa pirolize za mješavinu PP/PE pri temperaturi od 500 °C (*Graf 15*) dolazi do razlaganja polimera puno brže, već nakon jedne minute od početka procesa njegov udio pada na nulu. Udio teške frakcije je zanemariv, udio lake iznosi 10-ak %, a dominantan je udio srednje frakcije koja iznosi visokih 90 %.



Graf 16. Udjeli produkata pri 500 °C, ΔT=5°C za mješavinu PP/PE

Zadnji prikazani rezultati simulacije u ovom poglavlju su oni za pirolizu pri temperaturi od 500 °C s brzinom zagrijavanja od 5 °C/min (*Graf 16*). Vidimo da se on ne razlikuje bitno od prethodnog grafa, a isto vrijedi i za rezultate s brzinom zagrijavanja od 15 °C/min te zato nisu posebno istaknuti u radu.

5.2. Šestostupanjski model za PP

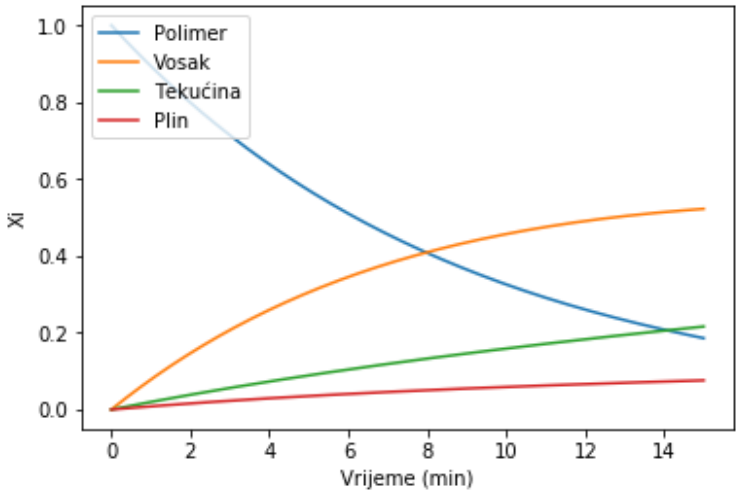
Ovaj je model detaljno opisan u poglavlju 4.8. Parametri Ea i A_0 izračunati su na isti način kao i kod *three lump* modela, a rezultati su prikazani u *Tablici 9*.

Tablica 9. Vrijednosti A_0 i Ea za PP

	A_0 (min^{-1})	Ea (kJ/mol)
Rx1	$4{,}21\times10^{16}$	214,590
Rx2	$3{,}34\times10^{13}$	184,421
Rx3	$1{,}36\times10^{18}$	244,779
Rx4	$2{,}36\times10^{11}$	160,476
Rx5	1,4572443	35,176
Rx6	$1{,}32\times10^{-64}$	-622,496

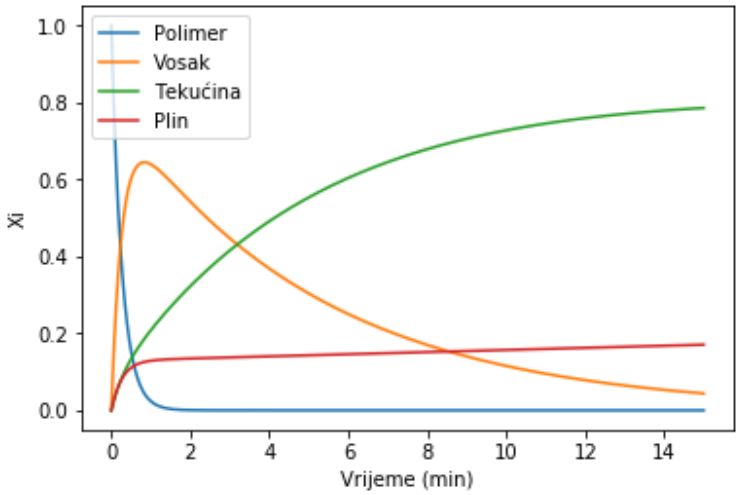
5.2.1. Rezultati simulacije

Ovaj je model riješen pomoću Python skripte koja se nalazi u Prilogu 3. Najprije su prikazani rezultati za izotermni proces pirolize PP-a, a *Graf 17* prikazuje onaj pri temperaturi od 360 °C.



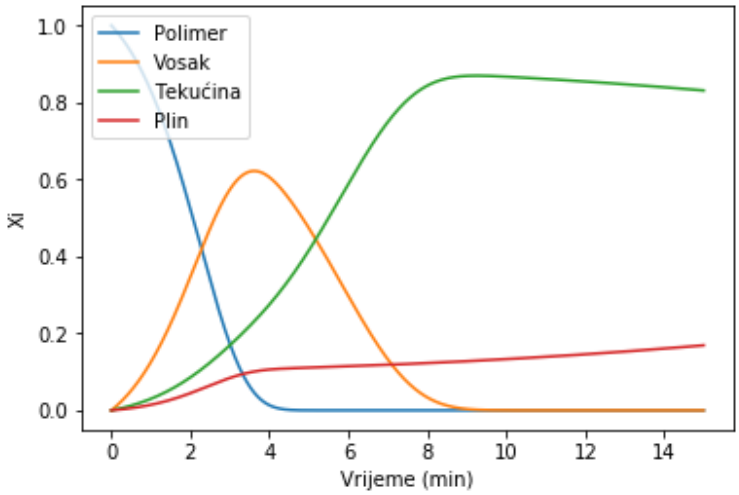
Graf 17. Udjeli produkata pri 360 °C za čisti PP

Postoji velika razlika između ovih rezultata i rezultata prvog modela za čisti HDPE i mješavinu PP/PE. U prijašnjim rezultatima, kod simulacije izotermnog procesa pri temperaturi od 360 °C, gotovo nema konverzije i velik dio polimera ostaje u istom obliku. Ovdje to nije slučaj te na kraju procesa nastaju sva tri produkta od čega najveći udio ima vosak.



