

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### TVORBA KOKSU POČAS KOPYROLÝZY INDIVIDUÁLNYCH A ZMESNÝCH POLYMÉROV S PRIMÁRNÝM ŤAŽKÝM BENZÍNOM

BOŽENA MLYNKOVÁ, ELENA HÁJEKOVÁ  
a MARTIN BAJUS

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, Oddelenie technológie ropy a petrochémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*  
bozena.mlynkova@azet.sk

Došlo 24.6.09, prijaté 29.10.09.

Kľúčové slová: kopyrolýza; tvorba koksu, polyméry, primárny ťažký benzín, olejovosk

#### Úvod

Pyrolýza/kopyrolýza uhl'ovodíkov je dôležitý priemyselný proces, pri ktorom vznikajú hlavne ľahké alkény (etylén, propylén), ale aj nenasýtené uhl'ovodíky C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub> a aromáty. Pri pyrolýze dochádza aj k nežiaducim sekundárnym reakciám, ktoré vedú k tvorbe koksu. Na ich priebeh majú značný vplyv vlastnosti východiskovej suroviny. Na zabránenie nežiaducich reakcií, ktoré sa prejavujú tvorbou koksu a znižujú selektivitu procesu sa používa prudké chladenie reaktantov. To sa uskutočňuje vo výmenníkoch prudkého chladenia (TLE, TLX – transfer line exchanger). Produkty sú následne separované na nízkomolekulové alkény a kvapalné (hlavne aromatické) produkty<sup>1,2</sup>. Za účelom potlačenia sekundárnym reakcií sa používa vodná para ako aj inhibítory koksovania.

Mechanizmom tvorby koksu a jeho ukladáním v TLE, TLX ako aj charakterom vzniknutého koksu sa zaoberajú viaceré práce<sup>1–3</sup>. Vo všeobecnosti však existujú:

a) štyri mechanizmy tvorby koksu<sup>3</sup>:

- pyrolytická tvorba koksu,
- katalytická tvorba koksu,
- kondenzácia vysokovriacich zložiek,
- ukladanie mechanicky prenášaného koksu v smere prúdenia v zariadení.

b) dva mechanizmy ukladania koksu<sup>1</sup>:

- chemický, koks vzniká chemickými reakciami v oblasti vyššej teploty v prvej polovici výmenníka,

- fyzikálny, koks vzniká v druhej polovici výmenníka v oblasti nižšej teploty (< 500 °C) v dôsledku kondenzácií ťažkých polycyklických uhl'ovodíkov.

Množstvo vzniknutého koksu na stenách reaktora ako aj vo výmenníkoch prudkého chladenia závisí od podmienok pyrolýzy (teplota, tlak, zdržná doba) ako aj od druhu suroviny<sup>3</sup>. Tvorba a ukladanie koksu v priemyselných zariadeniach je vážnym problémom. Nielenže ovplyvňuje prestup tepla, ale spôsobuje aj tlakovú stratu. Dôsledkom toho je skrátenie pracovného cyklu a zníženie kapacity priemyselnej jednotky<sup>4</sup>.

V súčasnosti vstupnou surovinou pre pyrolýzu na nízkomolekulové alkény nie sú už len uhl'ovodíkové suroviny, ale aj ich kombinácie s individuálnymi alebo zmesnými plastmi. Plasty predstavujú širokú škálu komunálneho odpadu. Keďže nepodliehajú prirodzenému rozkladu, hľadajú sa spôsoby ich využitia. Tepelným alebo katalytickým rozkladom samotných plastov/polymérov alebo ich zmesí v prítomnosti uhl'ovodíkovej/neuhl'ovodíkovej suroviny vznikajú plynné alebo kvapalné produkty, ktoré sa dajú ďalej využiť, či už na palivá alebo cenné petrochemikálie<sup>5–9</sup>. Olejovosky vzniknuté tepelným rozkladom polyalkénov HDPE, LDPE, PP obsahujú hlavne alifatické uhl'ovodíky, akými sú alkány, alkény a alkadiény a malé alebo žiadne množstvo arómatov v závislosti od reakčných podmienok<sup>10,11</sup>. Vďaka tomu sú vhodné na pyrolýzu. Môžeme teda povedať, že kopyrolýza je vhodnou alternatívou na zníženie množstva plastových odpadov a ich následného využitia na cenné petrochemikálie.

Niektoré práce sa zaoberajú kopropocessom plastových odpadov s uhl'ovodíkovou/neuhl'ovodíkovou surovinou, pričom sledujú popri tvorbe plynných a kvapalných produktov aj tvorbu koksu<sup>12</sup>. Ďalšie práce sa zaoberajú vlastnosťami koksu vzniknutého pyrolýzou<sup>9</sup>. V iných prácach sa vytvárajú podmienky, ktoré minimalizujú tvorbu koksu tak pri tepelnom rozklade ako aj pri pyrolýze<sup>13</sup>. Poznanie mechanizmu a kinetiky koksovania za podmienok kopyrolýzy polymérnych odpadov s uhl'ovodíkovými surovinami nám umožní buď viesť proces cielene za účelom tvorby koksu, alebo za podmienok minimalizovania koksovania.

V našej práci sme vytvorili podmienky podporujúce tvorbu koksu a to tak, že kopyrolýza prebiehala za tvrdých podmienok bez prítomnosti vodnej pary. Tieto podmienky sa zvolili za účelom presnejšieho sledovania množstva vznikajúceho koksu. Kopyrolýza sa uskutočňovala v prietokovom reaktore tvaru U pri teplote 820 °C bez prítomnosti vodnej pary. Okrem tvorby koksu sa sledovalo aj zloženie plynných a kvapalných produktov vzniknutých kopyrolýzou. Množstvo koksu, ako aj zloženie plynných a kvapalných pyrolýzných produktov získaných kopyrolýzou 10 a 15 hm.% roztokov (olejovosk z HDPE, LLDPE, HDPE/LDPE/PP, HDPE/LDPE/LLDPE/PP a LLDPE/

LDPE/PP/HDPE/PVC/PET/PS v primárnom ťažkom benzíne) sa porovnávalo s množstvom koksu a zložením plyných a kvapalných pyrolyznych produktov získaných pyrolyzou samotného primárneho ťažkého benzínu.

## Experiment

### Materiál

Suroviny získané v našej práci sa získali v Slovenskej republike. Vlastnosti polymérov sú stanovené pri teplote 25 °C:

### Polyméry

HDPE ( $\bar{M}_w = 33,80$ ;  $\bar{M}_n = 6,95$ ;  $\rho = 95 \text{ kg m}^{-3}$ , Slovnaft a. s.); LDPE ( $\bar{M}_w = 292,00$ ;  $\bar{M}_n = 22,00$ ;  $\rho = 919 \text{ kg m}^{-3}$ , Slovnaft a. s.); LLDPE ( $\bar{M}_w = 112,11$ ;  $\bar{M}_n = 30,30$ ;  $\rho = 919 \text{ kg m}^{-3}$ , Slovnaft a. s.); PP ( $\bar{M}_w = 200,00$ ;  $\bar{M}_n = 65,00$ ;  $\rho = 903 \text{ kg m}^{-3}$ , Slovnaft a. s.); PS ( $\bar{M}_w = 500,00$ ;  $\bar{M}_n = 135,14$ ;  $\rho = 1,05 \text{ kg m}^{-3}$ , Plastika Nitra a. s.); PVC ( $\bar{M}_w = 173,00$ ;  $\bar{M}_n = 86,50$ ;  $\rho = 1,38 \text{ kg m}^{-3}$ , Plastika Nitra a. s.); PET ( $\bar{M}_w = 62,50$ ;  $\bar{M}_n = 25,00$ ;  $\rho = 920 \text{ kg m}^{-3}$ ). Polyméry sú čisté plasty vo forme peliet s výnimkou PET (fľaša) a PVC (prášok).

### Primárny ťažký benzín

$M = 116 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\rho = 726 \text{ kg m}^{-3}$ ; bromové číslo = 1,8 g Br<sub>2</sub>/100 g; destilačné rozmedzie 98 and 181 °C, Slovnaft a. s.

### Tepelný rozklad polymérov a príprava ich roztokov

Polyméry sa nachádzajú pri laboratórnej teplote v tuhom stave. Pre ich ľahšie rozpúšťanie v primárnom ťažkom benzíne sa musia tepelne rozkladať. Výsledkom sú menšie molekuly – olejovosky.

Polymérmi použitými na tepelný rozklad boli:

- HDPE,
- LLDPE,
- HDPE/LDPE/PP (1:1:1),
- HDPE/LDPE/LLDPE/PP (1:1:1:1),
- LLDPE/LDPE/PP/HDPE/PVC/PET/PS (1:1:2:2:0.05:0.05:0.156).

Zmes polymérov LLDPE/LDPE/PP/HDPE/PVC/PET/PS so zložením 1:1:2:2:0.05:0.05:0.156 sa volila tak, aby simulovala zloženie plastového odpadu a zároveň bola vhodná na tepelný rozklad. V našej predchádzajúcej práci sme zistili, že prítomnosť PVC, PET a PS v zmesi v udanom pomere nezhoršuje kvalitu olejovoskov<sup>14</sup>.

Tepelný rozklad sa uskutočňoval vo vsádzkovom reaktore v prítomnosti dusíka do teploty 450 °C. Hmotnosť vzorky v reaktore bola 17 g. Tepelný rozklad trval 84 min, pričom prietok dusíka bol 50 ml min<sup>-1</sup>. Produktmi tepelného

rozkladu boli: plyny; žlté olejovosky, a hnedý tuhý zvyšok. Schéma tepelného rozkladu sa nachádza v našej predchádzajúcej práci<sup>15</sup>.

Roztoky (10 a 15 hm.%) sa pripravili rozpúšťaním olejovoskov (HDPE, LLDPE, HDPE/LDPE/PP, HDPE/LDPE/LLDPE/PP, LLDPE/LDPE/PP/HDPE/PVC/PET/PS) v primárnom ťažkom benzíne vo varnej banke s refluxným chladičom tak, aby sa udržala teplota do 65 °C. Primárny ťažký benzín sa uprednostnil pred ľahkým benzínom, lebo má vyššiu teplotu varu (nad 65 °C).

### Kopyrolýza

Kopyrolýza sa uskutočňovala v prietokovom reaktore tvaru U z nehrdzavejúcej ocele pri 820 °C bez prítomnosti vodnej pary (obr. 1). Vytvorili sa tak tvrdé podmienky podporujúce tvorbu koksu. Dusík ako inertný plyn bol vháňaný do aparatury počas celého vyhrievania (pred experimentom) a počas chladenia (po experimente). Vytváral inertnú atmosféru a zabraňoval naoxidovaniu stien reaktora. Prietok dusíka bol konštantný, 30 ml min<sup>-1</sup>.

Surovina (olejovosky v primárnom ťažkom benzíne) sa pred kopyrolýzou ohriala na 60 °C s cieľom vytvorenia homogénnej zmesi. Naliala sa do zásobnej nádrčky, ktorá bola vytemperovaná na 60 °C. Surovina s prietokom 20 g h<sup>-1</sup> sa začala dávkovať až po zastavení prietoku dusíka. Celá sada meraní pozostávala z dvoch 15minútových pokusov, jedného 30minútového a dvoch 60minútových experimentov v uvedenom poradí. To sumárne reprezentuje 15, 30, 60, 120 a 180 min. Medzi jednotlivými experimentmi sa koks z reaktora neodstraňoval, ale až po ukončení všetkých piatich experimentov. Vznikli plyné, kvapalné a tuhé (koks) produkty.

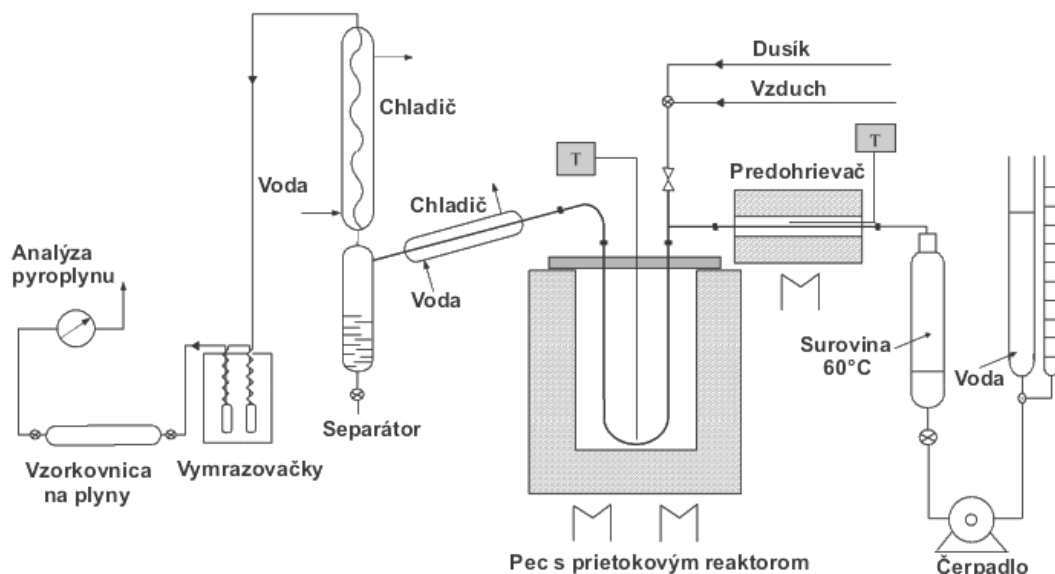
### Vypaľovanie a aktivácia reaktora

Po sade piatich experimentov sa reaktor vypaľoval pri 820 °C v prietoku vzduchu po dobu jednej hodiny. Po vypaľovaní sú steny reaktora pokryté vrstvičkou oxidov kovov.

Reaktor sa aktivuje zmesou kyseliny sírovej a chlorovodíkovej (3 hm.% + 3 hm.% vo vode) vo vodnom kúpeli pri teplote 80 °C počas 35 min. Tým sa mala rozložiť hlavná časť vzniknutých kovových oxidov. To umožňuje sledovanie tvorby koksu vždy na čistom kovovom povrchu v prvom stupni.

### Plynovo-chromatografická analýza plyných a kvapalných produktov

Analýza plynov získaných kopyrolýzou sa uskutočňovala na plynovom chromatografe Hewlett Packard HP 6890+. Trojlíniový chromatografický kolónový systém pozostáva z dvoch paralelne zapojených vetiev FID a TCD a troch ventilov. Ako nosný plyn sa použilo hélium. Teplota nástreku bola 150 °C. Analýza prebiehala okolo 40 min.



Obr. 1. Schéma pyrolýzneho zariadenia pre kopolyrolýzu bez prítomnosti vodnej pary

Kvapaliny získané kopolyrolýzou sa analyzovali na plynovom chromatografe CHROM 5. Chromatografický systém pozostáva z kapilárnej kolóny DB-PETRO FID detektora. Ako nosný plyn sa použilo hélium. Teplota nástreku bola 240 °C. Analýza prebiehala okolo 80 min. Detailnejší popis plynovochromatografickej analýzy je uvedený v nasledujúcej literatúre<sup>15</sup>.

## Výsledky a diskusia

### Tvorba koksu

Získané výsledky potvrdzujú, že olejovosky i za podmienok tvrdej pyrolýzy sú vhodnou surovinou pri kopolyrolýze v kombinácii s primárnym ťažkým benzínom. Rozhodujúce pritom je, že výrazne neovplyvňujú: tvorbu koksu počas kopolyrolýzy (tab. I, cit.<sup>24</sup>), výťažky alkénov v plyných pyrolýznych produktoch (tab. II a IV, cit.<sup>24</sup>) a výťažky arómatov v kvapalných pyrolýznych produktoch (tab. III a V, cit.<sup>24</sup>).

Koksovania na vnútorných stenách reaktora ako aj vo výmenníkoch prudkého chladenia počas pyrolýzy negatívne ovplyvňuje ekonomiku pyrolýznych jednotiek. Jednotlivé odstavky na odstránenie koksu často bránia k dosiahnutiu požadovaných výťažkov v časovom horizonte. Najmä keď sa jedná o relatívne novú surovinu, v ktorej sa nachádzajú vyššie uhľovodíky nenasýteného charakteru (1-alkény) z tepelného rozkladu polymérov. Pri pyrolýze rôznych surovín je dôležité poznať tendenciu koksovania

danej suroviny. Preto sme sa koncentrovali na sledovanie tvorby koksu pre nasledovné roztoky:

#### a) 10% roztoky:

- roztok 1 – olejovosk HDPE v primárnom ťažkom benzíne,
- roztok 2 – olejovosk LLDPE v primárnom ťažkom benzíne,
- roztok 3 – olejovosk HDPE/LDPE/PP v primárnom ťažkom benzíne,
- roztok 4 – olejovosk HDPE/LDPE/LLDPE/PP v primárnom ťažkom benzíne,
- roztok 5 – olejovosk HDPE/LDPE/LLDPE/PP/PVC/PET/PS v primárnom ťažkom benzíne.

#### b) 15% roztoky:

- roztok 1\* – olejovosk HDPE v primárnom ťažkom benzíne,
- roztok 2\* – olejovosk LLDPE v primárnom ťažkom benzíne,
- roztok 3\* – olejovosk HDPE/LDPE/PP v primárnom ťažkom benzíne,
- roztok 4\* – olejovosk HDPE/LDPE/LLDPE/PP v primárnom ťažkom benzíne,
- roztok 5\* – olejovosk HDPE/LDPE/LLDPE/PP/PVC/PET/PS v primárnom ťažkom benzíne.