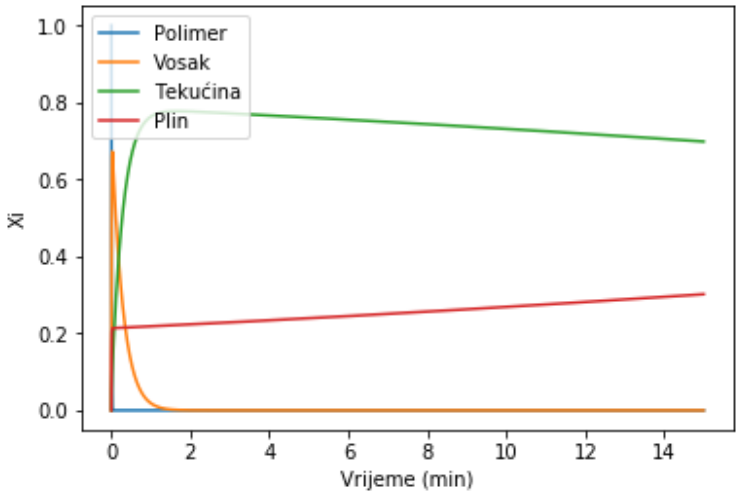
Graf 18. Udjeli produkata pri 420 °C za čisti PP

Graf 18 prikazuje izotermni proces pirolize PP-a pri temperaturi od 420 °C. Polimer se gotovo trenutno pretvori, najvećim dijelom, u vosak čiji udio nakon toga pada te se on pretvara u tekućinu, dok je udio plina tijekom cijelog procesa relativno konstantan.



Graf 19. Udjeli produkata pri 360 °C, ΔT=15°C za čisti PP

Konverzija PP-a pri temperaturi od 360 °C i brzinom zagrijavanja od 15 °C/min prikazana je na *Grafu 19*. Rezultati su slični onima za čisti HDPE; udjeli polimera i voska su nula, plin postoji na kraju procesa, ali u malim količinama dok je dominantan udio tekućine. No, postoji jedna razlika, a to je da čisti PP reagira brže i prije dolazi do konverzije.



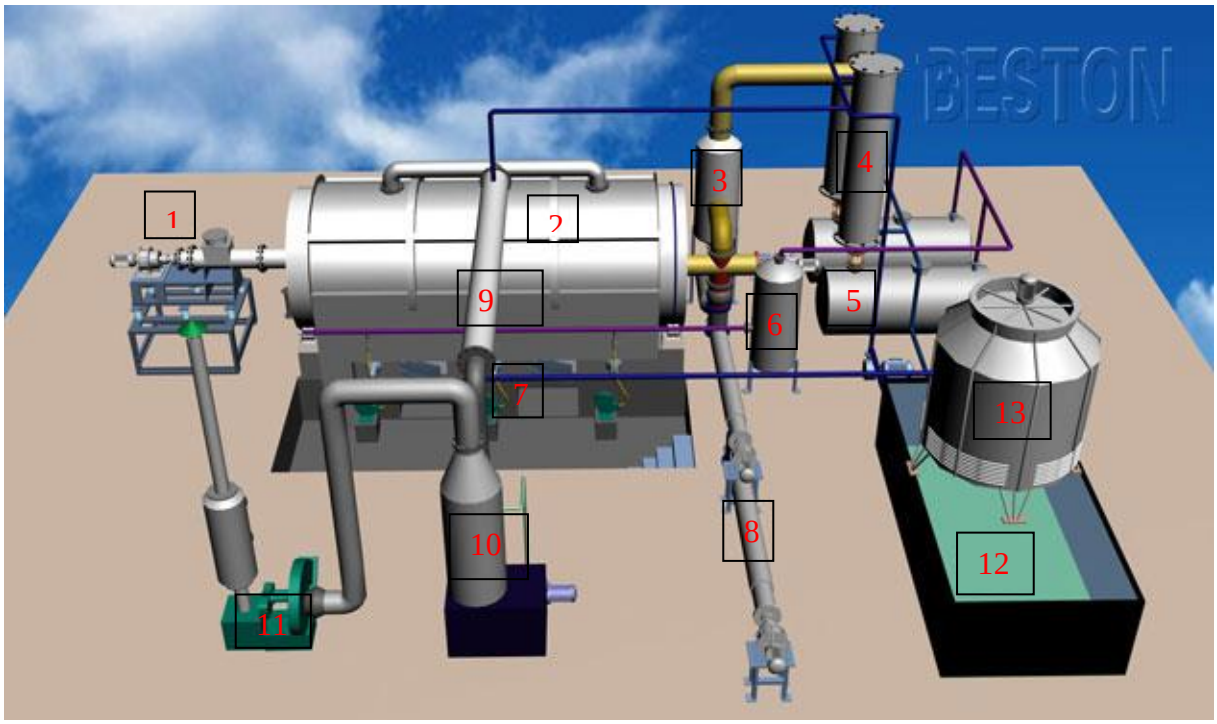
Graf 20. Udjeli produkata pri 500 °C, ΔT=5°C za čisti PP

Kod simulacije procesa pri temperaturi od 500 °C s brzinom zagrijavanja od 5 °C/min (*Graf 20*) dolazi do gotovo trenutne konverzije polimera u tekućinu i plin. Kako proces odmiče, udio tekućine se smanjuje, a udio plina raste. Gotovo identični grafovi dobivaju se za simulacije izotermnog procesa, procesa s brzinom zagrijavanja od 15 °C/min kao i za sve navedeno s početnom temperaturom od 550 °C.

6. HIPOTETSKO POSTROJENJE ZA PIROLIZU PLASTIČNOG OTPADA

Posljednji dio ovog rada odnosi se na opis hipotetskog postrojenja za pirolizu plastičnog otpada. Odabrano postrojenje rađeno je prema modelu postojećeg postrojenja tvrtke Beston, koja je razvila čak četiri modela (dva sa serijskom metodom rada, jedan s polukontinuiranom i jedan s kontinuiranom metodom rada) postrojenja ovisno o dnevnom kapacitetu.

Tvrtka Beston je proizvođač i dobavljač postrojenja za pirolizu otpada (moguće je obrađivati otpadne gume, otpadnu plastiku, mulj, medicinski otpad i slično), postrojenja za destilaciju otpadnog ulja i postrojenja za preradu čađe. Oprema im je usmjerena na rješavanje dva problema: gospodarenje otpadom i manjak energije. Tvrtka se nalazi u Kini, a posluje od 2013. godine. Do sada su svoje proizvode izvezli u više od dvadeset zemalja. Shema postrojenja za pirolizu otpadne plastike tvrtke Beston prikazana je na *Slici 17*.[21]



Slika 17. Shema postrojenja tvrtke Beston[21]

Komponente sustava:

1 - automatski dodavač

8 - sustav automatskog pražnjenja

2 - reaktor
3 - razdjelnik
4 - kondenzator
5 - spremnik ulja
6 – vodena brtva
7 - komora za izgaranje
9 - dimni kondenzator
10 - sustav za uklanjanje čestica
11 - ventilator
12 - spremnik vode
13 - rashladni toranj

Značajke postrojenja sa serijskom metodom rada su jednostavnost, široka primjena (može se koristiti za preradu plastike, gume, zauljenog mulja, itd.) te fleksibilan rad i mogućnost prilagodbe. Osim toga, zauzima malo mjesta, manjeg je kapaciteta (pogodan za male i srednje industrije s količinom otpada manjom od 20 tona), a cijena i troškovi su manji nego kod postrojenja s kontinuiranom metodom rada.[21]

Neke od značajki postrojenja s kontinuiranom metodom rada su mogućnost rada 24 sata dnevno uz visoku učinkovitost, a stroj se osim za obradu plastike, gume i zauljenog mulja može koristiti i za preradu medicinskog otpada. Uvedena je kompjuterska kontrola čime se smanjuje radna snaga i materijal, a proces je ujedno praktičniji i brži. Koristi se posredno grijanje vrućim zrakom tako da izvor grijanja ne dodiruje izravno reaktor čime se produljuje vijek trajanja reaktora i osigurava jednako i učinkovito zagrijavanje. Osnovni podaci o različitim modelima postrojenja, ovisno o metodi rada i dnevnom kapacitetu, prikazani su u *Tablici 10*.[21]

Tablica 10. Osnovni podaci o postrojenju[21]

Model	**BLJ-6**	**BLJ-10**	**BLJ-16**	**BLL-20**
Dnevni kapacitet	6 t	8 – 10 t	15 – 20 t	20 – 24 t
Metoda rada	serija		polukontinuirano	kontinuirano
Sirovina	plastični otpad, gume, zauljeni mulj			
Veličina reaktora	D2,2*L6,0 m	D2,6*L6,6 m	D2,8*L7,1 m	D1,4*L11 m
Vrsta reaktora	horizontalan i rotacijski			
Gorivo za grijanje sirovine	drveni ugljen, drvo, lož ulje, prirodni plin, LPG i dr.			
Ukupna snaga	24 kW/h	30 kW/h	54 kW/h	71,4 kW/h
Površina poda	30*10*8 m	30*10*8 m	40*10*8 m	45*25*10 m
Radni tlak	normalan tlak		konstantni tlak	

Metoda hlađenja	hlađenje vodom
Životni vijek	5 – 8 godina

6.1. Opis procesa

Prije početka procesa pirolize plastiku je potrebno mehanički usitniti. Tako usitnjena plastika uvodi se u reaktor za pirolizu preko lijevka i pužnog transportera zatvorenog tipa. [24]

Pokraj reaktora nalazi se komora za izgaranje, koja zagrijava reaktor odnosno sirovinu. U komori je moguće spaljivati dizel, prirodni plin ili LPG. Vrući dimni plinovi iz komore za izgaranje ulaze u reaktor i na taj ga način zagrijavaju. Nakon što unutarnja temperatura reaktora dosegne određenu vrijednost, započinje generiranje plina. Tvrtka Beston koristi jedinstven dizajn postrojenja za pirolizu koji uključuje više reaktora, a jedan od reaktora je napravljen od nehrđajućeg čelika koji sprječava koroziju uslijed interakcije s uljem, a drugi su napravljeni od Q245R čelika za kotlove debljine 16 mm. Glavna zadaća reaktora je zagrijavanje otpadne plastike i pretvaranje u plin. Reaktor je opremljen posebnim kućištem koje pokriva vanjski dio reaktora kako bi se smanjio gubitak topline i kako bi se zaštitili radnici od mogućih opeklina što je vidljivo na *Slici 18*. Ovakav dizajn reaktora ne samo da produžuje vijek trajanja cijelog postrojenja nego i štedi mnogo energije.[22] [23]