Pre uvedené roztoky sme boli schopní zistiť množstvo vzniknutého koksu v prvom stupni koksovania na čistom povrchu reaktora ako aj po vzniku ďalšej vrstvy koksu na stenách reaktora.

Kopyrolýza sa uskutočňovala v prietokovom reaktore bez prítomnosti vodnej pary pri 820 °C, pričom sa sledovala tvorba koksu. Rýchlosť prietoku suroviny bola 20 g h<sup>-1</sup>, čomu zodpovedala zdržná doba 0,13–0,19 s (tab. I, cit.<sup>24</sup>). Na základe prírastkov koksu sme vypočítali celkové množstvo koksu. Celkové množstvo koksu s narastajúcou dobou experimentu narastá nelineárnym spôsobom (obr. 2). Množstvo koksu vzniknutého na povrchu kovového reaktora za určitý čas sa vyjadriť rýchlosťou koksovania. Rýchlosť koksovania sa stanovila výpočtom vzniknutého koksu vzhľadom na plochu reaktora (cm<sup>2</sup>) a na dobu experimentu (h), podľa vzťahu:

$$r = \frac{g_k}{P_{ef} \cdot t}$$

kde  $r$  je rýchlosť tvorby koksu (mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>),  $g_k$  je množstvo koksu (mg),  $t$  je doba experimentu (h) a  $P_{ef}$  je efektívna plocha reaktora (cm<sup>2</sup>), ktorú sme vypočítali zo známeho teplotného profilu pozdĺž reaktora, ktorý umožňuje vypočítať efektívnu dĺžku reaktora<sup>16</sup>.

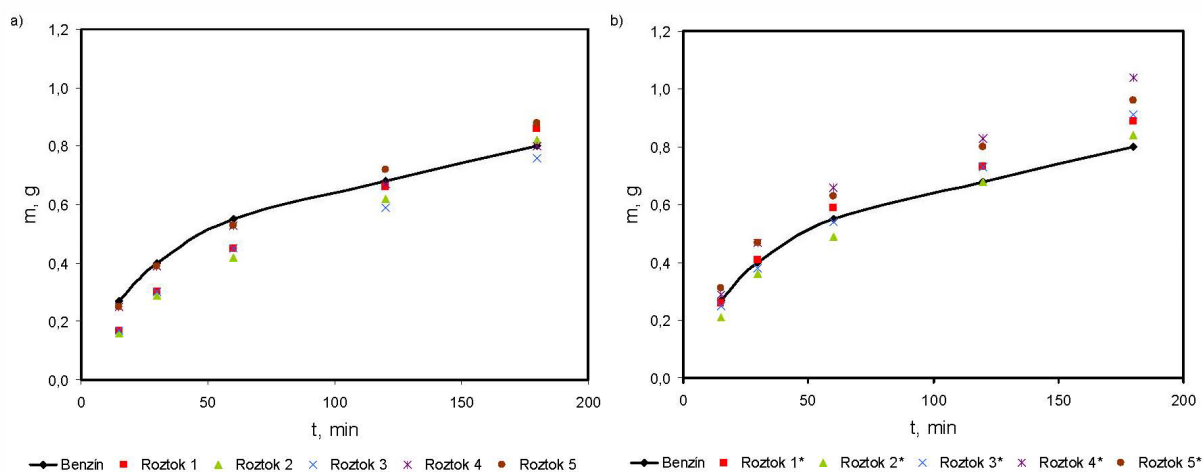
Prírastok koksu na začiatku experimentu je omnoho väčší ako v ostatných stupňoch (tab. I, cit.<sup>24</sup>). Tomu zodpovedá aj najväčšia rýchlosť koksovania. Avšak s narastajúcou dobou experimentu rýchlosť koksovania klesá, pričom sa približuje ku konštantnej hodnote (obr. 3). Práve počiatočný prírastok koksu ovplyvňuje najviac rýchlosť koksovania. Preto je snaha o potlačenie vysokej počiatočnej rýchlosti koksovania pri pyrolýze uhl'ovodíkových surovín a to pridávaním vhodných inhibítorov. Výbornými inhibítormi sú sírne látky<sup>17–19</sup>.

Vysoké počiatočné rýchlosti koksovania spôsobuje katalytický vplyv kovového povrchu reaktora za predpokladu, že sa koksovanie uskutočňuje na čistom povrchu reaktora. Štúdie dokázali, že kovy prítomné na povrchu reaktora môžu katalyzovať tvorbu koksu. Vplyvom sekundárnych reakcií (hlavne dehydrogenačných), dochádza

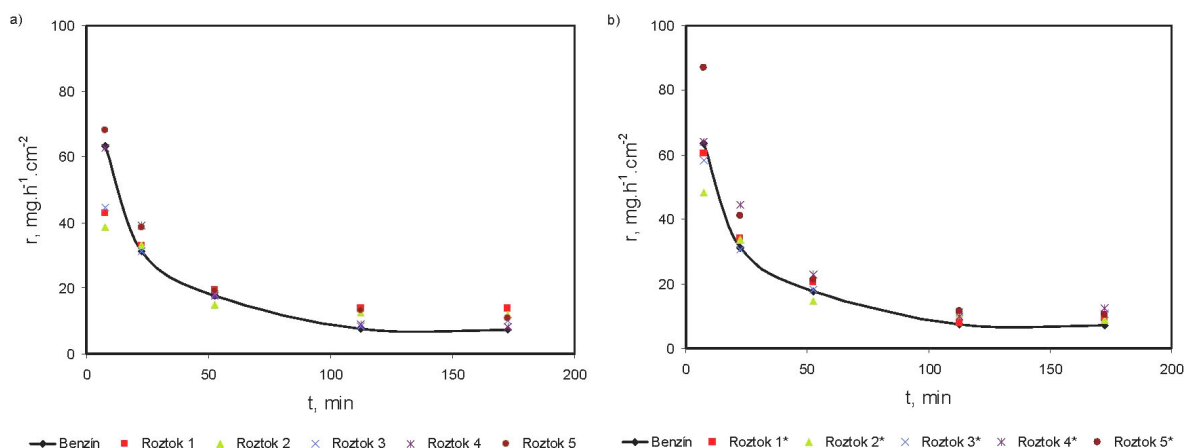
k ukladaniu ďalších vrstiev koksu a následnej eliminácii katalytického účinku vnútorného povrchu reaktora<sup>20,21</sup>. Rovnaké trendy rýchlosti koksovania sa prejavili na všetkých kovových zliatinách pri pyrolýze uhl'ovodíkov<sup>22</sup>.

Koks je komplexná zlúčenina zložená hlavne z uhlíka a vodíka. Formuje sa predovšetkým z produktov, ktorých tvorbu výraznou mierou ovplyvňuje kvalita reaktantov. Vďaka katalytickým reakciám medzi tepelne vzniknutým uhlíkom a kovovými stenami reaktora vzniká vláknitý koks obsahujúci aj kovové častice. Najväčší prírastok koksu na čistom povrchu reaktora, čomu zodpovedá najväčšia rýchlosť koksovania počas kopyrolýzy, môže závisieť teda aj od chemickej štruktúry pridávaných olejovoskov. Zistili sme, že kopyrolýzou 10 a 15 hm.% roztokov v porovnaní s primárnym ťažkým benzínom sa môže získať menšie alebo zrovnateľné množstvo koksu na čistom povrchu reaktora, čomu zodpovedajú aj počiatočné rýchlosti koksovania. Kým pre primárny ťažký benzín bola počiatočná rýchlosť koksovania 63,4 mg h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> tak pre 10 hm.% roztoky sa pohybovala od 38,7 mg h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> (roztok 2) do 68,1 mg h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> (roztok 5) a pre 15 hm.% roztoky sa pohybovala od 48,3 mg h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> (roztok 2\*) do 87,0 mg h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> (roztok 5\*). Z dosiahnutých výsledkov je zrejme, že okrem materiálu konštrukcie, predúpravy pyrolýzneho zariadenia a pracovných podmienok závisí rýchlosť koksovania aj od typu suroviny.

Porovnávaním kopyrolýzy individuálnych roztokov polyetylénov (10 a 15 hm.%) a polypropylénu sme zistili, že koksujú v nasledovnom poradí: LLDPE < HDPE < LDPE z literatúry 10 < PP z literatúry 10. Je to zrejme výsledkom vetvenia jednotlivých polymérov. Avšak prídavok olejovosku z rozkladu polypropylénu k polyetylénom (roztok 3 a roztok 3\*) jednoznačne znižuje tvorbu koksu. Je tomu tak, bez ohľadu na to, či je to 10 alebo 15% roztok. Ukazuje sa, že práve produkty z tepelného rozkladu polypropylénu majú osobitné posta-



Obr. 2. Vplyv doby experimentu ( $t$ ) na tvorbu koksu ( $m$ ) pre roztoky olejovoskov o koncentrácií a) 10 hm.%, b) 15 hm.%.