Slika 18. Reaktor za pirolizu[22]

Iz reaktora proizvedeni plin odlazi u razdjelnik, a potom i kondenzator, gdje se teške čestice ukapljuju i pretvaraju u teško loživo ulje koje se pohranjuje u spremnik. Laki naftni plin diže se te najprije odlazi u spremnik za prigušivanje gdje mu se smanjuje brzina kako bi jednoliko ulazio u kondenzator.[22]

Korišteni kondenzator (prikazan na *Slici 19*) ima veliku površinu hlađenja i visoku učinkovitost te je ključna komponenta izmjene topline. Prolaskom kroz kondenzator veliki se udio lakog naftnog plina ukapljuje i pretvara u loživo ulje te se pohranjuje u spremnik. Koristi se vodom hlađeni kondenzator, a voda u procesu rada ne dolazi u kontakt s uljem što doprinosi zaštiti okoliša i osigurava čistoću ulja.[23]

Slika 19. Kondenzator u procesu pirolize[23]

Gorivi plin odlazi u vodenu brtvu gdje se vrši odsumporavanje i pročišćavanje plina te se uklanjaju sve štetne komponente kako bi se spriječilo oštećenje peći nakon spaljivanja tog plina. Ova komponenta postrojenja vrlo je važna jer produljuje vijek trajanja reaktora, a prikazana je na *Slici 20*. Čisti plin se reciklira i koristi za zagrijavanje reaktora čime se štedi mnogo energije.[22] [23]

Slika 20. Vodena brtva[23]

Vrući dimni plinovi iz reaktora odlaze u izmjenjivač topline i prolaze kroz unutarnju cijev izmjenjivača. Kroz vanjsku cijev struji zrak koji se uzima iz okoliša i na taj se način zagrijava te se zatim odvodi u komoru za izgaranje kako bi se osigurao potrebni kisik.[22]

Potom dimni plinovi odlaze u kondenzator gdje se hlade te ulaze u sustav za otklanjanje čestica prikazan na *Slici 21*. Ovaj sustav podrazumijeva četiri koraka. U tornju za raspršivanje dimni plinovi najprije prolaze ispiranje vodom, raspršivač, keramički adsorpcijski prsten i na kraju adsorpciju na aktivni ugljen. Nakon ova četiri filtera, pročišćeni dimni plinovi zadovoljavaju EU standarde za zaštitu okoliša i emisije. Ugljenizirani ostatak se prazni pomoću automatskog vijka i pohranjuje u spremnik.[23]

Slika 21. Sustav za otklanjanje čestica[23]

6.2. Dobiveni proizvodi

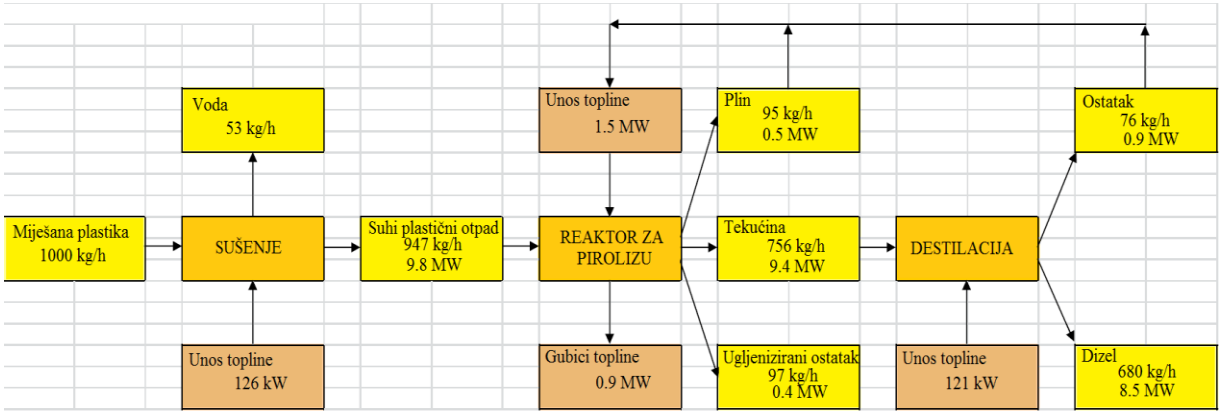
Primarni proizvod je loživo ulje koje ima veliku vrijednost. Moguće ga je dalje preraditi u dizel ili benzin u postrojenju za destilaciju koje tvrtka Beston također nudi. Osim toga dobiveno loživo ulje moguće je koristiti kao gorivo za izgaranje u industriji.

Proizvod koji nije moguće izbjeći je ugljenizirani ostatak, ali i on ima široku primjenu. Ostatak se može izravno prodati u dobivenom obliku ili preraditi u ugljične brikete za spaljivanje. Trenutno je ovaj proizvod tražen i vrijedan na tržištu.

Gorivi je plin također vrijedan produkt procesa. On je izvor uštede jer se koristi u procesu za zagrijavanje reaktora čime se smanjuju troškovi dovođenja topline.[21]

6.3. Bilanca masenih i energetskih tokova

Za odabrano hipotetsko postrojenje prikazana je bilanca masenih i energetskih tokova na *Slici 22*. Bilanca je napravljena na bazi od 1000 kg/h miješane plastike.



Slika 22. Bilanca masenih i energetskih tokova[1]

Ova bilanca podrazumijeva i neke pretpostavke:

- sastav miješane plastike mora biti u skladu s WRAP-ovim izvješćem ISS001-001[24];
- udio vlage u osušenom plastičnom otpadu od 5 %;
- temperatura u reaktoru od 400 °C;
- produkti pirolize: 10 % plina, 80 % sirove tekućine, 10 % ugljeniziranog ostatka;
- ogrjevna vrijednost plina: 20 MJ/kg;
- ogrjevna vrijednost sirove tekućine: 45 MJ/kg;
- oporavak proizvoda destilacijom: 90 %.[1]

Wrapov izvještaj odnosi se na otpad u Velikoj Britaniji, a podrazumijeva sljedeći sastav: 15,7 % filma, 40,3 % PET-a, 21,6 % HDPE-a, 0,1 % PVC-a, 10,2 % PP-a, 0,4 % EPS-a[1], 1,5 % PS-a, 0,2 % sve druge vrste polimera (tip 7 i drugi), 3,7 % sva crna plastična ambalaža, 1,9 % neidentificirana plastična ambalaža, 4,4 % neambalažna plastika.[24]

[1] EPS – ekspandirani polistiren

7. ZAKLJUČAK

Zbog sve većih količina plastičnog otpada ovo je područje znanosti brzo razvijajuće i od velike važnosti. Brojne studije kontinuirano uvode nova rješenja što potvrđuje dinamičan razvoj ovog područja. No, iako se još uvijek istražuje i unaprjeđuje, ova metoda se već uvelike koristi.

Piroliza se nameće kao najbolja trenutno dostupna metoda oporabe plastičnog otpada. Ova je metoda ekološki prihvatljiv proces koji predstavlja mogućnost sigurnog i učinkovitog smanjenja dijela otpada iz skupine olefina pretvarajući ih u proizvode za komercijalnu primjenu koji se mogu koristiti u raznim industrijama: rafinerijska i petrokemijska industrija, proizvodnja kemikalija koje se koriste u kućanstvu, energetska industrija za proizvodnju plinova i tekućina.

U drugom dijelu rada provedene su simulacije procesa pirolize, a rezultati pokazuju da se čisti HDPE i mješavina PP/PE ponašaju jako slično kod izotermnog procesa pirolize pri svim simuliranim temperaturama: 360 °C, 380 °C, 400 °C i 420 °C. Također je uočeno da nema smisla izotermni proces provoditi pri temperaturama nižim od 400 °C jer gotovo i nema konverzije polimera. Pri temperaturama iznad 400 °C dolazi do značajnije konverzije, a produkt s najvećim udjelom je teška frakcija. S povećanjem temperature (500 °C) glavni produkt nakon procesa je srednja frakcija. Izotermna piroliza čistog PP-a daje drugačije rezultate. Tu je konverzija prisutna već pri temperaturi od 360 °C, a najveći udio čini vosak. Pri temperaturama od 400 °C i više glavni produkt je tekuća frakcija.

Čisti HDPE i mješavina PP/PE se ponašaju slično i kod simulacije procesa s rastućim temperaturama. Postoje dvije male razlike, a to su: udio teške frakcije, u točki u kojoj je on maksimalan, veći je kod čistog HDPE, dok je udio srednje frakcije na kraju procesa veći kod pirolize mješavine PP/PE. Kod pirolize čistog PP-a s povećanjem temperature grafovi su slični, samo su pomaknuti ulijevo što znači da s povećanjem temperature konverzija započinje prije dok su udjeli produkata na kraju procesa jednaki. S povećavanjem vremena zadržavanja, kod procesa s brzinom zagrijavanja od 15 °C/min, udio tekućine pada te se ona pretvara u plin kojem udio raste.

Parametri o kojima ovise udjeli produkata kod procesa pirolize su vrsta plastike, temperatura procesa i vrijeme trajanja procesa. Parametre je potrebno odrediti ovisno o tome koji produkt se želi dobiti. Tako je udio teške frakcije najveći kod izotermnog procesa pri

svim temperaturama za čisti HDPE i mješavinu PP/PE te kod izotermnog procesa do 400 °C za čisti PP. Kod procesa u neizotermnom režimu dominantan je udio tekuće frakcije kod svih vrsta sirovine. Udio plina je uglavnom konstantan tijekom procesa i iznosi oko 10 %. Povećan mu je udio samo kod pirolize PP-a pri temperaturama većim od 500 °C, a raste i kod procesa pirolize s većim brzinama zagrijavanja (15 °C/min) kod dužeg vremena zadržavanja.

LITERATURA

[1] Haig S., Morrish L., Morton R., Onwuamaegbu U., Speller P., Wilkinson S.: *Plastics to oil products*, Škotska

[2] Wolosiewicz-Glab M., Pieta P., Sas S., Grabowski L.: *Plastic waste depolymerization as a source of energetic heating oils*, Krakow, Poljska, 2016.

[3] Požgaj Đ., Korica P., Ecoina d.o.o.: *Metodologija za određivanje sastava i količina komunalnog odnosno miješanog komunalnog otpada*, Zagreb, 2015.

[4] Schneider D. R.: *Podloge za predavanja iz kolegija Energetska oporaba otpada i otpadnih materijala*, Zagreb, 2018.

[5] Almeida D., Marques M. F.: *Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste*, Rio de Janeiro, 2016.