Obr. 3. Vplyv doby experimentu ( $t$ ) na rýchlosť koksovania ( $r$ ) pre roztoky olejovoskov o koncentracii a) 10 hm.%, b) 15 hm.%

venie aj pri koksovaní. Tým, že sú ľahšie a štruktúrne rozvetvené zabraňujú dehydrocyklizácii a následnej aromatizácii na prekursorsy vzniku koksu.

Kopyrolýzou roztokov sme zistili, že na čistom povrchu reaktora koksuje v nasledovnom poradí (obr. 2): roztok 2 (roztok 2\*) < roztok 3 (roztok 3\*) < roztok 1 (roztok 1\*) < roztok 4 (roztok 4\*) < roztok 5 (roztok 5\*). Je prekvapujúce, že olejovosky zložené z polyetylénov v kombinácii s polypropylénom o koncentrácii 10 a 15 % v primárnom ťažkom benzíne poskytujú surovinu, ktorá má menšiu mieru koksovania ako primárny ťažký benzín na začiatku experimentu. Je to zrejmé z kinetického priebehu (obr. 3) na začiatku experimentov. Výnimkou je 15% roztok obsahujúci aj PVC, PET a PS. Tento poznatok je veľmi dôležitý najmä pri nábehu etylénovej jednotky, kedy stabilizácia teploty môže byť kritická. Môžeme predpokladať, že čím by bol roztok z daného olejovosku koncentrovanejší, tým by daný roztok viac koksoval.

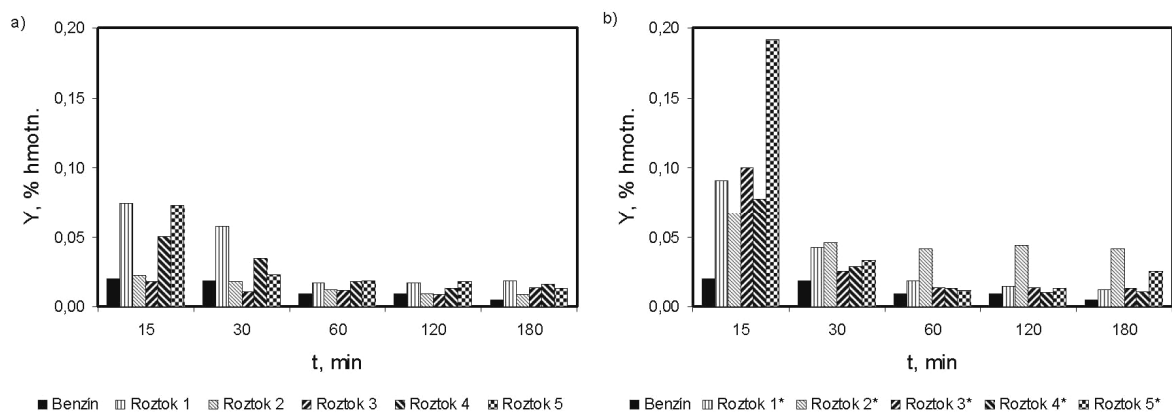
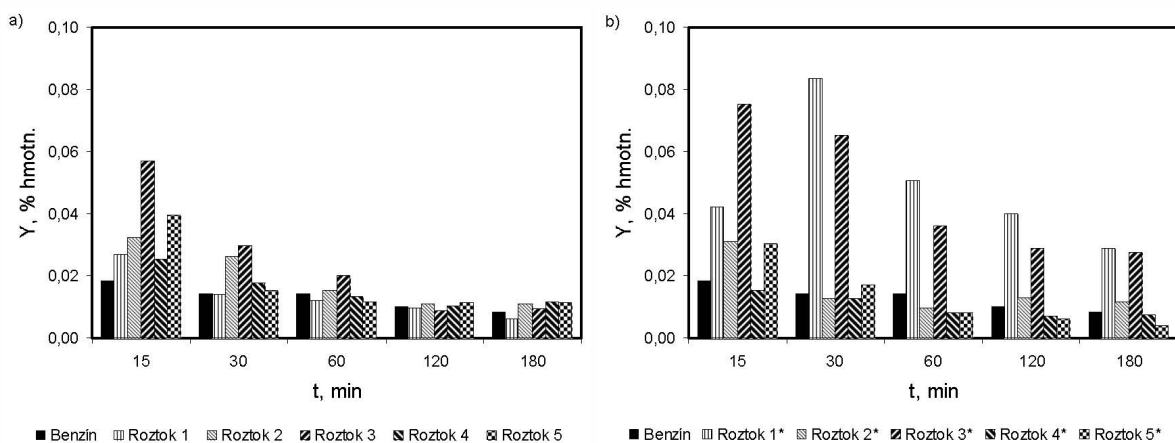
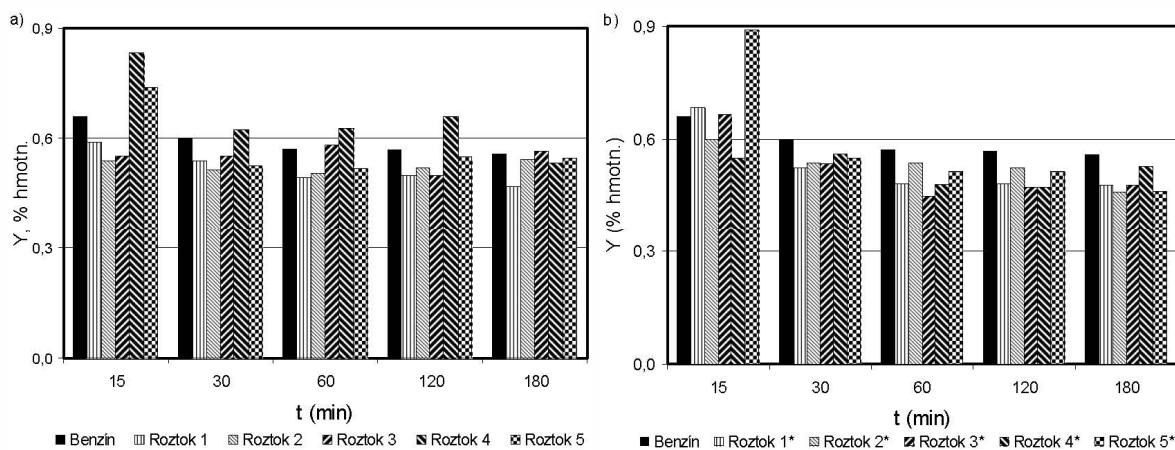
#### Pyroplýn a pyrokvapalina