[6] Czajczynska D., Anguilano L., Ghazal H., Krzyzynska R., Reynolds A. J., Spencer N., Jouhara H.: *Potential of pyrolysis processes in the waste management sector*, London, 2017.

[7] Garib Alla M. M., Ahmed I. A., Abdalla K. B.: *Conversion of plastic waste to liquid fuel*, Sudan, 2014.

[8] Helfferich F. G.: *Kinetics of Homogeneous Multistep Reactions*, in Comprehensive Chemical Kinetics, 2001.

[9] Ćwik A.: *Fuel from waste – Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuels*, Lisabon, 2014.

[10] Patni N., Shah P., Agarwal S., Singhal P.: *Alternate Strategies for Conversion of Waste Plastic to Fuels*, India, 2013.

[11] *The Process of Pyrolysis (Plastic To Fuel)* (https://www.youtube.com/watch?v=FOTA1GBz9Z4, 9. travnja 2019.)

[12] Lukić T.: *Spaljivanje otpada – usporedna analiza*, listopad 2015.

[13] Gornall T.: *Catalytic Degradation of Waste Polymers*, University of Central Lancashire, 2011.

[14] Tsiamis D.: *Transforming the Non-Recycled Plastics of New York City to Synthetic Oil*, New York, 2013.

[15] Challans P.: *Optimisation and modelling of pyrolysis processes focused on the treatment of municipal solid waste scaled towards decentralised energy from waste systems*, Cardiff, 2014.

[16] Quesada L., Perez A., Godoy V., Peula F. J., Calero M., Blazquez G.: *Optimization of the pyrolysis process of a plastic waste to obtain a liquid fuel usong different mathematical models*, Granada, 2019.

[17] Eidesen H., Khawaja H., Jackson S.: *Simulation od the HDPE Pyrolysis Process*, Tromso, 2018.

[18] FakhrHoseini S. M., Dastanian M.: *Predicting Pyrolysis Products of PE, PP and PET using NRTL Activity Coefficient Model*, Omidiyeh, 2013.

[19] Andersen M.: *Process simulation of plastic waste to environmental friendly fuel*, Porsgrunn, 2017.

[20] Ding F., Xiong L., Luo C., Zhang H., Chen X.: *Kinetic study of low-temperature conversion of plastic mixtures to value added products*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 94, pp. 83-90, 2012.

[21] *Plastic To Oil Plant* (https://wastepyrolysisplant.net/plastic-to-oil-plant, 6. lipnja 2019.)

[22] *Waste Tyre Recycling Plant* (https://bestonpyrolysisplant.com/waste-tyre-recycling-plant/, 6. lipnja 2019.)

[23] *Waste Tyre Pyrolysis Plant* (https://bestonpyrolysisplant.com/waste-tyre-pyrolysis-plant/, 6. lipnja 2019.)

[24] Chruszcz A., Reeve S.: *Composition of plastic waste collected via kerbside*, Wrap, 2018.

[25] Vježbe iz kolegija Karakterizacija i identifikacija: *Termogravimetrijska analiza*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.

[26] Katančić Z.: *Utjecaj modificiranih nanopunila na toplinsku postojanost polistirenskih nanokompoozita*, Zagreb, 2013.

[27] Erceg M., Kovačić T., Klarić I.: *Određivanje kinetičkih parametara neizotermne razgradnje PHB-a IKP metodom*, Split, 2005.

PRILOZI

I. CD-R disc

II. Prilog 1 (Termogravimetrijska analiza)

III. Prilog 2 (Skripta za *three lump* model)

IV. Prilog 3 (Skripta za šestostupanjski model)

Prilog 1.

Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza je metoda kod koje se, kontinuiranim mjerenjem promjene mase uzorka u funkciji vremena ili temperature, procjenjuje toplinska stabilnost polimera. Korišteni uređaj naziva se termogravimetrijski analizator (prikazan na *Slici 23*) i sastavljen je od grijaćeg prostora (peći) unutar koje se nalazi mikrovaga, optički senzor i pretvarač. Mikrovaga je napravljena od platine, a služi kao nosač uzorka. Uzorak se zagrijava u termogravimetrijskom analizatoru te dolazi do reakcija dekompozicije materijala, a nastaju kruti i plinoviti produkti. Promjena mase uzorka uzrokuje otklon mikrovage iz ravnotežnog položaja koji se zatim pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi ili vremenu.[25]

Moguće je mjerenja provoditi propuštanjem inertnog plina dušika kako bi se spriječila oksidacija ili nepoželjna reakcija, ili mjerenjem u struji zraka. Temperaturno područje ovisi o vrsti i željenoj analizi uzorka, a kreće se od sobne temperature do 1600 °C. Dobiveni se podaci prikazuju termogramima koji se sastoje od termogravimetrijskih krivulja (TG) koje pokazuju seriju gubitaka mase međusobno odijeljene platoima konstantne mase. Parametri koji utječu na oblik krivulje su brzina grijanja, oblik i masa uzorka i vrsta plina koji protječe kroz peć. Gubitak mase uslijed toplinske obrade određuje se kvantitativno iz krivulje. Iz krivulja se također očitava raspon temperature unutar kojeg se događa toplinska promjena ili sadržaj pojedine komponente u uzorku (hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšivalo i drugi).[25]

Slika 23. Termogravimetar, Q500, TA Instruments[25]

U procesu modeliranja potrebno je poznavati konstante brzine reakcije, a za njihovo određivanje potrebno je provesti kinetičku analizu kemijske reakcije i odrediti kinetičke parametre. Za istraživanje kinetike i mehanizma toplinske razgradnje polimera koristi se neizotermna termogravimetrijska analiza, a toplinska razgradnja polimera ubraja se u reakcije u čvrstom stanju.[26]

Kinetička analiza eksperimentalnih produkata provodi se jednadžbom za reakcije u jednom stupnju:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \tag{45}$$

gdje je r brzina reakcije, k(T) konstanta brzine reakcije, f(α) kinetički model, T temperatura, t vrijeme, a α konverzija. Za konstantnu brzinu reakcije pretpostavlja se da slijedi Arrheniusovu ovisnost prema jednadžbi (22). Uvrštavanjem jednadžbe (22) u (45) dobiva se opća kinetička jednadžba:

$$\beta \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{dt}} = \mathrm{A} \cdot \exp\left(-\frac{\mathrm{Ea}}{\mathrm{RT}}\right) \cdot \mathrm{f}(\alpha) \tag{46}$$

gdje je α stupanj konverzije, β brzina zagrijavanja, f(α) kinetički model. Stupanj konverzije izračunava se prema izrazu:

$$\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_f) \tag{47}$$

gdje su m_0, m i m_f početna trenutna i konačna masa uzorka.[27]

Kinetički model je jednadžba koja opisuje ovisnost brzine kemijske reakcije o reakcijskim parametrima, a modeli su najčešće polinomi, eksponencijski ili potencijski izrazi te se određuju na osnovi eksperimentalnih kinetičkih istraživanja. Oni mogu biti mehanistički (temeljeni na poznatom mehanizmu reakcija) ili empirijski (usuglašavanje eksperimentalnih podataka s matematičkim izrazima, bez pretpostavke o mehanizmu). Odabire se onaj model

koji najbolje zadovoljava kriterije točnosti. U TGA se model određuje linearizacijom jedne krivulje uz pretpostavljanje različitih empirijskih i mehanističkih modela te se odabire onaj koji daje najbolju linearnost. U *Tablici 11* su dani najčešće korišteni kinetički modeli.[26]

Tablica 11. Kinetički modeli koji se najčešće koriste za reakcije u čvrstom stanju[26]

Mehanizam	**Oznaka**	**f(α)**
Red reakcije	Fn[a]	$(1-\alpha)^n$
Statistička nukleacija i rast	An	$n(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{(1-\frac{1}{n})}$
Autokatalitička reakcija	Ac	$\alpha^m(1-\alpha)^n$
Jednodimenzijska difuzija	D1	$1/2\alpha$
Dvodimenzijska difuzija	D2	$1/[-\ln(1-\alpha)]$
Trodimenzijska difuzija (Jander)	D3	$(3(1-\alpha)^{2/3})/(2[1-(1-\alpha)^{1/3}])$
Trodimenzijska difuzija (Ginstein – Brouhstein)	D4	$3/(2[(1-\alpha)^{-1/3}-1])$
Reakcija na granici faza (cilindrična simetrija)	R2	$(1-\alpha)^{1/3}$
Reakcija na granici faza (sferična simetrija)	R3	$(1-\alpha)^{2/3}$

Kada su poznati kinetički parametri *E* i *A* te kinetički model *f(α)* može se opisati svaki proces neovisno o njegovoj kompleksnosti. Postoje različiti modeli za njihovo određivanje, a neki od njih zahtijevaju pretpostavljanje *f(α)* što rezultira različitim vrijednostima kinetičkih parametara ovisno o pretpostavljenom *f(α)*.[27]

Moguće je, pomoću metode invarijantnih kinetičkih parametara (IKP), izračunati invarijantne kinetičke parametre (E_{inv} i A_{inv}) bez pretpostavljanja *f(α)*. IKP metoda se temelji na činjenici da se ista eksperimentalna krivulja $\alpha=\alpha(T)$ može opisati s nekoliko različitih *f(α)*.[27]

Prilog 2.

Skripta za *three lump* model

```
# -*- coding: utf-8 -*-
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import parameters
#Vremenska svojstva
t=60*parameters.t
dt=parameters.dt
n=int(round(t/dt))
R=8.314/1000.
#Kineticka svojstva
A1=parameters.A1
A2=parameters.A2
A3=parameters.A3
A4=parameters.A4
A5=parameters.A5
EA1=parameters.EA1
EA2=parameters.EA2
EA3=parameters.EA3
EA4=parameters.EA4
EA5=parameters.EA5
#Generiranje nizova
xp=np.zeros(n+1)
xh=np.zeros(n+1)
xm=np.zeros(n+1)
xl=np.zeros(n+1)
time=np.zeros(n+1)
T=np.zeros(n+1)
T[0]=parameters.T+273.15
mass=1 #kg
xp[0]=1*mass
#Temperaturni rezim
Tmp=parameters.Tr # 1=Izotermno 2=Promjena temperature
Tstep=(parameters.Rate*dt)/60.0 #C/min
for i in range (0,n):
    K1=A1*np.exp(-EA1/(T[i]*R))
    K2=A2*np.exp(-EA2/(T[i]*R))
    K3=A3*np.exp(-EA3/(T[i]*R))
    K4=A4*np.exp(-EA4/(T[i]*R))
    K5=A5*np.exp(-EA5/(T[i]*R))
    xp[i+1]=(-xp[i]*(K1+K2+K3))*dt+xp[i]
    xh[i+1]=(xp[i]*K1-xh[i]*(K4+K5))*dt +xh[i]
    xm[i+1]=(xp[i]*K2+xh[i]*K4)*dt+xm[i]
    xl[i+1]=(xp[i]*K3+xh[i]*K5)*dt+xl[i]
    time[i+1]=i*dt
    if Tmp==1:# Konstantna temperatura
        T[i+1]=T[i]
    if Tmp==2:# Promjena temperature
```

```
        T[i+1]=T[i]+Tstep
time=time/60
plt.plot(time,xp, label="Polimer")
plt.plot(time,xh, label="Teška frakcija")
plt.plot(time,xm, label="Srednja frakcija")
plt.plot(time,xl, label="Laka frakcija")
plt.xlabel("Vrijeme (min)")
plt.ylabel("Xi")
plt.legend(loc="upper left")
p1=plt.show()
```