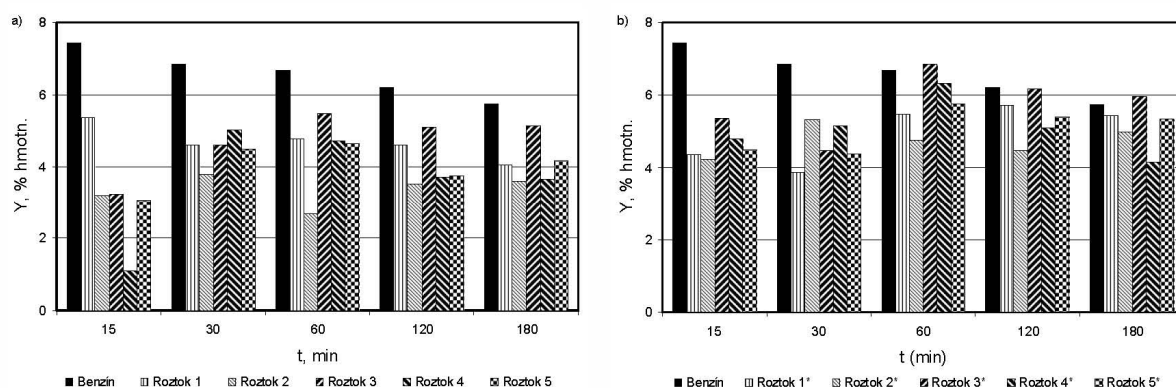
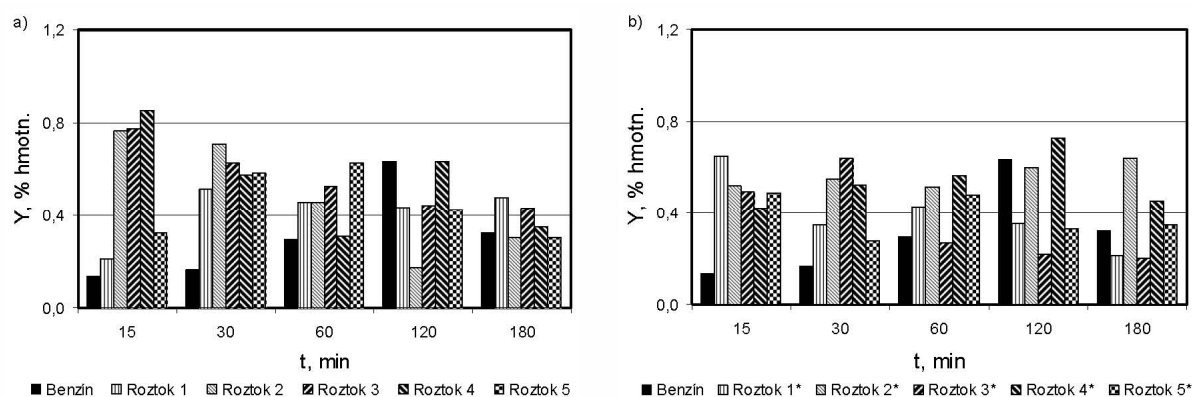
Kopyrolýzou koncentrovanejších roztokov z príslušného olejovosku vzniká menej pyroplýnu a viac pyrokvapaliny (tab. I, cit.<sup>24</sup>). Etylén, propylén, metán a 1,3-butadién sú komponenty prevládajúce v pyrolýznom plyne. Benzén, toluén, styren a naftalén sú komponenty profilujúce v pyrolýznej kvapaline. U niektorých surovín bol benzén a toluén prítomný aj v plynných pyrolýznych produktoch. Preto sa výtázky benzénu a toluénu z pyrolýznych plynov a pyrolýznych kvapalín sčítali a zaznamenali do tab. III a V (cit.<sup>24</sup>).

Pridávanie olejovoskov do benzínu ovplyvňuje tvorbu alkánov a alkénov počas kopyrolýzy v pyroplyne. Zároveň ovplyvňuje aj tvorbu arómatov v pyrokvapaline. Ich pridávanie umožňuje dosiahnutie vyšších výtazkov etylénu a propylénu v pyroplyne ako poskytuje samotný primárny

ťažký benzín (tab. II a IV, cit.<sup>24</sup>). Zatiaľ čo pri pyrolýze primárneho ťažkého benzínu sa výtázky etylénu pohybujú od 27,0 do 28,2 hm.% a propylénu od 11,0 do 11,7 hm.%, pri kopyrolýze 10 hm.% roztokov sa výtázky etylénu pohybujú od 26,4 hm.% (roztok 3) do 32,1 hm.% (roztok 4) a výtázky propylénu od 10,2 hm.% (roztok 3) do 14,1 hm.% (roztok 2). Pri kopyrolýze 15 hm.% roztokov sa pohybujú výtázky etylénu od 24,0 hm.% (roztok 3\*) do 30,3 hm.% (roztok 1\*) a výtázky propylénu od 11,1 hm.% (roztok 2\*) do 13,1 hm.% (roztok 1\*). Prídavok olejovoskov ovplyvňuje aj tvorbu metánu a 1,3-butadiénu (tab. II a IV, cit.<sup>24</sup>). Kopyrolýzou roztokov vzniká menej metánu a viac 1,3-butadiénu v porovnaní s pyrolýzou primárneho ťažkého benzínu.

S tvorbou koksu súvisí tvorba CO (obr. 4), CO<sub>2</sub> (obr. 5) a vodíka (obr. 6). To sa odráža v prvých 15minútových meraniach, kde sú výtázky vodíka (od 0,5 po 0,8 hm.%) ako aj výtázky CO a CO<sub>2</sub> najväčšie. S rastúcou dobou experimentu však výtázky oxidov uhlíka a vodíka klesajú. Zvýšená tvorba vodíka a oxidov uhlíka odráža priebeh sekundárnych dehydrogenačných resp. dehydrocyklizačných reakcií s následnou tvorbou aromatických uhl'ovodíkov vedúcich k vzniku koksu. Oxid uhoľnatý a uhl'čitý vzniká vďaka vysokej rýchlosti koksovania na vnútornom povrchu kovového reaktora, na ktorom sú prítomné zvyškové oxidy kovov, ktoré sa kyselinovou aktiváciou nerozrušili. Vlastnosti kovu sú v tomto mechanizme veľmi dôležité. Obalenie kovových častíc znižuje rýchlosť dehydrogenácie chemisorbovaných uhl'ovodíkových molekúl. V tejto fáze sa znižuje katalytická aktivita kovovej častice a znižuje sa aj tvorba uhlíka aj produkcia CO (cit.<sup>22</sup>). Charakteristické pre vznik oxidov uhlíka za podmienok kopyrolýzy podľa získaných výsledkov je, že vznikajú vo väčšom množstve v porovnaní s pyrolýzou samotného benzínu. Ich vznik nemožno vylúčiť ani rozkladom stabilizátorov prítomných v polyméroch.

Obr. 4. Vplyv doby experimentu ( $t$ ) na tvorbu oxidu uhoľnatého pre roztoky olejovoskov o koncentracii a) 10 hm.%, b) 15 hm.%Obr. 5. Vplyv doby experimentu ( $t$ ) na tvorbu oxidu uhličitého pre roztoky olejovoskov o koncentracii a) 10 hm.%, b) 15 hm.%Obr. 6. Vplyv doby experimentu ( $t$ ) na tvorbu vodíka pre roztoky olejovoskov o koncentracii a) 10 hm.%, b) 15 hm.%

Obr. 7. Vplyv doby experimentu ( $t$ ) na tvorbu toluénu pre roztoky olejovoskov o koncentracii a) 10 hm.%, b) 15 hm.%Obr. 8. Vplyv doby experimentu ( $t$ ) na tvorbu polycyklických aromatických uhľovodíkov (acenaftén, fluorén, antracén a fenantrén) pre roztoky olejovoskov o koncentracii a) 10 hm.%, b) 15 hm.%

V kvapalinách získaných počas kopyrolýzy 10 hm.% roztokov sa nachádza menšie množstvo arómátov, akými sú benzén, toluén (obr. 7a), styren a naftalén (tab. III, cit.<sup>24</sup>) v porovnaní s uvedenými arómátmi vzniknutými pyrolýzou primárneho ťažkého benzínu. Tvorba benzénu, toluénu (obr. 7b), styrenu a naftalénu počas kopyrolýzy 15 hm.% roztokov (tab. V, cit.<sup>24</sup>) je zrovnateľná, prípadne o niečo vyššia v niektorých prípadoch v porovnaní s tvorbou sledovaných arómátov vzniknutých pyrolýzou primárneho ťažkého benzínu. Tvorba oxidov uhlíka je väčšia za podmienok kopyrolýzy.

Naproti tomu Kopinke a spol. zistili<sup>2</sup>, že rýchlosť ukladania koksu mechanizmom fyzikálnej kondenzácie súvisí s rýchlosťou tvorby polycyklických aromatických uhľovodíkov v pyrolýznom plyne. V našej práci sú však síce sumárne výťažky polycyklických aromatických uhľovodíkov, akými sú acenaftén, fluorén, antracén a fenantrén (obr. 8) vyššie v porovnaní s primárnym ťažkým benzénom, ale aj napriek tomu 10 hm.% roztoky kokujú menej.

V literatúre sa všeobecne tvrdí, že polycyklické aromatické uhľovodíky predstavujú významnú skupinu prekurzorov koksu. Štruktúra aromatického kruhu je blízka štruktúre koksu. Navyše rozvetvené arómáty sú veľmi reaktívne zložky, ktoré najmä pri vysokých teplotách vstupujú do sekundárnych kondenzačných reakcií v pyrolýznych rúrkach<sup>23</sup>.

## Zhrnutie

Olejovosky vzniknuté tepelným krakovaním polymérov (individuálne, zmesné polyméry, polyméry simulujúce zloženie plastového odpadu) v 10 a 15% kombinácii s primárnym ťažkým benzénom sú vhodnou surovinou pre pyrolýzne jednotky z hľadiska koksovania pri 820 °C.

V práci sa za tvrdých podmienok kopyrolýzy okrem množstva vznikajúceho koksu sledovalo aj zloženie a množstvo pyroplýnu a pyrokvapaliny. Primárny ťažký benzín plnil úlohu „štandardu“, ku ktorému sa vzniknuté

množstvo koksu po jednotlivých sadách experimentov porovnávalo.

Trend i vzhľad kinetických kriviek vzniknutého koksu od času pyrolýzy bol pre všetky suroviny rovnaký. Kinetika koksovania potvrdila, že najväčšia rýchlosť koksovania je na začiatku experimentu. To je zapríčinené katalytickým mechanizmom tvorby koksu. Katalytický mechanizmus taktiež zapríčiňuje v počiatkových fázach pyrolýzy minimálnu závislosť koksovania od použitej suroviny. Odlišnosti v množstve vzniknutého koksu pri jednotlivých surovinách sa prejavili až po postupujúcom čase kopyrolýzy. Tvorba oxidov uhlíka je väčšia za podmienok kopyrolýzy.

Získané výsledky potvrdzujú možnosť pyrolýzneho (termického) spôsobu recyklácie plastov na etylénovej jednotke, pretože množstvo vzniknutého koksu pri pyrolýze primárneho ťažkého benzínu sa výrazne nelíši od množstva koksu pri kopyrolýze olejovoskov z termického rozkladu polymérov v množstve 10 a 15 hm.% s primárnym ťažkým benzínom.

#### Zoznam skratiek

LLDPE	lineárny nízko hustotný polyetylén
LDPE	nízko hustotný polyetylén
HDPE	vysokohustotný polyetylén
PP	polypropylén
PS	polystyrén
PVC	polyvinylchlorid
PET	polyetyléntereftalát
FID	plameňovo-ionizačný detektor
TCD	tepelne-vodivostný detektor

*Chceli by sme poďakovať VEGA, Vedeckej grantovej agentúre pre Slovenskú republiku za finančnú podporu vďaka výskumnému projektu č. 1/0012/09.*

#### LITERATÚRA

- Manafzadeh H., Sadrameli S. M., Towfighi J.: Appl. Therm. Eng. 23, 1347 (2003).
- Kopinke F.-D., Bach G., Zimmermann G.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 27, 45 (1993).
- Cai H., Krzywicki A., Oballa M. C.: Chem. Eng. Process. 41, 199 (2002).
- Shubo F., Liming S., Qiangkun L.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 65, 301 (2002).
- Ali M. F., Siddiqui M. N.: J. Mater. Cycles Waste Manag. 6, 27 (2004).
- Ucar S., Karagöz S., Karayldirim T., Yanik J.: Polym. Degrad. Stab. 75, 161 (2002).
- Ali M. F., Siddiqui M. N.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 74, 282 (2005).
- Marcilla A., del Remedio Hernández M., García Á. N.: Appl. Catal., A 341, 181 (2008).
- Ouyang Z., Guo Z., Duan N., Qiao Qi.: Energy Convers. Manag. 48, 2439 (2007).
- Williams P. T., Williams E.: Energy Fuels 13, 188 (1999).

- Kastner H., Kaminsky W.: Hydrocarbon Process. 74, 109 (1995).
- Tiikma L., Tamvelius H., Luik L.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 79, 191 (2007).
- Heynderickx G. J., Schools E. M., Marin G. B.: Chem. Eng. Sci. 61, 1779 (2006).
- Mlynková B., Hájeková E., Bajus M.: Fuel Process. Technol. 89, 1047 (2008).
- Hájeková E., Bajus M.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 74, 270 (2005).
- Bajus M., Veselý V., Leclercq P.A., Rijks J.A.: Ind. Eng. Chem. Res. Dev. 18, 30 (1979).
- Bajus M., Baxa J., Leclercq P. A., Rijks J. A.: Ind. Eng. Chem. Res. Dev. 22, 335 (1983).
- Depeyre D., Flicoteaux C., Blouri B.: Ind. Eng. Chem. Eng. Proc. Des. Dev. 24, 920 (1985).
- Towfighi J., Sadrameli M., Niaei A.: J. Chem. Eng. Jpn. 35, 923 (2002).
- Albright L.F., McConnell C.F., Welther K.: ACS Symp. Ser. 183, 205 (1979).
- Baker R. T. K., Yates D. J. C., Dumesic J. A.: ACS Symp. Ser. 202, 1 (1982).
- Francoise M., Reyniers M.S.G., Froment G.F.: Ind. Eng. Chem. Res. 34, 773 (1995).
- Babash S. E., Mukhina T. N.: J. Petroleum Technol. 3, 113 (1999).
- Mlynková B., Hájeková E., Bajus M.: www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010\_10\_926-933.pdf

**B. Mlynková, E. Hájeková, and M. Bajus** (*Institute of Organic Chemistry, Catalysis and Petrochemistry, Department of Petroleum Technology and Petrochemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **Coke Formation in Copyrolysis of Oils or Waxes of Individual and Mixed Polymers in Naphtha**

Individual polymers (HDPE, LLDPE) as well as mixed polymers (HDPE/LDPE/PP, HDPE/LDPE/LLDPE/PP, LLDPE/LDPE/PP/HDPE/PVC/PET/PS) were thermally degraded under nitrogen in a batch reactor at 450 °C to produce oils/waxes. The obtained materials were dissolved in heavy naphtha to 10 and 15 wt.% solutions. The solutions were copyrolysed in a U-shaped stainless-steel flow reactor at 820 °C, in the absence of steam. The heavy naphtha was pyrolysed under the same reaction conditions. The influence of the reaction time on coke formation was investigated. The amount of coke obtained from copyrolysis of the solutions was compared with that from pyrolysis of heavy naphtha. A 10 % addition of the oils/waxes to heavy naphtha causes a decrease in coke formation whereas a 15 % addition leads to a slight increase in coke formation.



Tabuľka I  
Výťažky plynných, kvapalných a tuhých produktov (koksů) získaných kopyrolýzou roztoků olejovoskov  
pri teplote 820 °C

Doba experimentu	Benzín			Roztok 1			Roztok 2			Roztok 3			Roztok 4			Roztok 5														
	15	30	60	120	180	15	30	60	120	180	15	30	60	120	180	15	30	60	120	180										
<b>Surovina</b>																														
Zdržná doba, s	0,16	0,15	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,15	0,16	0,16	0,16	0,14	0,13	0,14	0,14	0,15	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14					
Výťažok pyroplynu, hm. %	67,6	68,6	67,1	67,7	68,0	72,3	71,7	73,5	74,1	71,9	72,1	75,6	78,3	80,0	78,1	73,9	71,4	66,5	68,3	69,0	74,7	72,5	71,2	75,7	75,6	77,5	70,7	72,5	78,3	71,9
Prirastok koksů, g	0,27	0,13	0,15	0,13	0,12	0,17	0,13	0,15	0,21	0,20	0,16	0,13	0,13	0,20	0,20	0,17	0,13	0,15	0,14	0,17	0,25	0,14	0,14	0,14	0,13	0,25	0,14	0,14	0,19	0,16
Výťažok koksů, hm. %	5,2	2,5	1,5	0,6	0,6	3,4	2,6	1,5	1,1	1,0	3,2	2,6	1,3	1,0	1,0	3,4	2,6	1,5	0,7	0,9	5,1	2,8	1,4	0,7	0,7	5,0	2,8	1,4	1,0	0,8
Celkové množstvo koksů, g	0,27	0,40	0,55	0,68	0,80	0,17	0,30	0,45	0,66	0,86	0,16	0,29	0,42	0,62	0,82	0,17	0,30	0,45	0,59	0,76	0,25	0,39	0,53	0,67	0,80	0,25	0,39	0,53	0,72	0,88
Rýchlosť koksovania, mg h <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup>	63,4	31,1	17,6	7,6	7,3	42,8	32,9	19,7	13,8	13,8	38,7	33,1	15,1	12,6	12,1	44,6	31,2	18,3	8,4	10,0	62,8	39,1	17,7	8,9	8,1	68,1	38,6	19,2	13,4	10,8
Výťažok pyrokvapaliny, hm. %	27,2	28,9	31,4	31,7	31,4	24,3	25,7	25,0	24,8	27,1	24,7	21,8	20,4	19,0	20,9	22,7	26,0	32,0	31,0	30,1	20,2	24,7	27,4	23,6	23,7	17,5	26,5	26,1	20,7	27,3
<b>Surovina</b>																														
<b>Benzín</b>																														
Zdržná doba, s	0,16	0,15	0,16	0,16	0,15	0,16	0,17	0,18	0,17	0,17	0,16	0,18	0,17	0,17	0,18	0,16	0,17	0,19	0,17	0,17	0,18	0,16	0,17	0,17	0,16	0,13	0,15	0,14	0,14	0,15
Výťažok pyroplynu, hm. %	67,6	68,6	67,1	67,7	68,0	70,6	75,8	70,3	71,6	73,3	72,9	67,8	72,7	74,2	69,3	69,9	67,4	62,9	67,8	69,0	68,1	66,4	66,1	69,7	75,4	69,4	74,3	70,4	73,0	69,0
Prirastok koksů, g	0,27	0,13	0,15	0,13	0,12	0,26	0,15	0,18	0,14	0,16	0,21	0,15	0,13	0,19	0,16	0,25	0,13	0,16	0,19	0,18	0,29	0,18	0,19	0,17	0,21	0,31	0,16	0,16	0,17	0,16
Výťažok koksů, hm. %	5,2	2,5	1,5	0,6	0,6	5,3	3,0	1,8	0,7	0,8	4,2	3,0	1,3	1,0	0,8	5,0	2,6	1,6	0,9	0,9	5,8	3,6	1,9	0,9	1,1	6,2	3,2	1,6	0,9	0,8
Celkové množstvo koksů, g	0,27	0,40	0,55	0,68	0,80	0,26	0,41	0,59	0,73	0,89	0,21	0,36	0,49	0,68	0,84	0,25	0,38	0,54	0,73	0,91	0,29	0,47	0,66	0,83	1,04	0,31	0,47	0,63	0,80	0,96
Rýchlosť koksovania, mg h <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup>	63,4	31,1	17,6	7,6	7,3	60,4	34,2	20,5	8,1	9,4	48,3	33,7	14,7	10,7	8,8	58,4	30,6	18,3	11,3	10,7	64,1	44,4	23,0	10,1	12,4	87,0	41,1	21,3	11,5	10,6
Výťažok pyrokvapaliny, hm. %	27,2	28,9	31,4	31,7	31,4	24,3	21,2	27,9	27,7	25,9	22,9	29,2	26,0	24,8	29,9	25,1	30,0	35,5	31,3	30,1	26,1	30,0	32,0	29,4	23,5	24,4	22,5	28,0	26,1	30,2