Skripta *parameters* za čisti HDPE

```
# -*- coding: utf-8 -*-
#Vrijeme simulacije
t=15 #min
dt=0.01 #s
#Kineticki parametri A0=[1/s] Ea=[kJ/mol]
A1=3.65379579001e+15/60.0
A2=5190344173.25/60.0
A3=3.12093931539e+17/60.0
A4=8.91777273202e+16/60.0
A5=311351904.948/60.0
EA1=219.0411522
EA2=158.7061038
EA3=259.0879113
EA4=252.2016779
EA5=141.7253248
#Temperaturne opcije
T= 360.0 #Početna temperatura
Tr= 2 # Temperaturni rezim 1=Izotermno 2=Promjena temperature
Rate=5 #za 2
```

Skripta *parameters* za mješavinu PP/PE

```
# -*- coding: utf-8 -*-
#Vrijeme simulacije
t=15 #min
dt=0.01 #s
#Kineticki parametri A0=[1/s] Ea=[kJ/mol]
A1=1.52203E+11/60.0
A2=6.60E+16/60.0
A3=21280711528/60.0
A4=58004738.42/60.0
A5=1.17E-15/60.0
EA1=162.0650488
EA2=243.3267347
EA3=160.4775321
EA4=124.8760092
EA5=-152.254917
#Temperaturne opcije
```

```
T= 500.0 #Pocetna temperatura
Tr= 2 # Temperaturni rezim 1=Izotermno 2=Promjena temperature
Rate=15 #za 2
```

Prilog 3.

Skripta za šestostupanjski model

```
# -*- coding: utf-8 -*-
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import parameters
#Vremenska svojstva
t=60*parameters.t
dt=0.01
n=int(round(t/dt))
R=8.314/1000.
#Kineticka svojstva
A1=parameters.A1
A2=parameters.A2
A3=parameters.A3
A4=parameters.A4
A5=parameters.A5
A6=parameters.A5
EA1=parameters.EA1
EA2=parameters.EA2
EA3=parameters.EA3
EA4=parameters.EA4
EA5=parameters.EA5
EA6=parameters.EA5
#Generiranje nizova
xp=np.zeros(n+1)
xw=np.zeros(n+1)
xg=np.zeros(n+1)
xl=np.zeros(n+1)
time=np.zeros(n+1)
T=np.zeros(n+1)
T[0]=parameters.T+273.15
mass=1 #kg
xp[0]=1*mass
#Temperaturni rezim
Tmp=parameters.Tr #1=Izotermno 2=Promjena temperature
Tstep=(parameters.Rate*dt)/60.0 #C/min
for i in range (0,n):
    K1=A1*np.exp(-EA1/(T[i]*R))
    K2=A2*np.exp(-EA2/(T[i]*R))
    K3=A3*np.exp(-EA3/(T[i]*R))
    K4=A4*np.exp(-EA4/(T[i]*R))
    K5=A5*np.exp(-EA5/(T[i]*R))
    K6=A6*np.exp(-EA6/(T[i]*R))
    xp[i+1]=(-xp[i]*(K1+K2+K3))*dt+xp[i]
    xw[i+1]=(xp[i]*K1-xw[i]*(K4+K5))*dt +xw[i]
    xl[i+1]=(xp[i]*K2 + xw[i]*K4 -xl[i]*K6)*dt +xl[i]
    xg[i+1]=(xp[i]*K3 + xw[i]*K5 +xl[i]*K6)*dt + xg[i]
    time[i+1]=i*dt
```

```
    if Tmp==1: # Konstantna temperatura
        T[i+1]=T[i]
    if Tmp==2: # Promjena temperature
        T[i+1]=T[i]+Tstep
time=time/60.
plt.plot(time,xp, label="Polimer")
plt.plot(time,xw, label="Vosak")
plt.plot(time,xl, label="Tekućina")
plt.plot(time,xg, label="Plin")
plt.xlabel("Vrijeme (min)")
plt.ylabel("Xi")
plt.legend(loc="upper left")
plt.show()
```

Skripta *parameters*

```
# -*- coding: utf-8 -*-
#Vrijeme simulacije
t=15 #min
dt=0.01 #s
#Kineticki parametri A0=[1/s] Ea=[kJ/mol]
A1=4.21E+16/60.0
A2=3.34E+13/60.0
A3=1.36E+18/60.0
A4=2.36E+11/60.0
A5=1.457244265/60.0
A6=1.32E-64/60.0
EA1=214.5900427
EA2=184.4210617
EA3=244.778692
EA4=160.4760931
EA5=35.17583039
EA6=-622.4955284
#Temperaturne opcije
T= 600.0 #Pocetna temperatura
Tr= 2 # Temperaturni rezim 1=Izotermno 2=Promjena temperature
Rate=15 #za 2
```