Roztok 1 – 10 % hm. HDPE v benzíne, roztok 2 – 10 % hm. LLDPE v benzíne, roztok 3 – 10 % hm. HDPE/LDPE/PP v benzíne, roztok 4 – 10 % hm. HDPE/LDPE/LLDPE/PP v benzíne, roztok 5 – 10 % hm. LDPE/LLDPE/PP/HDPE/PVC/PET/PS v benzíne, roztok 1\* – 10 % hm. HDPE v benzíne, roztok 2\* – 10 % hm. LLDPE v benzíne, roztok 3\* – 10 % hm. HDPE/LDPE/PP v benzíne, roztok 4\* – 10 % hm. HDPE/LDPE/LLDPE/PP v benzíne, roztok 5\* – 10 % hm. LDPE/LLDPE/PP/HDPE/PVC/PET/PS v benzíne

Tabuľka II  
Výťažky zložiek v pyroplyne získaných kopyrolýzou roztokov olejooskov (10 hm.%) pri teplote 820 °C

Surovina <sup>a</sup>	Benzín			Roztok 1			Roztok 2			Roztok 3			Roztok 4			Roztok 5			
	15	60	180	15	60	180	15	60	180	15	60	180	15	60	180	15	60	180	
Doba experimentu (min)																			
Zloženie pyroplynu	Y (% hmotn.)																		
Vodík	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,8	0,6	0,5	0,7	0,5	0,5	
Metán	16,9	16,9	17,6	16,7	16,2	15,8	16,4	15,7	17,1	15,8	17,3	17,9	18,6	18,7	18,1	18,1	16,8	16,7	
Etán	4,3	4,2	4,3	4,4	4,4	4,3	4,4	4,6	4,6	4,4	4,1	4,4	4,7	4,6	4,8	4,9	4,4	4,4	
Etylén	27,0	27,2	28,1	27,6	27,8	27,3	27,8	28,3	29,7	27,9	26,5	28,6	29,3	29,9	30,6	29,4	27,7	27,5	
Propán	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4	
Propén	11,7	11,1	10,9	12,2	12,4	11,6	12,5	14,1	13,4	13,9	10,2	11,0	11,9	11,5	11,2	13,5	12,1	12,0	
Metylpropán <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	
Bután <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,1	0,1	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	
Propadién	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	
Acetylén	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,4	
<i>trans</i> -2-Butén	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	
1-Butén	0,4	0,4	0,4	0,5	0,6	0,5	0,6	1,6	0,7	0,9	0,4	0,4	0,6	0,4	0,5	0,6	0,5	0,5	
Metylpropén	1,3	1,2	1,2	1,4	1,4	1,2	1,4	1,7	1,5	1,8	1,2	1,2	1,1	1,1	1,6	1,7	1,5	1,5	
<i>cis</i> -2-Butén	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2	
Suma C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> neidentifikované <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,8	1,0	0,2	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	
1,3-Butadién	3,0	3,0	2,7	3,6	3,9	3,7	3,5	4,1	4,2	4,1	2,9	2,8	2,1	2,4	4,2	3,8	3,7	3,6	
3-Metyl-1-butén	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	
<i>trans</i> -2-Pentén <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	0,1	0,1	0,1	tr.	0,1	0,1	0,1	tr.	tr.	tr.	tr.	0,1	0,1	0,1	0,1	
1,3-Pentadién <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,1	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	
2-Metyl-2-butén <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,1	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,1	tr.	tr.	
1-Pentén	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,2	0,1	0,1	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	
2-Metyl-1-butén <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,1	0,2	0,1	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,1	0,1	tr.	
Suma C <sub>5</sub> neidentifikované <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	0,1	0,1	0,1	0,7	1,8	0,3	0,1	0,1	tr.	tr.	tr.	0,1	0,1	0,1	0,1	
Izoprén	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	
Suma C <sub>6</sub> neidentifikované	0,4	0,5	0,4	1,4	1,9	1,8	0,8	1,3	1,8	1,2	0,9	0,4	0,0	0,1	0,4	1,3	1,5	1,5	

2

<sup>a</sup> Roztok 1 – 10 hm.% HDPE v benzíne, roztok 2 – 10 hm.% LLDPE v benzíne, roztok 3 – 10 hm.% HDPE/LDPE/PP v benzíne, roztok 4 – 10 hm.% HDPE/LDPE/LDPE/PP v benzíne, roztok 5 – 10 hm.% LDPE/LDPE/PP/HDPE/PVC/PET/PS v benzíne, <sup>b</sup> tr. – stopové množstvá

Tabuľka III  
Výťažky zložiek v pyrokvapaline získaných kopyrolýzou roztokov olejovoskov (10 hm.%) pri teplote 820 °C

Surovina <sup>a</sup>	Benzín			Roztok 1			Roztok 2			Roztok 3			Roztok 4			Roztok 5			
	15	60	180	15	60	180	15	60	180	15	60	180	15	60	180	15	60	180	
Doba experimentu (min)																			
Zloženie pyrokvapaliny	Y (hm.%)																		
Benzén	7,6	7,5	6,9	5,8	7,4	7,2	2,1	4,4	6,8	3,0	6,7	6,9	4,2	5,6	5,8	3,9	6,5	6,1	
<i>n</i> -Heptán <sup>b</sup>	-	-	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,2	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	
Metylcyklohexán <sup>b</sup>	-	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,2	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	
Toluén	7,4	6,7	5,7	5,4	4,8	4,1	3,2	2,7	3,6	3,2	5,5	5,1	1,1	4,7	3,6	3,1	4,6	4,2	
<i>n</i> -Oktán <sup>b</sup>	-	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,2	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	
Etylbenzén	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	
<i>p</i> + <i>m</i> -Xylén	1,5	1,6	1,4	1,4	1,2	1,1	1,2	0,9	0,9	1,1	1,5	1,4	0,9	1,2	0,9	1,0	1,2	1,1	
Styrény	3,0	3,4	3,0	2,8	2,4	2,1	2,3	1,3	1,8	2,1	3,1	2,9	1,8	2,3	1,9	1,8	2,5	2,3	
<i>o</i> -Xylén	0,6	0,9	0,8	0,7	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,7	0,7	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6	0,5	
<i>n</i> -Nonán <sup>b</sup>	-	-	-	tr.	tr.	tr.	tr.	0,3	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	-	tr.	
Etyltoluény <sup>b</sup>	tr.	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
Metylstyrény	1,1	1,8	0,6	1,4	1,3	1,2	1,5	0,9	1,0	1,3	1,8	1,6	0,7	1,3	0,4	1,0	1,4	1,2	
<i>n</i> -Dekán <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	tr.	0,2	tr.	tr.	tr.	-	tr.	tr.	-	tr.	-	tr.	
Trimetylbenzén	0,9	1,4	1,3	1,2	1,0	2,0	1,2	0,7	0,8	1,2	1,6	1,4	1,4	1,1	0,9	0,8	1,2	1,2	
Metyllindény	0,3	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,8	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,4	0,4	0,5	0,7	0,6	
Naftalén	3,0	3,1	2,8	2,6	2,4	2,0	2,5	1,2	1,6	2,8	3,3	3,1	4,2	2,2	1,9	1,6	2,7	2,6	
Metylnaftalény	0,7	1,1	1,0	1,0	0,9	0,5	1,4	0,5	0,7	1,4	1,3	1,2	2,1	1,0	0,8	0,8	1,2	1,0	
Acenaftén	-	-	tr.	tr.	tr.	0,1	0,1	0,2	tr.	tr.	0,1	tr.	tr.	0,1	0,1	tr.	tr.	0,1	
Fluorén	tr.	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	
Antracén	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	0,2	0,4	tr.	0,1	0,1	0,2	0,1	
Fenantirén <sup>b</sup>	-	0,1	tr.	tr.	0,1	tr.	0,1	tr.	tr.	0,1	0,1	0,1	0,1	tr.	0,1	tr.	0,1	tr.	
Neidentifikované v kvapaline	0,7	2,7	6,8	2,1	3,5	7,7	6,8	5,3	3,4	4,8	5,5	4,4	5,1	6,0	7,2	3,0	3,7	7,2	

<sup>a</sup> Roztok 1 – 10 hm.% HDPE v benzíne, roztok 2 – 10 hm.% LLDPE v benzíne, roztok 3 – 10 hm.% HDPE/LDPE/PP v benzíne, roztok 4 – 10 hm.% HDPE/LDPE/LDPE/PP v benzíne, roztok 5 – 10 hm.% LDPE/LLDPE/PP/HDPE/PVC/PET/PS v benzíne, <sup>b</sup> tr. – stopové množstvá

Tabuľka IV  
Výťažky zložiek v pyroplyne získaných kopyrolýzou roztokov olejovoskov (15 hm.%) pri teplote 820 °C

Surovina <sup>a</sup>	Benzín			Roztok 1*			Roztok 2*			Roztok 3*			Roztok 4*			Roztok 5*			
	15	60	180	15	60	180	15	60	180	15	60	180	15	60	180	15	60	180	
Doba experimentu (min)																			
Zloženie pyroplynu	Y (hm.%)																		
Vodík	0,7	0,6	0,6	0,7	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,7	0,4	0,5	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5
Metán	16,9	16,9	17,6	16,8	15,6	15,6	16,9	16,4	15,9	16,3	13,7	14,9	16,0	14,6	16,5	16,0	14,6	16,5	16,1
Etán	4,3	4,2	4,3	4,5	4,3	4,4	4,5	4,3	4,3	4,4	3,8	4,1	4,3	4,0	4,5	4,3	4,0	4,5	4,2
Etylén	27,0	27,2	28,1	28,2	27,8	28,3	28,8	28,5	27,7	27,3	24,0	26,2	26,9	25,3	28,8	26,9	25,3	28,8	27,2
Propán	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Propén	11,7	11,1	10,9	11,9	12,0	12,7	12,0	11,6	11,0	12,2	11,1	11,9	11,5	11,4	12,6	11,5	11,4	12,6	11,2
Metylpropán <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
Bután <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
Propadién	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1
Acetylén	0,4	0,4	0,4	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4
<i>trans</i> -2-Butén	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
1-Butén	0,4	0,4	0,4	0,5	0,7	0,7	0,5	0,4	0,4	0,5	0,7	0,6	0,5	0,7	0,6	0,5	0,7	0,6	0,4
Metylpropén	1,3	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,2	1,2	1,1	1,5	1,4	1,5	1,3	1,4	1,5	1,3	1,4	1,5	1,3
<i>cis</i> -2-Butén	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Suma C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,1	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
neidentifikované <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
1,3-Butadién	3,0	3,0	2,7	3,2	3,7	4,1	3,6	3,7	3,4	3,3	3,4	3,7	3,2	3,4	3,9	3,2	3,4	3,9	3,4
3-Metyl-1-butén	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
<i>trans</i> -2-Pentén <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
1,3-Pentadién <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
2-Metyl-2-butén <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
1-Pentén <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
2-Metyl-1-butén <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
Suma C <sub>5</sub> neidentifikované <sup>b</sup>	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
Izoprén	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Suma C <sub>6</sub> neidentifikované	0,4	0,5	0,4	0,9	1,3	1,7	1,3	1,6	1,4	0,9	1,3	1,6	1,0	1,3	1,9	1,0	1,3	1,9	1,5

<sup>a</sup> Roztok 1\* – 15 hm.% HDPE v benzíne, roztok 2\* – 15 hm.% LLDPE v benzíne, roztok 3\* – 15 hm.% HDPE/LLDPE/PP v benzíne, roztok 4\* – 15 hm.% HDPE/LLDPE/PP v benzíne, roztok 5\* – 15 hm.% LDPE/LLDPE/PP/HDPE/PVC/PET/PS v benzíne, <sup>b</sup> tr. – stopové množstvá

Tabuľka V  
Výťažky zložiek v pyrokvapaline získaných kopyrolýzou roztokov olejovoskov (15 hm.%) pri teplote 820 °C

Surovina <sup>a</sup> Doba experimentu (min)	Benzín			Roztok 1*			Roztok 2*			Roztok 3*			Roztok 4*			Roztok 5*		
	15	60	180	15	60	180	15	60	180	15	60	180	15	60	180	15	60	180
Zloženie pyrokvapaliny	Y (hm.%)																	
Benzén	7,6	7,5	6,9	3,9	7,1	8,0	5,1	7,5	8,1	5,4	8,4	8,3	5,0	8,0	6,6	4,6	7,9	9,0
<i>n</i> -Heptán <sup>b</sup>	-	-	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,1	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
Metylcyklohexán <sup>b</sup>	-	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,1	0,1	0,1	0,1	tr.	tr.	tr.	tr.
Toluén	7,4	6,7	5,7	4,3	5,5	5,4	4,2	4,8	5,0	5,3	6,9	6,0	4,8	6,3	4,1	4,5	5,8	5,3
<i>n</i> -Oktán <sup>b</sup>	-	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,1	tr.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr.	tr.	tr.
Etylbenzén	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,3
<i>p</i> + <i>m</i> -Xylén	1,5	1,6	1,4	1,4	1,5	1,3	1,4	1,3	1,3	1,5	2,0	1,7	1,5	1,7	1,2	1,4	1,4	1,4
Styrény	3,0	3,4	3,0	2,4	2,7	2,5	2,4	2,6	2,5	2,4	3,2	2,9	2,5	2,9	2,0	2,4	2,8	2,8
<i>o</i> -Xylén	0,6	0,9	0,8	0,7	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,7	0,9	0,8	0,7	0,8	0,5	0,7	0,7	0,7
<i>n</i> -Nonán <sup>b</sup>	-	-	-	tr.	tr.	tr.	tr.	-	-	-	-	tr.	0,1	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
Etyltoluén <sup>b</sup>	tr.	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Metylstyrény	1,1	1,8	0,6	1,4	1,5	1,3	1,4	1,4	1,4	1,3	2,0	1,7	1,6	1,7	1,2	1,4	1,5	1,6
<i>n</i> -Dekán <sup>b</sup>	-	-	-	tr.	tr.	-	tr.	-	tr.	-	tr.	tr.	0,1	0,1	tr.	tr.	-	tr.
Trimetylbenzén	0,9	1,4	1,3	1,1	1,2	1,0	1,1	1,2	1,2	1,0	1,5	1,2	1,2	1,4	1,0	0,9	1,3	1,1
Metyllindény	0,3	0,5	0,5	0,6	0,7	0,6	0,6	0,7	0,8	0,6	0,9	0,7	0,7	0,8	0,6	0,6	0,6	0,7
Naftalén	3,0	3,1	2,8	2,5	2,6	2,4	2,4	2,5	2,9	2,3	2,9	2,3	2,5	2,6	2,2	2,2	2,9	2,8
Metylnaftalény	0,7	1,1	1,0	1,1	1,0	0,9	1,0	1,0	1,3	1,1	1,3	0,9	1,1	1,2	1,1	1,0	1,1	1,1
Acenaftén <sup>b</sup>	-	-	tr.	0,1	-	-	tr.	tr.	-	-	-	tr.	-	-	-	tr.	0,1	0,1
Fluorén <sup>b</sup>	tr.	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Antracén	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1
Fenantrén	-	0,1	tr.	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr.
Neidentifikované v kvapaline	0,7	2,7	6,8	3,8	3,0	2,4	2,8	3,5	5,0	2,9	5,0	4,0	3,8	4,1	3,8	4,4	2,6	3,6

<sup>a</sup> Roztok 1\* – 15 hm.% HDPE v benzíne, roztok 2\* – 15 hm.% LLDPE v benzíne, roztok 3\* – 15 hm.% HDPE/LDPE/PP v benzíne, roztok 4\* – 15 hm.% HDPE/LDPE/LLDPE/PP v benzíne, roztok 5\* – 15 hm.% LDPE/LLDPE/PP/HDPE/PVC/PET/PS v benzíne, <sup>b</sup> tr. – stopové množstvá